

Steuerung der Ligninfunktionalität durch gezielte Prozessoptimierung



**BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL**

von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

der Bergischen Universität Wuppertal

genehmigte Dissertation zur Erlangung des Grades

– Doktor der Naturwissenschaften –

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Jonas Bergrath, M.Sc.

geboren in Köln

2026

Zusammenfassung

Die Lignin-Wertschöpfung in Bioraffinerien erfordert die rationale Steuerung von Lignineigenschaften basierend auf Prozessparametern. Diese Arbeit untersucht systematisch die Korrelation zwischen Organosolv-Prozessparametern und den resultierenden Lignineigenschaften fünf verschiedener Biomassen mittels statistischer Versuchsplanung (DoE). Im Gegensatz zur Delignifizierung, die stark substratabhängig und schwer prognostizierbar ist, zeigen das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) und der Gesamtphenolgehalt (TPC) außergewöhnliche Modellzuverlässigkeiten. Die Ethanolkonzentration ist der primäre Treiber für M_w : hohe Ethanolgehalte konservieren hochmolekulare Strukturen, während niedrige Gehalte zu fragmentierten Ligninen führen. TPC folgt einem inversen Muster und wird durch die Kombination von Temperatur und Ethanolkonzentration optimiert, mit maximalen Phenolgehalten bei hohen Temperaturen und moderaten Ethanolkonzentrationen. Ein universaler M_w -TPC-Trade-off macht die simultane Maximierung unmöglich. Die entwickelten Response-Surface-Modelle für M_w und TPC ermöglichen erstmals eine rationale, substrat-adaptive Prozessoptimierung und eröffnen gezielt steuerbare Lignin-Valorisierungspfade für z.B. Additive in Polymerformulierungen oder antioxidative Anwendungen.

Abstract

The valorization of lignin in biorefineries requires rational control of its properties based on the parameters of the process. This study uses statistical experimental design (DoE) to systematically investigate the correlation between organosolv process parameters and the resulting properties of lignin from five different types of biomasses. Unlike delignification, which is highly substrate-dependent and difficult to predict, the reliability of the models for molecular weight (M_w) and total phenolic content (TPC) is exceptional. Ethanol concentration primarily drives M_w : high ethanol contents preserve high-molecular structures, whereas low contents result in fragmented lignins. TPC follows an inverse pattern and is optimized by combining temperature and ethanol concentration, achieving maximum phenolic content at high temperatures and moderate ethanol concentrations. However, a universal M_w –TPC trade-off makes simultaneous maximization impossible. The response surface models developed for M_w and TPC allow for the first time the rational, substrate-adaptive optimization of the process and open controllable pathways for the valorization of lignin for use in high-performance polymers and bioactive antioxidant applications.

Abkürzungsverzeichnis

A, B, C	Lignin-Kopplungsmotive (β -O-4', Phenylcumarane, Resinole)
AIL	Acid-insoluble Lignin (säureunlösliches Lignin)
ANOVA	Analysis of Variance (Varianzanalyse)
ASL	Acid-soluble Lignin (säurelösliches Lignin)
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
BSTFA	<i>N,O</i> -Bis(trimethylsilyl)trifluoressigsäureamid
β -O-4'	Beta-Aryl-Ether-Bindung
CCD	Central Composite Design (zentral zusammengesetztes Design)
DoE	Design of Experiments (Versuchsplanung)
E	Ethanolkonzentration (v%)
E_a	Aktivierungsenergie
Fa	Ferulat
FF	Fest:Flüssig-Verhältnis
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GPC	Gelpermeationschromatographie
G, H, S	Guajacyl, Hydroxyphenyl, Syringyl (Monolignol-Einheiten)
HSQC NMR	Heteronuclear Single-Quantum Coherence NMR (Spektroskopie)
I	Zimtalkohol-Endgruppe
LCF	lignocellulose Biomasse
MI	Miscanthus
M_n	Zahlenmittleres Molekulargewicht
MS	Massenspektrometrie
M_w	Gewichtsmittleres Molekulargewicht

NREL	National Renewable Energy Laboratory
OFAT	One-Factor-at-a-Time (Analyse)
pCa	<i>p</i> -Cumarat
PDI	Polydispersitätsindex (M_w/M_n)
RSD	Relative Standardabweichung
RS	Rebschnitt
RSM	Response-Flächen-Analyse
SC	Schilfrohr
T	Temperatur (°C)
TPC	Gesamtphenolgehalt (Total Phenolic Content, mmol/g)
TR	Traubentrester
TS	Tomatenstängel
w%	Gewichtsprozent
v%	Volumenprozent
Z	Reaktionszeit / Prozesszeit (min)

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	iii
Abstract	iv
Abkürzungsverzeichnis	v
1 Einleitung	1
2 Stand der Forschung	3
2.1 Biomasseressourcen und der Organosolv-Prozess als Schlüsseltechnologie	3
2.2 Chemie des Lignins - Delignifizierung im Organosolv-Prozess	6
2.3 Forschungslücken und Zielsetzung dieser Arbeit	12
3 Ergebnisse und Diskussion	17
3.1 Biomassecharakterisierung	17
3.2 Charakterisierung der Biomasse-Extraktstoffe	21
3.3 Prozessoptimierung - Einfluss der eingesetzten Biomasse	26
3.3.1 Effekt der Partikelgröße der eingesetzten Biomasse	28
3.3.2 Zwei-Faktor-Design: Partikelgröße + Fest:Flüssig-Verhältnis	37
3.4 Einfluss der Organosolv-Prozessparameter - Parameterspezifische Analyse	41
3.4.1 Effekt der Ethanolkonzentration (Einzelfaktor)	41
3.4.2 Effekt der Aufschlusstemperatur (Einzelfaktor)	43
3.4.3 Zwei-Faktor-Design: Ethanolkonzentration x Temperatur	44
3.4.4 Drei-Faktor-Design: Ethanolkonzentration x Temperatur x Zeit	48
3.4.5 Effekt des Katalysators (Einzelfaktor: Säure vs. Base)	61
3.5 Valorisierung von Organosolv-Ligninen: Chancen und Limitationen	64
4 Zusammenfassung und Ausblick	70
5 Experimenteller Teil	73
5.1 Vorbereitung und Charakterisierung der Biomassen	73
5.1.1 Biomasse, Vorbehandlung und Fraktionierung	73
5.1.2 Strukturelle Zusammensetzung der Biomassen	74
5.1.3 Zweistufige Soxhlet-Extraktion	75
5.1.4 Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) der Extraktstoffe	75

5.2	Lignin-Isolation.....	76
5.2.1	Organosolv-Prozess.....	76
5.2.2	Experimentelle Codierung und Probenbenennung.....	77
5.3	Analytische Methoden zur Charakterisierung der Lignine.....	77
5.3.1	Folin-Ciocalteu-Assay (Gesamtphenolgehalt).....	77
5.3.2	Gelpermeationschromatographie (GPC/SEC).....	78
5.3.3	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR).....	79
5.3.4	Methoxy-/Ethoxygehalt mittels Headspace-GC/MS.....	79
5.3.5	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR).....	80
5.4	Versuchsplanung und statistische Auswertung.....	81
6	Literaturverzeichnis.....	83
7	Anhang.....	95
7.1	Abbildungsverzeichnis.....	95
7.2	Tabellenverzeichnis.....	96
7.3	Weitere Anhänge.....	97
	Danksagung.....	120
	Eidesstattliche Erklärung.....	121

1 Einleitung

Die Ligninvalorisierung stellt eine zentrale Herausforderung moderner Bioraffinerien dar. Während bei konventionellen Verfahren wie dem Kraft- und Sulfitpulpung das anfallende, schwefelhaltige Lignin überwiegend zur Energiegewinnung verbrannt wird, ermöglicht der Organosolv-Prozess die Isolation eines schwefelfreien Lignins für hochwertige stoffliche Anwendungen.^[1] Lignocellulose ist die am reichlichsten vorhandene Biomasseform auf der Erde und macht etwa 57% des biogenen Kohlenstoffs des Planeten aus. Jährlich können etwa 20 Millionen Tonnen Lignin aus industriellen Prozessen wie Ablauge aus dem Papieraufschluss und als Reststoff aus Bioraffinerien isoliert werden.^[2] Trotz dieser großen Verfügbarkeit bleibt die kommerzielle Anwendung von Lignin begrenzt und repräsentiert nur einen kleinen Anteil des Valorisierungspotentials. Ethisch besonders vorteilhaft sind mehrjährige Energiepflanzen und Biomasse-Reststoffe, da sie keinen direkten Nutzungskonflikt mit der Futtermittelproduktion verursachen.^[3] Anspruchsarme, mehrjährige Stauden können auf marginalen Böden wachsen, die für Nahrungsmittelanbau ungeeignet sind. Parallel dazu fallen weltweit enorme Mengen landwirtschaftlicher Reststoffe wie Stroh, Bagasse, Lebensmittel- und Forstabfälle an. In vielen Regionen werden Erntereste noch offen verbrannt, was zu erheblicher Luftverschmutzung und Bodendegradation führt.^[4] Die stoffliche Verwertung solcher Abfälle umgeht die polarisierte Debatte des „Tank oder Teller“ Konflikts und kann zur Verbesserung der Klimabilanz beitragen. Bioraffinerien übertragen das Prinzip petrochemischer Raffinerien auf Biomasse und ermöglichen die stoffliche Verwertung von Lignocellulose in Kraftstoffe, Chemikalien und Materialien. Die integrierte Nutzung aller Biomassekomponenten steigert die Wertschöpfung und Nachhaltigkeit. Im Zuge von Strategien zum Klimaschutz und zur Bioökonomie wurde in über 60 Ländern eine Beimischungsquote für Biokraftstoffe eingeführt, und im Jahr 2024 wurde in Deutschland eine installierte Bioenergie-Leistung von etwa 9 GW erreicht.^[5,6] Lebenszyklusanalysen (LCA) haben demonstriert, dass bio-basierte Anwendungen im Vergleich zu traditionellen industriellen Methoden niedrigere Umweltbelastungen aufweisen, einschließlich für nachhaltige Flugzeugtreibstoffe, Wasserstoff und erneuerbares Erdgas.^[7] Biorefining wird als eine der Schlüsselstrategien der Kreislaufwirtschaft angesehen, die Rohstoffschleifen von Forstwirtschaft, Agrarwirtschaft, industriellen Prozessen und Post-Consumer-Restwassern schließt.^[8] Ein fundamentales Erkenntnisdefizit besteht jedoch in der systematischen, quantitativen Erfassung der Korrelationen zwischen Organosolv-Prozessparametern und den resultierenden Lignineigenschaften. Bisherige Studien behandeln einzelne Faktoren isoliert oder untersuchen nur zwei Parameter gleichzeitig, ohne dabei komplexe Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Dies führt dazu, dass industrielle Prozessentwicklung vielfach auf empirischen Trial-and-Error-Ansätzen basiert, statt auf wissenschaftlich fundierten

Optimierungsmodellen. Die vorliegende Arbeit schließt diese Forschungslücke durch die erste umfassende statistische Versuchsplanung nach dem Design-of-Experiments-Ansatz mit zentralen zusammengesetzten Designs und Pareto-Analysen, die die komplexen Wechselwirkungen zwischen Versuchsparametern auf die resultierenden Lignineigenschaften systematisch erfasst. Ziel ist die Entwicklung quantitativer Response-Surface-Modelle mit hohen Bestimmtheitsmaßen, die eine rationale, wissenschaftlich gestützte Gewinnung von Ligninen mit definierten Funktionalitäten für spezifische industrielle Anwendungen ermöglichen und damit den Weg zu wirtschaftlich tragfähigen, nachhaltigen Bioraffineriekonzepten ebnen.

2 Stand der Forschung

Die Lignin-Valorisierung ist eine Schlüsselaufgabe moderner Bioraffinerien: Konventionelle Prozesse nutzen Lignin überwiegend energetisch, während der Organosolv-Prozess die Gewinnung schwefelfreien Lignins für stoffliche Anwendungen ermöglicht. Jährlich fallen global etwa 181,5 Mrd. t lignocellulose Biomasse (LCF) an, von denen nur 8,2 Mrd. t stofflich genutzt werden. Diese Diskrepanz verdeutlicht das ungenutzte Potenzial für die Lignin-basierte Wertschöpfung.^[9]

2.1 Biomasseressourcen und der Organosolv-Prozess als Schlüsseltechnologie

Mehrjährige Energiepflanzen und Reststoffbiomasse sind ethisch besonders vorteilhaft, da sie keinen Nutzungskonflikt mit der Nahrungsmittelproduktion verursachen und auf marginalen, für den Ackerbau ungeeigneten Böden wachsen können.^[10] Solche schnell wachsenden Pflanzen liefern über mehrere Jahre Biomasse ohne jährliche Neueinsaat und werden derzeit vor allem energetisch (z.B. in Biogasanlagen) genutzt. Sie bieten jedoch auch Potenzial als Rohstoffquelle für Chemikalien und Materialien in Bioraffinerien. Parallel dazu fallen weltweit enorme Mengen landwirtschaftlicher Reststoffe wie Stroh, Bagasse Lebensmittel- und Forstabfälle an. Diese LCF Abfälle sind eine reichlich vorhandene und kostengünstige Ressource, deren Nutzung keine zusätzlichen Ackerflächen erfordert.^[11] In vielen Regionen werden Erntereste noch offen verbrannt, was Luftverschmutzung und Bodendegradation verursacht.^[12] Die stoffliche Verwertung solcher Abfälle – etwa als Ausgangsstoffe der Biokraftstoffe der zweiten Generation – umgeht die Diskussion des "Tank oder Teller" und verbessert die Klimabilanz. LCF Abfälle konkurrieren nicht mit Lebensmitteln und benötigen weniger Land, Wasser und Dünger als herkömmliche Energiepflanzen.^[13] Insgesamt leisten sowohl anspruchslose mehrjährige Pflanzen als auch biogene Abfallstoffe einen ethisch und ökologisch sinnvollen Beitrag als nachhaltige Rohstoffquellen im Sinne der Kreislaufwirtschaft.

Durch die integrierte Verwertung aller Biomassekomponenten lassen sich Wertschöpfung und Nachhaltigkeit deutlich steigern. Auf diese Weise können aus einer Biomassequelle parallel Biokraftstoffe, Plattformchemikalien (zum Beispiel Ethanol und organische Säuren) sowie Biowerkstoffe gewonnen werden. Das reduziert Treibhausgasemissionen und stärkt regionale Wirtschaftskreisläufe.^[11,14] Eine kürzlich veröffentlichte Studie von Li *et al.* kommt zu dem Schluss, dass bis zum Jahr 2030 etwa 35% der weltweit produzierten Chemikalien und verwandten Industrieprodukte durch biotechnologischer Verfahren – einschließlich der aus Biomasse gewonnenen Chemikalien – bereitgestellt werden könnten.^[15] Dabei nimmt insbesondere die Lignin-Valorisierung eine Schlüsselrolle ein. Durch innovative Aufschlussverfahren wie Organosolv kann Lignin in hoher Reinheit abgetrennt und gezielt

weiterverarbeitet werden. Integrierte Bioraffinerien verbessern die Ressourceneffizienz, indem sie Biomasse in biobasierte Chemikalien, Materialien und Energie umwandeln und so die Abhängigkeit von fossilen Ressourcen verringern. Da sie ökologische Vorteile mit wirtschaftlicher Rentabilität verbinden, sind sie ein grundlegendes Element der nachhaltigen Bioökonomie.^[16]

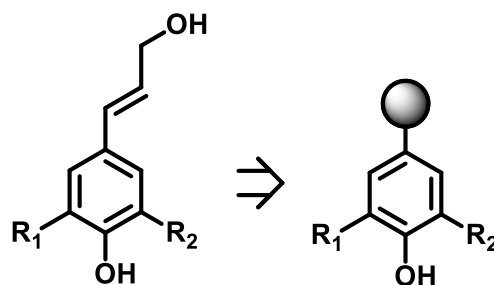
Der Organosolv-Prozess ist ein Aufschlussverfahren, bei dem LCF mit organischen Lösemitteln unter erhöhten Temperaturen delignifiziert wird, wodurch Lignin effizient entfernt und die zugängliche Cellulosefraktion freigelegt wird. Die Effizienz des Organosolv-Verfahrens hängt dabei maßgeblich von der botanischen Herkunft der Biomasse und deren Lignin- und Hemicellulose-Zusammensetzung ab. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass ein Lösemittel-Wasser-Gemisch bei erhöhten Temperaturen (typischerweise 140 – 240 °C) und autogenem Druck eingesetzt wird. Als Lösemittel werden häufig organische Lösemittel wie Alkohole (bspw. Ethanol, Methanol), organische Säuren (bspw. Essigsäure, Ameisensäure) oder aprotische Systeme (Aceton, γ -Valerolacton) verwendet. In einigen Fällen erfolgt die Zugabe von Katalysatoren, wie bspw. Mineralsäuren wie HCl oder H₂SO₄, seltener auch Basen, mit dem Ziel, den Aufschluss zu beschleunigen.^[17–19] Während der Organosolv-Behandlung werden Lignin und Hemicellulose in der organischen Phase gelöst, wohingegen die Cellulose als feste Pulpe verbleibt. Nach der Fest-Flüssig-Trennung wird das Lignin aus der organischen Phase ausgefällt und abgetrennt. Auf diese Weise werden eine cellulosereiche Faserfraktion, eine Hemicellulose-/Saccharid-Fraktion sowie eine feste Ligninfraktion gewonnen. Das Lignin ist im Gegensatz zu Kraft-Lignin aus dem Kraft-Prozess schwefelfrei und enthält nur geringe Anteile an gebundenen Polysacchariden oder Asche.^[20] Dies erhöht die Wertigkeit der Produkte und verringert Aufbereitungsschritte. Im Laufe der Zeit wurden zahlreiche Varianten des Organosolv-Verfahrens entwickelt, die sich vor allem in der Wahl des Lösemittels und der Betriebsbedingungen unterscheiden. Grob lassen sie sich in vier Kategorien einteilen: Alkohol-basierte, organisch-säurebasierte, keton-basierte und Hybrid-Systeme.^[21] Zu den frühesten und bekanntesten Vertretern zählt das Alcell-Verfahren, das eine Ethanol-Wasser-Mischung (im ungefällten Zustand ~50 v% Ethanol) bei ~190 °C und ~30 bar einsetzt, um Biomasse aufzuschließen.^[22] Zahlreiche Abwandlungen folgten, etwa Organocell (Methanol/Wasser mit saurem/alkalischem pH in zwei Stufen), ASAM (Alkohol mit Zusatz von Anthrachinon und Sulfit als Delignifizierungshilfsmittel) oder Prozesse mit niedrigen siedenden Lösemitteln wie Aceton (z.B. Fabiola-Prozess).^[23] Glycerin wurde im Glycell™-Verfahren als ungewöhnliches organisches Lösemittel erprobt (130 – 160 °C mit Schwefelsäure als Katalysator). Ebenso kommen organische Säuren zum Einsatz: Das Acetosolv-Verfahren nutzt z.B. 80 – 90% Essigsäure (200 °C) mit Schwefelsäure-Katalyse, während im Formacell-Verfahren Ameisen- und Essigsäure in Kombination angewendet

werden. Neuere Ansätze verwenden sog. Bio-Lösungsmittel wie γ -Valerolacton oder 2-Methyltetrahydrofuran im Rahmen von EU-Forschungsprojekten, um eine noch umweltfreundlichere Fraktionierung zu erreichen.^[24,25] Diese Vielfalt an Organosolv-Varianten zeigt, dass das Grundprinzip an unterschiedliche Rohstoffe und Zielprodukte angepasst werden kann, indem man Lösemittelart, Zusätze und Bedingungen variiert. Obwohl vielversprechende Ergebnisse aus dem Labor vorliegen, muss der Organosolv-Prozess seine Eignung für die industrielle Anwendung noch nachweisen. Seit den ersten Studien in den 1980er Jahren wurden kontinuierlich Pilotanlagen entwickelt, jedoch ist bislang noch keine hochskalige Vollkommerzialisierung erreicht. Derzeit befinden sich weltweit mehrere Pilot- und Demo-Anlagen in Betrieb. An vier Standorten wurden bereits Pilotanlagen etabliert, davon drei in Europa und eine in Nordamerika. Als Beispiele können eine Anlage auf Basis der Lignol-Technologie (Alcell-ähnlicher Ethanolauflösung) mit einer Kapazität von ca. 1000 t Lignin pro Jahr sowie die von der Firma Fibria betriebene Anlage angeführt werden. In Deutschland betreibt das Fraunhofer-Zentrum eine Pilotanlage (Organosolv mit wässrigem Ethanol), die eine jährliche Produktionskapazität von etwa 500 t Lignin sowie Ethanol und Xylose aus Laubholz aufweist. Die französische Firma CIMV hat einen Demonstrator für ihr Acetosolv-Verfahren errichtet, der aus Weizenstroh, Holz und Bagasse u.a. 1000 t Lignin, Cellulose und C5-Zucker pro Jahr gewinnt. In Finnland betreibt Chempolis Oy in Kooperation mit Fortum eine Pilotanlage des Formico-Prozesses (Ameisensäure/Essigsäure), mit dem Ethanol, Zellstoff, Xylose und etwa 1000 t Lignin pro Jahr aus Holz und landwirtschaftlichen Reststoffen gewonnen werden.^[21] Einige Organosolv-Technologien befinden sich somit an der Schwelle zum industriellen Einsatz. So ist geplant, im Jahr 2027 eine erste kommerzielle Anlage in Betrieb zu nehmen, die auf dem Formico-Prozess basiert und rund 50.000 t Organosolv-Lignin pro Jahr aus etwa 300.000 t Stroh produzieren soll. Obgleich diese Fortschritte die Skalierbarkeit des Organosolv-Verfahrens demonstrieren, sind weiterhin wichtige Herausforderungen zu bewältigen. Techno-ökonomische Analysen zeigen, dass insbesondere die Kosten für organische Lösemittel (anschaffungsbedingt und durch Verluste) sowie der beträchtliche Energieaufwand für das Erhitzen der Reaktionsmedien und die nachfolgende Lösemittel-Rückgewinnung die Wirtschaftlichkeit in großem Maßstab begrenzen. Die derzeitigen Pilotanlagen setzen zumeist auf intensive Wärmerückgewinnung und Lösemittelkreisläufe, um diese Effekte abzumildern. Dennoch bleiben die Investitions- und Betriebskosten ein kritischer Faktor, ebenso wie Fragen der Anlagenmaterialien (Korrosionsbeständigkeit gegenüber Säure-Lösungsmitteln) und der Prozessintegration (Umgang mit Nebenprodukten wie gelösten Hemicellulosen). Aus ökologischer Sicht bietet der Organosolv-Prozess jedoch Vorteile: LCA attestieren ihm eine geringere Umweltbelastung im Vergleich zu konventionellen Aufschlussverfahren (z.B. geringere Schadstoffemissionen und bessere CO₂-Bilanz als beim sulfatreichen Papieraufschluss).^[26] Insgesamt wird der

Organosolv-Prozess als vielversprechende Technologie angesehen, deren Weiterentwicklung – etwa durch effizientere Katalysatorsysteme, optimierte Lösemittelkreisläufe und Kopplung mit nachfolgenden Bio- oder Chemokonversionsschritten – Gegenstand aktueller Forschung ist.

2.2 Chemie des Lignins - Delignifizierung im Organosolv-Prozess

Lignin ist ein biologisches Netzwerkpolymer, das durch radikalische Kopplung von phenolischen Monomeren entsteht. In der Pflanze dienen hauptsächlich drei primäre Monolignole als Bausteine: *p*-Cumarylalkohol (H-Einheit) **1**, Coniferylalkohol (G-Einheit) **2**, und Sinapylalkohol (S-Einheit) **3** (siehe).



1 *p*-Cumarylalkohol $R_1 = H$; $R_2 = H$

2 Coniferylalkohol $R_1 = OMe$; $R_2 = H$

3 Sinapylalkohol $R_1 = OMe$; $R_2 = OMe$

4 (H) *p*-Hydroxyphenyl $R_1 = H$; $R_2 = H$

5 (G) Guajacyl $R_1 = OMe$; $R_2 = H$

6 (S) Sinapylalkohol $R_1 = OMe$; $R_2 = OMe$

Abbildung 2.1 Monolignol-Bausteine und Ligninsubstrukturen (H-, G-, S-Einheiten).

Die Monolignole *p*-Cumaryl-, Coniferyl- und Sinapylalkohol liefern die Bausteine *p*-Hydroxyphenyl (H), Guajakol (G) und Syringol (S), welche die Substrukturen des Lignins bilden. Die Kugeln stehen für den Rest des Moleküls.

Diese werden im Zuge der Lignifikation enzymatisch zu reaktiven Phenoxyl-Radikalen oxidiert, welche dann statistisch zu interunitären Bindungen vernetzen als folgende Substrukturen: (H) *p*-Hydroxyphenyl **4**, (G) Guajacyl **5** und (S) Syringyl **6**.

Tabelle 2-1 Monolignol-Verhältnis (H/G/S) in verschiedenen Biomasse-Typen.

Typische Zusammensetzung des Monolignol-Verhältnisses (H/G/S) von Ligninen in verschiedenen Biomassetypen.^[27]

Biomasse-Typ	H (<i>p</i> -Hydroxyphenyl) [%]	G (Guajacyl) [%]	S (Syringyl) [%]
Nadelhölzer	< 5	> 95	~0
Laubhölzer	0 – 8	25 – 50	45 – 75
Gräser	~5 – 10	~40	~40 – 50

Das Ergebnis ist ein dreidimensionales Polymerkonstrukt, dessen genaue Sequenzen nicht strikt determiniert sind, sondern von Verfügbarkeit der Monomere und kinetischen Faktoren beeinflusst wird. Das relative Verhältnis dieser H-, G- und S-Einheiten unterscheidet sich deutlich zwischen Nadelhölzern (Gymnospermen), Laubhölzern (Angiospermen) und Gräsern.

Nadelhölzer besitzen fast ausschließlich G-Einheiten, während Laubhölzer aus einer Mischung von G- und S-Einheiten bestehen. Gräser enthalten alle drei Monolignole (H, G, S). Nadelhölzer enthalten nahezu ausschließlich G-Lignin mit nur Spureneinheiten vom H-Typ. Laubhölzer bilden ein S/G-Lignin mit einem vernachlässigbarem H-Anteil. Gräser und andere Pflanzen setzen sich auch HGS-Lignin zusammen, wobei der S/G-Anteil etwa gleich sein kann und der H-Anteil höher ist als in Holzligninen. In Gräsern werden H-Einheiten oft in Form von *p*-Cumarat- oder Ferulat-Veresterungen in die Ligninstruktur eingeführt, was ihren vergleichsweise höheren H-Anteil erklärt. Die vorliegenden Unterschiede im Monomerverhältnis manifestieren sich in den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Lignins. Typische Nadelholz-Lignine (G-Typ) enthalten mehr freie phenolische Gruppen pro Aromateinheit und neigen zu stärkerer Vernetzung, während Laubholz-Lignine durch den hohen S-Anteil eine linearere Struktur mit höherem Ether-Verknüpfungsgrad aufweisen.

Lignin, als aromatisches, amorphes Makromolekül pflanzlicher Zellwände, zeichnet sich durch eine enorme strukturelle Diversität und Heterogenität der kovalenten Verknüpfungen zwischen den phenylpropanoiden Monolignolen aus. Diese sog. Lignin-Struktur motive entstehen in der Lignifizierung durch enzymkatalysierte radikalische Polymerisation unter Bildung von Ether- und C-C-Bindungen und sind entscheidend für die chemische Reaktivität und Depolymerisation des Biopolymers (siehe Abbildung 2.2).

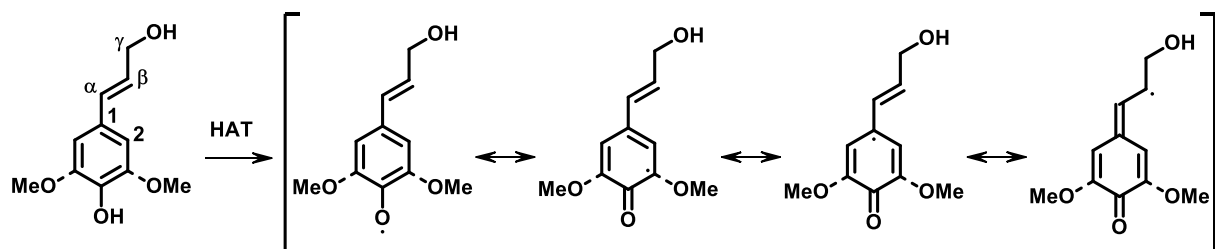


Abbildung 2.2 Radikalische Lignifizierung durch Wasserstoffatomtransfer.

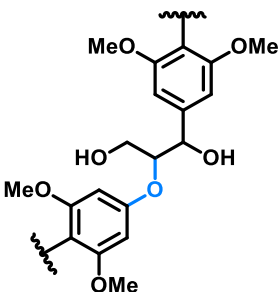
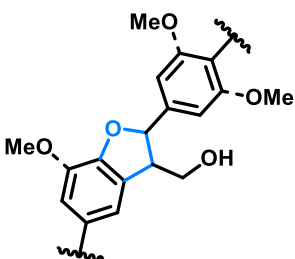
Radikalbildung aus einem Monolignol durch Wasserstoffatomtransfer (HAT) als Initiationsschritt der Lignifizierung. Das entstehende Phenoxylradikal wird durch Resonanz über den aromatischen Ring stabilisiert und kann zur Bildung von Lignin-Struktureinheiten weiter reagieren.

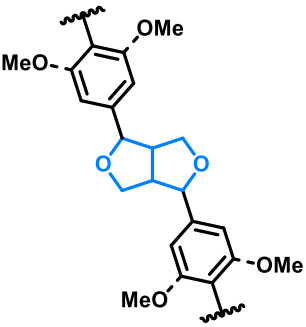
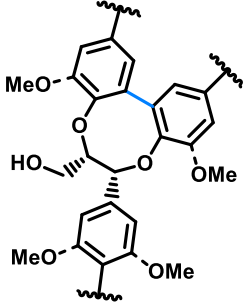
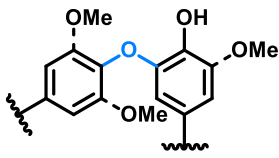
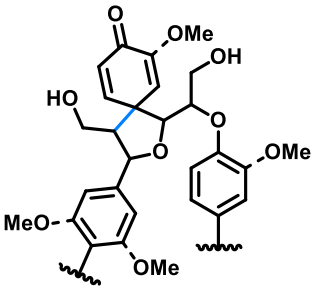
Die Verteilung dieser Struktur motive ist stark von der Biomasse abhängig. In Harthölzern mit einem hohen Anteil an S-Einheiten dominiert die β -O-4'-Bindung **A**, die 60 – 85% aller Verknüpfungen ausmacht. Diese entsteht durch elektrophile Addition des β -Radikals an ein aromatisches C4-Atom mit anschließender Rearomatisierung via Wasseraddition am Quinonmethid-Intermediat. Dies ist die häufigste Verbindung in nativem Lignin. Die resultierende Arylglycerol- β -aryl-ether Struktur ist thermodynamisch moderat stabil und mit einer Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von 226 – 301 kJ/mol ein bevorzugtes Target für die Depolymerisation (z.B. via saure Solvolyse im Organosolv-Prozess). Unter sauren Bedingungen erfolgt die Spaltung der C β -O-Bindung über Protonierung, Carbokation-Bildung

und anschließender β -Eliminierung zur Bildung von Hibbert-Ketonen und Subphenolen. Im Gegensatz dazu sind Weichhölzer durch einen hohen Anteil an G-Einheiten geprägt, die die Bildung von kondensierten Strukturen wie β -5'-Phenylcumaranen **B**, β - β' -Resinolen **C** und 5-5'-Biphenylen **D** begünstigen. Diese C-C-Bindungen weisen BDE-Werte > 460 kJ/mol auf, entstehen bevorzugt über radikalische β - β' -Kupplung (Resinolbildung) oder 5-5'-Kopplung zweier aromatischer Ringe und zeigen eine hohe Resistenz gegenüber Spaltung selbst unter harschen Bedingungen. Im Verlauf thermischer Prozesse wie saurer Solvolyse konkurrieren Depolymerisations- mit Kondensationsreaktionen, wobei benzyloxyliche Carbokationen elektrophil an ungesättigte aromatische Systeme addieren und neue, thermodynamisch stabilisierte C-C-Brücken entstehen. Gräser stellen eine Sonderform dar: Sie enthalten neben S- und G-Einheiten signifikante Mengen an H-Einheiten sowie acylierten Monolignolen (z. B. Ferulat- und *p*-Cumarat-Konjugaten). Diese Strukturen beeinflussen die Verteilung der Verknüpfungen erheblich: Ester-Bindungen an der γ -Hydroxygruppe der Propankette sind hydrolytisch spaltbar, können jedoch unter sauren Bedingungen auch zur Carbokation-Bildung und anschließender unkontrollierter Kondensation beitragen.

Tabelle 2-2 Lignin-Struktur motive: Häufigkeit und Bindungsdissoziationsenergien.

Übersicht über die in Lignin vorkommenden Struktur motive, ergänzt um Literaturangaben zu deren prozentualer Häufigkeit sowie die Bindungsdissoziationsenergien (BDE) häufig anzutreffender Motive in nativen Ligninen.^[27-32]

Lignin-Strukturmotiv	BDE [kJ/mol]	Nadelhölzer [%]	Laubhölzer [%]	Gräser [%]
<p>β-O-4' (A)</p> 	<p>C_{α}-C_{β}' 314 – 335</p> <p>C_{β}-O-C_{4}' 285 – 301</p>	40 – 50	60 – 85	50 – 70
<p>β-5' + α-O-4' (B)</p> 	<p>C_{α}-C_{β}' 226 – 264</p> <p>C_{α}-O-C_{4}' 209 – 234</p>	10 – 15	5 – 10	8 – 10

$\beta\text{-}\beta' + \gamma\text{-O-}\alpha'$ (C)	$C_{\alpha}\text{-O}$				
	280				
	$C_{\alpha}\text{-C}_{\beta}$	285	5 – 8	2 – 5	4 – 6
	$C_{\gamma}\text{-O}$	331			
	$C_{\beta}\text{-C}_{\beta}'$	335			
<hr/>					
5-5' (D1)					
5-5' + $\alpha\text{-O-}4' + \beta\text{-O-}4'$ (D2)					
	$C5\text{-C5}'$				
	481 – 502	8 – 10	5 – 7	1 – 3	
<hr/>					
4-O-5' (E)					
	$C4\text{-O-C5}'$				
	326 – 347	< 3	4 – 7	< 5	
<hr/>					
$\beta\text{-}1' + \alpha\text{-O-}\alpha'$ (F)					
	$C_{\beta}\text{-C1}'$				
	272 – 289	2 – 4	1 – 2	2 – 3	

Die hohe Variabilität der BDE-Werte für identische Bindungstypen (Tabelle 2-2, z.B. $\beta\text{-O-}4'$: $\pm 50 \text{ kJ mol}^{-1}$) unterstreicht, dass die lokale chemische Umgebung (Substituenteneffekte, Nachbarmonomere) die Bindungsstärke erheblich modifiziert. Dies hat direkten Einfluss auf die experimentelle Reproduzierbarkeit: Ein und dasselbe Lignin kann je nach räumlicher Verteilung seiner S-, G- und H-Einheiten unterschiedliche mittlere Delignifizierungsraten zeigen. Die Monolignole beeinflussen die BDE über elektronische und/oder sterische Einflüsse auf die resultierenden Radikale. S-Einheiten stabilisieren das entstehende Phenoxyradikal durch den +M-Effekt stärker als Guajacyl oder *p*-Hydroxyphenyl. Dadurch sinken die BDE z.B.

einer β -O-4'-Bindung, wenn mindestens eine S-Einheit beteiligt ist. Sun *et al.* berechneten für ein S-S verknüpftes β -O-4' eine BDE von ~ 282 kJ/mol, verglichen mit ~ 300 kJ/mol für ein G-G-Fragment.^[28] Ebenso haben *ortho*-Methoxygruppen Einfluss auf die Stabilität von Radikalen an C_β und können bei anderen Bindungstypen (etwa α -O-4' innerhalb von β -5'-Strukturen) die BDE geringfügig reduzieren.^[33] Insgesamt bleiben jedoch die Trends bestehen: C-C-Bindungen in Lignin (insbesondere 5-5') besitzen die höchsten BDE und sind daher thermisch am schwersten zu spalten, während Arylether C-O-Bindungen (insbesondere β -O-4') deutlich niedrigere BDEs haben und somit bevorzugte Angriffspunkte für Depolymerisationsprozesse darstellen.^[34,35] Delignifizierung im Organosolv-Prozess erfolgt in drei Phasen: In der ersten Phase (0 – 70% Delignifizierung) werden die C_α -O-Bindungen der α -O-4'-Strukturen und die C_β -O-Bindungen der β -O-4'-Strukturen hydrolysiert, wobei phenolische Substrukturen entstehen. Modernere Ansätze gehen jedoch davon aus, dass α -O-4'-Bindungen hauptsächlich mit Phenylcumaran- und Dibenzodioxocin-Bindungen verbunden sind.^[36] Daher ist die Depolymerisation an Phenylcumaran-Bindungen nur effektiv, wenn sowohl die α -O-4'-Bindung als auch die C_α - C_β -Bindung gespalten werden. Die Fragmentierung von Lignin an Dibenzodioxocin-Bindungen durch Spaltung der α -O-4'- und β -O-4'-Bindungen führt zu einer geringeren Ligninverzweigung.^[37] Die Spaltung der ungewöhnlichen oder sogar fehlenden azyklischen α -O-4'-Bindungen trägt daher nur minimal zur Depolymerisation von Lignin bei. Die zweite Phase (ca. 70 w% Delignifizierung) wird durch die Spaltung der oben genannten Bindungen mit arylischen Substituenten bestimmt. In diesem Stadium finden bereits Kondensationsreaktionen der Ligninabbauprodukte statt. In der dritten Stufe (Delignifizierungsgrad von etwa 90 w%) nimmt das Verhältnis zwischen Polysaccharidabbau und Delignifizierung zu und die Kondensatbildung tritt häufiger auf. In diesem Stadium ist die Delignifizierung abgeschlossen. Das Organosolv-Verfahren führt in der Regel zu hochreinem Lignin mit einem Restkohlenhydratgehalt von etwa < 5 w%.^[38,39] Zusammenfassend lässt sich sagen, dass neben der Spaltung von Lignin-Kohlenhydratkomplexen die Spaltung von C-O-Bindungen aus α -O-4'-Strukturen und C-O-Bindungen aus β -O-4'-Strukturen der wichtigste Mechanismus des Organosolv-Verfahrens ist. Die verbleibenden β -O-4'-Bindungen bestimmen weitgehend die Reaktivität des isolierten Organosolv-Lignins, da sie die am häufigsten vorkommenden und reaktivsten Bindungen sind. Zudem sind sie häufig das primäre Ziel bei der Depolymerisation und Kondensation, da die α -O-4'-Bindungen hauptsächlich in der ersten Delignifizierungsstufe gespalten wurden.^[40] Dies wurde durch die Arbeit von Huang *et al.* weitgehend bestätigt.^[29] Sie berechneten die theoretischen BDE mit den Methoden der Dichtefunktionaltheorie B3P86 auf dem 6-31 G(d,p)-Niveau. Im Fall der β -O-4'-Bindung ist die C_β -O-Bindung mit $E_B = 209,4$ kJ/mol deutlich niedriger als die durchschnittliche BDE der C-C-Bindung mit 266 kJ/mol. Die Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen der Propylketten (C-O in β -O-4' und C_α -O in α -O-4') von Lignin haben eine niedrigere E_B als die Kohlenstoff-

Sauerstoffbindungen zwischen Aromaten (C_4-O und $O-C_5$ in 4-O-5' und C_4-O in β -O-4'). Die E_B der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen ($C_\alpha-C_\beta$ in β -O-4 und $C_\alpha-C_\beta$ in β -1') liegen zwischen den oben genannten Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen. Die direkte Bindung zwischen zwei Benzolringen (5-5') hat die höchste E_B . Die Arbeit von Kim *et al.* liefert vergleichbare Ergebnisse aus ihrer M06-2x-Dichtefunktionaltheorie-Methode auf dem 311++G(d,p)-Niveau.^[30] Auch hier weisen die C-C- und die entsprechende 5-5'-Biphenylbindung die höchsten E_B auf, während die C-O-Bindung innerhalb der β -O-4'-Bindung viel niedriger ist. Zusätzlich zu den theoretischen Ableitungen der BDE in Ligninen verwendeten Sturgeon *et al.* Energiediagramme, um die konkurrierenden Mechanismen der Depolymerisation und Kondensation bei der β -O-4'-Spaltung zu berechnen und stellten fest, dass die reine Ligninkondensation eine niedrigere Aktivierungsenergie (E_a) hat als die entsprechende Bildung eines Benzylkations und die Ligninhydrolyse, was darauf hindeutet, dass die Ligninkondensation viel schneller abläuft als die konkurrierende Hydrolysereaktion.^[31] Der Grund, warum sich die C-C-Bindungen unter sauren Bedingungen so leicht bilden, wurde von Mu *et al.* untersucht.^[32] Sie berechneten die freie Gibbs-Energie für die Kondensationsreaktion zwischen zwei Veratrylglycerin- β -Guajacylother Lignin-Modellverbindungen und stellten den Mechanismus der Kondensation über ein benzylisches Carbokation-Zwischenprodukt sowie Protonierungs- oder Dehydrierungsübergangszustände dar. Sie stellten fest, dass die C-C-Bildung stark exotherm ist und somit die irreversible Ligninkondensation beschreibt. Ansätze, Polymere mit zehn G-Einheiten zusätzlich zu dimeren und trimeren β -O-4' Ligninuntereinheiten und die Berechnung der Konformationszustände parallel zu den BDE ergaben ebenfalls Ergebnisse in der gleichen Größenordnung. Insbesondere induktive/mesomere Substituenteneffekte können einen erheblichen Einfluss auf die BDE einer β -O-4'-Bindung haben. So wurde beispielsweise festgestellt, dass die Oxidation der α -Hydroxylgruppe zu einer Ketogruppe die BDE um 62,8 kJ/mol verringert.^[41] Die Phenylcumaran-Bindung enthält einen fünfgliedrigen Ring, der aus der internen Unterbrechung des intermediären Chinonmethids durch die phenolische Hydroxylgruppe im Anschluss an die β -5'-Bindung resultiert. Der Ringschluss ist *trans*-selektiv, so dass es nur ein Isomer des Dimers gibt. Die α -O-4'-Bindungen des Phenylcumarans weisen eine niedrige rechnerische BDE auf (ca. 230,1 kJ/mol), was darauf hindeutet, dass diese strukturellen Motive unter sehr harschen Bedingungen leicht von freien Radikalen gespalten werden können.^[37] Zur chemischen Komplexität von Organosolv-Lignin ist hinzuzufügen, dass es nicht nur einen Typ von β -Ether-Bindungen gibt, sondern verschiedene Arten von Strukturen, deren berechnete BDE-Werte wie bereits erwähnt je nach chemischer Beschaffenheit der umgebenden S-, G- und H-Einheiten (und anderer Substrukturen) im Bereich von 226,0 – 301,2 kJ/mol liegen.

2.3 Forschungslücken und Zielsetzung dieser Arbeit

Trotz intensiver Forschungsanstrengungen in den letzten Jahrzehnten besteht noch immer ein fundamentales Defizit im Verständnis der direkten Korrelation zwischen Organosolv-Prozessparametern und den resultierenden funktionellen Eigenschaften des isolierten Lignins. Während zahlreiche Studien die einzelnen Effekte von Temperatur, Lösemittelkonzentration und Reaktionszeit auf die Delignifizierungsausbeute untersucht haben, fehlt eine systematische Quantifizierung der Wechselwirkungen zwischen diesen Parametern und deren kombinierte Auswirkungen auf die molekulare Ligninstruktur.^[42–44] Salanti *et al.* demonstrierten kürzlich, dass die Phenolgehaltverteilung in verschiedenen Molekulargewichtsfractionen stark von der Biomasseart und dem Aufschlussverfahren abhängt. Ihre Befunde zeigen, dass technische Lignine eine erhebliche Polydispersität sowohl in der Molekulargewichtsverteilung als auch in der Phenolverteilung aufweisen, was die Vorhersagbarkeit ihrer Eigenschaften erschwert. Diese strukturelle Heterogenität wird durch Prozessparameter beeinflusst, jedoch sind die zugrundeliegenden Mechanismen noch nicht vollständig verstanden.^[45] Ein zentraler Streitpunkt in der aktuellen Forschung betrifft das Gleichgewicht zwischen Depolymerisations- und Kondensationsreaktionen während des Organosolv-Prozesses. Sturgeon *et al.* berechneten mittels DFT-Methoden, dass die Ligninkondensation eine niedrigere E_a aufweist als die konkurrierende Hydrolysereaktion, was darauf hindeutet, dass Kondensationsreaktionen bevorzugt ablaufen. Diese theoretischen Befunde stehen jedoch im Widerspruch zu experimentellen Beobachtungen, die zeigen, dass unter bestimmten Prozessbedingungen eine effektive Depolymerisation ohne extensive Kondensation möglich ist.^[46–49] Dieser Widerspruch könnte durch kinetische Faktoren erklärbar sein: Niedrige E_a beschreiben die Barriere einzelner Elementarschritte, nicht aber die Raten im komplexen Mehrkomponenten-System. Organosolv-Prozesse mit kurzen Verweilzeiten (< 2 h) und mäßigen Temperaturen (150 – 210 °C) begünstigen eine schnelle Depolymerisation vor der Sekundärkondensation, wenn reaktive intermediäre Benzylkationen schnell abgefangen werden (z.B. durch H₂O, Ethanolösungen oder schnelle Stabilisierung zu stabilen Phenolmonomeren). Die von Sturgeon *et al.* berechneten BDE-Unterschiede sind daher eher thermodynamische Treiber für mögliche Kondensation, während kinetische Prozessführung diese unterdrückt. Lan *et al.* identifizierten verschiedene Mechanismen der Ligninkondensation unter sauren und basischen Bedingungen, einschließlich der Bildung reaktiver Benzylkationen und Quinonmethid-Intermediate. Die relative Bedeutung dieser verschiedenen Kondensationswege unter Organosolv-Bedingungen ist jedoch noch nicht systematisch quantifiziert worden. Diese Wissenslücke behindert die rationale Prozessoptimierung zur Minimierung unerwünschter Kondensationsreaktionen.^[50] Die Charakterisierung von Organosolv-Lignin wird durch erhebliche methodische Herausforderungen erschwert. Papp *et*

al. konnten zeigen, dass Gelpermeationschromatographie mit Polystyren-Standards systematische Fehler bei der Molekulargewichtsbestimmung verursacht, die auf Lignin-Aggregation durch Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen sind. Diese methodischen Unzulänglichkeiten führen zu inkonsistenten Literaturdaten und erschweren die Vergleichbarkeit verschiedener Studien.^[51] Gleichzeitig zeigen aktuelle NMR-basierte Charakterisierungsmethoden, dass die Quantifizierung von β -O-4'-Bindungen und anderen Strukturmotiven stark von den gewählten Messbedingungen und Auswertungsalgorithmen abhängt. Diese analytischen Limitationen führen zu einer erheblichen Unsicherheit bei der Bewertung struktureller Veränderungen während des Organosolv-Prozesses.^[52,53] Ein kritischer Aspekt, der in der akademischen Forschung oft vernachlässigt wird, ist die Übertragbarkeit von Laborergebnissen auf industrielle Maßstäbe. Tofani *et al.* dokumentierten, dass sich mehrere Organosolv-Technologien seit den 1980er Jahren in der Pilotphase befinden, ohne dass eine kommerzielle Vollskalierung erreicht wurde. Die Haupthindernisse umfassen hohe Investitionskosten, Korrosionsprobleme und die energieintensive Lösemittelrückgewinnung.^[42] Makepa und Chihobo identifizierten in einer umfassenden Analyse die wichtigsten Barrieren für die kommerzielle Umsetzung von Bioraffinerien: technische Herausforderungen, hohe Kapitalkosten, unsichere Wirtschaftlichkeit und regulatorische Defizite. Diese systemischen Probleme werden durch die unzureichende (einseitige) Charakterisierung der Lignineigenschaften und deren Einfluss auf nachgelagerte Valorisierungsprozesse verstärkt.^[54] Die meisten Studien fokussieren sich auf die Optimierung einzelner Prozessschritte ohne Berücksichtigung der systemischen Integration in Bioraffinerie-Konzepte. Brienza *et al.* argumentierten, dass die erfolgreiche Lignin-Valorisierung eine koordinierte "Lignin-First"-Strategie erfordert, bei der die Vermeidung von Kondensationsreaktionen bereits während der Biomassefraktionierung priorisiert wird. Diese ganzheitliche Betrachtungsweise ist jedoch in der aktuellen Forschung noch unterrepräsentiert.^[46] Die Korrelation zwischen Organosolv-Prozessparametern und der Eignung des resultierenden Lignins für spezifische Anwendungen (z.B. Polyphenol, Polymermodifikation, Materialanwendungen) ist weitgehend unerforscht. Diese Wissenslücke behindert die rationale Prozessführung und die Entwicklung integrierter Bioraffinerie-Strategien. Zusammenfassend identifiziert diese kritische Literaturbewertung folgende zentrale Forschungslücken:

1. Quantitative Struktur-Eigenschafts-Modelle: Fehlende quantitative Korrelationsmodelle zur Vorhersage von Lignineigenschaften basierend auf Prozessparametern
2. Mechanistische Aufklärung: Unvollständiges Verständnis der molekularen Mechanismen, die das Depolymerisations-Kondensations-Gleichgewicht bestimmen

3. Methodische Standardisierung: Mangel an standardisierten, vergleichbaren Charakterisierungsmethoden für Organosolv-Lignin
4. Systemintegration: Fehlende ganzheitliche Betrachtung der Lignin-Valorisierung in integrierten Bioraffinerie-Konzepten

Diese Arbeit zielt darauf ab, Teile dieser wissenschaftlichen Lücken durch eine systematische, statistisch untermauerte Untersuchung der Korrelation zwischen Organosolv-Prozessparametern und Ligninfunktionalität zu schließen. Durch den Einsatz statistischer Versuchsplanung (DoE) sollen erstmals quantitative Modelle entwickelt werden, die eine rationale Prozessoptimierung für spezifische Lignineigenschaften ermöglichen.

Die Auswahl der Faktorgrenzen für Temperatur (T), wässrige Ethanolkonzentration (E), Reaktionszeit (Z), Partikelgröße (P), Katalysatormenge sowie Fest:Flüssig (FF)-Verhältnis stützt sich auf umfangreiche Literaturrecherchen und Pilotstudien.^[19,55–57] Diese Parameter sind in der Lignocellulose-Aufschlussliteratur als entscheidend für Delignifizierung identifiziert. So werden in modernen Organosolv-Prozessen typischerweise Temperaturen im Bereich von ca. 150 – 210 °C und Reaktionszeiten von etwa 30 – 90 min eingesetzt. Innerhalb dieses Fensters steigt die Abtrennung von Lignin und Hemicellulose deutlich an, ohne dass die Cellulose signifikant depolymerisiert wird; höhere Temperaturen oder überlange Reaktionszeiten führen hingegen zu Abbauprodukten und sinkenden Ausbeuten. Die Kombination aus Temperatur und Zeit lässt sich auch im Severity-Faktor S_0 ausdrücken, der für effektive Aufschlussbedingungen in genannten Bereichen liegt. Als Lösungsmittel wurde Ethanol/Wasser gewählt, da es in vielen Bioraffinerie-Konzepten bewährt und einfach zu recyceln. Ein Ethanolgehalt von etwa 50 v% hat sich in vielen Studien als optimal erwiesen: Höhere Ethanolanteile (> 60 v%) vermindern die autokatalytische Hydrolyse der Hemicellulose und erschweren den Lignin-Abbau, während bei zu wasserreichen Lösemitteln die Ligninlöslichkeit abnimmt. Dementsprechend wird sowohl in Laborversuchen als auch Technikumsanlagen meist etwa 40 – 60 v% Ethanol verwendet. So haben Santos *et al.* für *Radiata Pine* Holz einen Bereich von 170 – 200 °C, 50 – 100 min und 40 – 60 v% Ethanol in einem zentral zusammengesetztes Design (CCD) untersucht, was die hier gewählten Grenzen u.a. untermauert.^[58] Auch das klassische Alcell-Pilotverfahren nutzt ~50 v% Ethanol bei ~190 °C, womit es als wichtiger Referenzwert diente.^[21] Schließlich wurde die Partikelgröße der Biomasse auf einen Bereich im 1,5 mm bis 0,5 mm-Bereich begrenzt. Eine feine Zerkleinerung des Biomaterials resultiert in einer erhöhten spezifischen Oberfläche und einer optimierten Lösemittelpenetration. Entsprechend zeigen Arbeiten, dass mit wachsender Partikelgröße die Ausbeute an gelösten Inhaltsstoffen abnimmt, bedingt durch Diffusions- und Wärmetransport-Limitierungen. Allerdings ist eine zu starke Vermahlung (deutlich unter 1 mm) aus energetischer Sicht ineffizient, kann zu thermischen Abbau führen und kann die

Fest:Flüssig-Trennung erschweren. Daher wurde ein gemäßigter Partikelgrößenbereich (z.B. 0,5 – 2 mm) gewählt, wie er auch in der Literatur für effektiv und praktikabel befunden wurde.^[39,59,60] Diese Faktoren und Grenzwerte wurden für alle Biomassetypen grundsätzlich berücksichtigt, wobei im Versuchsplan jeweils exemplarisch nicht jede Biomasseart untersucht wurde. Als Antwortgrößen wurden neben der Ausbeute der Fraktionen vor allem der Gesamtphenolgehalt (TPC) und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) der gewonnenen Lignine betrachtet. Die Ausbeute (Klason-Lignin) ist ein Indikator für den Delignifizierungsgrad und wurde in allen Versuchen mitbestimmt. Darüber hinaus erlaubt der TPC eine Beurteilung des Gehalts an phenolischen Verbindungen im Lignin. Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführte Literaturrecherche zeigte bereits, dass die Wahl der Prozessparameter die Struktur des Organosolv-Lignins stark beeinflussen kann, inklusive dessen Molekulargewichtsverteilung sowie Anzahl und Art funktioneller Gruppen. Diese Erkenntnisse aus der aktuellen Literatur wurden bei der Planung einbezogen, um die Faktorgrenzen so zu setzen, dass ein breites Spektrum abgedeckt wird – von milden Bedingungen (geringe Delignifizierung, höheres M_w) bis zu harschen Bedingungen (stärkere Fragmentierung, höherer TPC, niedrigeres M_w). Insgesamt wurden für die Festlegung der Versuchsgrenzen zahlreiche jüngere Publikationen sowie Berichte aus Technikumsanlagen und Bioraffinerie-Demonstrationsprojekten ausgewertet, um praxisrelevante Bereiche zu identifizieren.^[21,61–66] Die Ergebnisse dieser Literaturrecherche wurden bereits veröffentlicht:

J. Bergrath, J. Rumpf, R. Burger, X. T. Do, M. Wirtz, M. Schulze, “Beyond Yield Optimization: The Impact of Organosolv Process Parameters on Lignin Structure” *Macro Materials & Eng* **2023**, 308, 2300093.

Die gewählten Bedingungen reflektieren demnach den Stand der Forschung und gewährleisten, dass die Untersuchung sowohl wissenschaftlich fundiert ist, als auch an industrielle Entwicklungen anknüpft. Die hierarchische Struktur des experimentellen Designs folgte etablierten Prinzipien des sequentiellen Experimentierens und begann (a) mit dem Faktor-Screening mittels One-Factor-at-a-time-Methode (OFAT) zur Identifikation dominanter Effekte und Faktorlevels, gefolgt von (b) der kategorialen Optimierung zur Bestimmung optimaler physikalischer Parameter, (c) anschließender Response Surface-Analyse für quantitative Prozessoptimierung mit Interaktionserfassung und (d) abschließender Multi-Biomasse-Validierung zum Übertragbarkeits- und Robustheitsnachweis. Diese Herangehensweise maximiert die Informationsausbeute bei effizienter Ressourcennutzung und entspricht den aktuellen Standards der industriellen Versuchsplanung. Der Ansatz übertrifft viele Publikationen durch die vollständige Hierarchie, die systematisches Screening mit statistischer Optimierung kombiniert, durch Multi-Biomasse-Validierung und umfassende Berücksichtigung kategorialer und kontinuierlicher Faktoren sowie durch statistische

Robustheit mit ausreichender Replikation und orthogonaler Blockstruktur.^[67] Als Screening-Methode wurde für vier potenziell kritische Parameter eine systematische OFAT-Analyse durchgeführt:

- Partikelgrößeneffekt: Untersuchung verschiedener Siebfractionen
- Ethanolkonzentration: Variation von 20 v% bis 96 v%
- Temperatur: Systematische Variation von 150 °C bis 240 °C
- Katalysatoreffekt: Vergleichende Analyse von Säure- und Base-Katalysatoren

Das OFAT-Verfahren besitzt eine bekannte, aber oft unterschätzte Limitation: Es kann Synergieeffekte zwischen Faktoren nicht erfassen, da immer nur ein Parameter variiert wird, während die übrigen auf einem festen Niveau gehalten werden. Dies bedeutet, dass potenzielle Wechselwirkungen (z.B. zwischen Temperatur und Ethanolkonzentration) im OFAT-Design systematisch „unsichtbar“ bleiben. Erst die anschließende 2²- und 2³-faktorielle Analyse sowie die CCD decken diese Wechselwirkungen auf. Zum Beispiel: Wenn Temperaturerhöhung bei niedrigem Ethanolgehalt die Delignifizierung um 30 w% verbessert, bei hohem Ethanolgehalt aber nur um 5 w%, würde das OFAT-Design diesen „Interaktionseffekt“ nicht detektieren – es würde nur einen mittleren Effekt berichten. Solche Synergien sind jedoch für Prozessoptimierung essenziell, da sie zeigen, unter welchen Bedingungen die maximale kombinierte Wirkung erreicht wird. Obwohl OFAT-Methoden diese bekannten Limitationen bezüglich Faktorinteraktionen aufweisen, eignen sie sich hervorragend für die initiale Identifikation dominanter Haupteffekte unter kontrollierten Bedingungen. Diese wurden unter Beibehaltung der Standardbedingungen durchgeführt. Die OFAT-Studien dienten der Bestätigung relevanter Faktorlevels und der Identifikation nicht-linearer Effekte für die nachgelagerte statistische Versuchsplanung.

3 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse der Organosolv-Ligninoptimierung dargestellt und in Relation zur einschlägigen Literatur diskutiert. Zunächst erfolgt eine biomassenspezifische Charakterisierung der fünf untersuchten Substrate, gefolgt von der systematischen Prozessoptimierung mittels Design-of-Experiment und der mechanistischen Interpretation der identifizierten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.

3.1 Biomassecharakterisierung

Die fünf betrachteten Biomassen weisen deutliche Unterschiede in ihrer chemischen Zusammensetzung auf (siehe Tabelle 3-1).

Tabelle 3-1 Chemische Zusammensetzung der fünf Biomassen.

Chemische Zusammensetzung der untersuchten Biomassen (Rebschnitt, Traubentrester, Schilfrohr, Miscanthus und Tomatenstängel) gemäß NREL-Analyseverfahren, jeweils normiert auf Trockensubstanz. Alle Messungen erfolgten in Triplikaten ($n = 3$) mit Angabe von Mittelwert \pm Standardabweichung.

Biomasse	Lignin [w%]	Cellulose [w%]	Hemicellulose [w%]	Asche [w%]
Rebschnitt (RS)	41,1 \pm 0,2	25,8 \pm 0,4	16,5 \pm 0,7	6,9 \pm 0,1
Trester (TR)	63,0 \pm 1,1	10,8 \pm 0,3	7,6 \pm 0,3	4,6 \pm 0,0
Schilfrohr (SC)	15,4 \pm 0,4	44,2 \pm 1,1	37,0 \pm 1,6	5,2 \pm 0,0
Miscanthus (MI)	23,3 \pm 0,6	49,6 \pm 1,0	18,3 \pm 1,3	3,1 \pm 0,1
Tomatenstängel (TO)	17,1 \pm 0,3	28,3 \pm 0,6	24,1 \pm 0,7	11,0 \pm 0,2

Die Charakterisierung erfolgte unter Berücksichtigung der in der Literatur dokumentierten methodischen Unsicherheiten. Templeton *et al.* berichten für National Renewable Energy Laboratory (NREL)-Protokolle relative Standardabweichungen von 1 – 3 w% für Glucan und Lignin sowie 4 – 10 w% für Nebenkompenten.^[68] Besondere Aufmerksamkeit galt der ASL-Bestimmung, da diese Methode erhebliche Interferenzen durch UV-absorbierende Verbindungen aufweisen kann und Extinktionskoeffizienten biomassenspezifisch variieren. Typischerweise bestehen lignocellulose Pflanzen aus etwa 40 – 50 w% Cellulose, 15 – 25 w% Hemicellulose und 15 – 25 w% Lignin sowie einem geringen Anteil an Asche und Extraktstoffen. Schilfrohr (SC) und Miscanthus (MI) liegen mit ihren hohen Polysaccharidgehalten (60 – 80% Holocellulose) im oberen Bereich dieser Bandbreiten, während ihr Ligninanteil mit 15 – 23 w% eher moderat ist. Im Gegensatz dazu enthält Rebschnitt (RS) mit ~40 w% bereits ungewöhnlich viel Lignin, und Trester (TR) übertrifft dies mit etwa 60 % Lignin bei sehr wenig Cellulose (nur ~10 w%).^[69] Tomatenstängel (TO) zeigen mittlere Werte für Lignin (~17 w%) und Polysaccharide, fallen jedoch durch einen außergewöhnlich hohen Aschegehalt von ~11 w% auf. Diese Werte verdeutlichen, dass TR und RS weit über dem üblichen Ligningehalt liegen, während SC und MI besonders

polysaccharidreich sind. Solche Unterschiede sind auch in der Literatur für ähnliche Biomassen zu finden: für Weinrebenschnittholz werden von 16 – 39 w% Lignin, 32 – 40 w% Cellulose und 5 – 27 w% Hemicellulose berichtet, was den hier beobachteten hohen Ligningehalt bestätigt. TR besteht zu einem Großteil aus schwer hydrolysierbaren Ballaststoffen (Lignin, unlösliche Faserstoffe), was seinen extremen Ligningehalt erklärt.^[70] Der Cellulosegehalt ist hier insofern relevant, als er die natürliche Lignin-Architektur und das H/G/S-Monolignol-Verhältnis prägt: grasartige Biomassen (SC, MI) mit hohem Cellulosegehalt (~50 w% bzw. ~52 w%) besitzen eine andere Lignin-Netzwerk-Struktur als ligninreiche Reststoffe wie TR (~10 w% Cellulose), was die Delignifizierungskinetik und die Lignineigenschaften beeinflusst. Die Auswahl dieser substratlich diversen Biomassen ermöglicht zu prüfen, ob die entwickelten DoE-Response-Surface-Modelle substratabhängig oder universal übertragbar sind. Die beobachteten Kompositionsunterschiede reflektieren sowohl botanische Unterschiede als auch Anbau- bzw. Erntebedingungen, Lagerung und regionale Variabilität. Templeton *et al.* dokumentierten für Referenzmaterialien (National Institute of Standards and Technology (NIST)-Bagasse) Kompositionsschwankungen von bis zu 15% RSD zwischen verschiedenen Chargen. Die extremen Ligningehalte von TR (63 w%) und RS (41 w%) überschreiten typische Literaturbereiche und erfordern eine biomassenspezifische Prozessadaptation. TO liegen mit ~28,3 w% Cellulose im „Mittelfeld“, jedoch verdient ihr hoher Aschegehalt ($11,0 \pm 0,2$ w%) besondere Aufmerksamkeit, da mineralische Komponenten (Carbonate, Silicate) insbesondere im geplanten Organosolv-Aufschluss mit Säurekatalyse als alkalische Puffer wirken und bis zu 20 – 30% der Säurekonzentration durch Kationenaustauschmechanismen neutralisieren können.^[71] Dies erklärt die später beobachteten reduzierten Delignifizierungsraten bei TO, während MI und SC mit < 5 w% Asche nahezu unbeeinflusste Katalysatorwirkung zeigen. Kumar *et al.* zeigen, dass bei saurer Vorbehandlung der Zuckerertrag deutlich sinkt, wenn der Aschegehalt steigt, da Basen aus der Asche die wirksame Säurekonzentration reduzieren.^[72] Insgesamt sind also MI und SC am besten für die Zellstoffgewinnung geeignet, während RS und speziell TR weniger ökonomisch für diesen Zweck erscheinen. Während NREL-Protokolle international standardisiert sind, zeigen aktuelle Studien methodische Limitationen auf. Karimi & Taherzadeh kritisieren, dass Kompositionsanalysen allein unzureichend für die Bewertung von Vorbehandlungseffekten sind.^[73] Rodrigues *et al.* empfehlen komplementäre mikrostrukturelle Charakterisierung mittels SEM, FTIR und NMR zur vollständigen Biomassecharakterisierung.^[74]

In dieser Arbeit wurde deshalb neben der chemischen Zusammensetzung auch eine granulometrische Charakterisierung der Biomassen mittels Siebanalyse durchgeführt, die auf zwei komplementären Kenngrößen beruht: Verteilungsdichte und Verteilungssumme. Die

Verteilungsdichte gibt den Mengenanteil der Partikel innerhalb eines Größenintervalls an und entspricht der Häufigkeitsverteilung. Sie ermöglicht die Identifizierung von Verteilungsschwerpunkten, die Bestimmung des Modalwerts sowie die Beurteilung der Verteilungsform (z. B. Mono- oder Bimodalität) und -breite. Die Verteilungssumme beschreibt die kumulative, normierte Größenverteilung und dient zur Ableitung von Perzentilen und Kennwerten wie dem Medianwert.^[75]

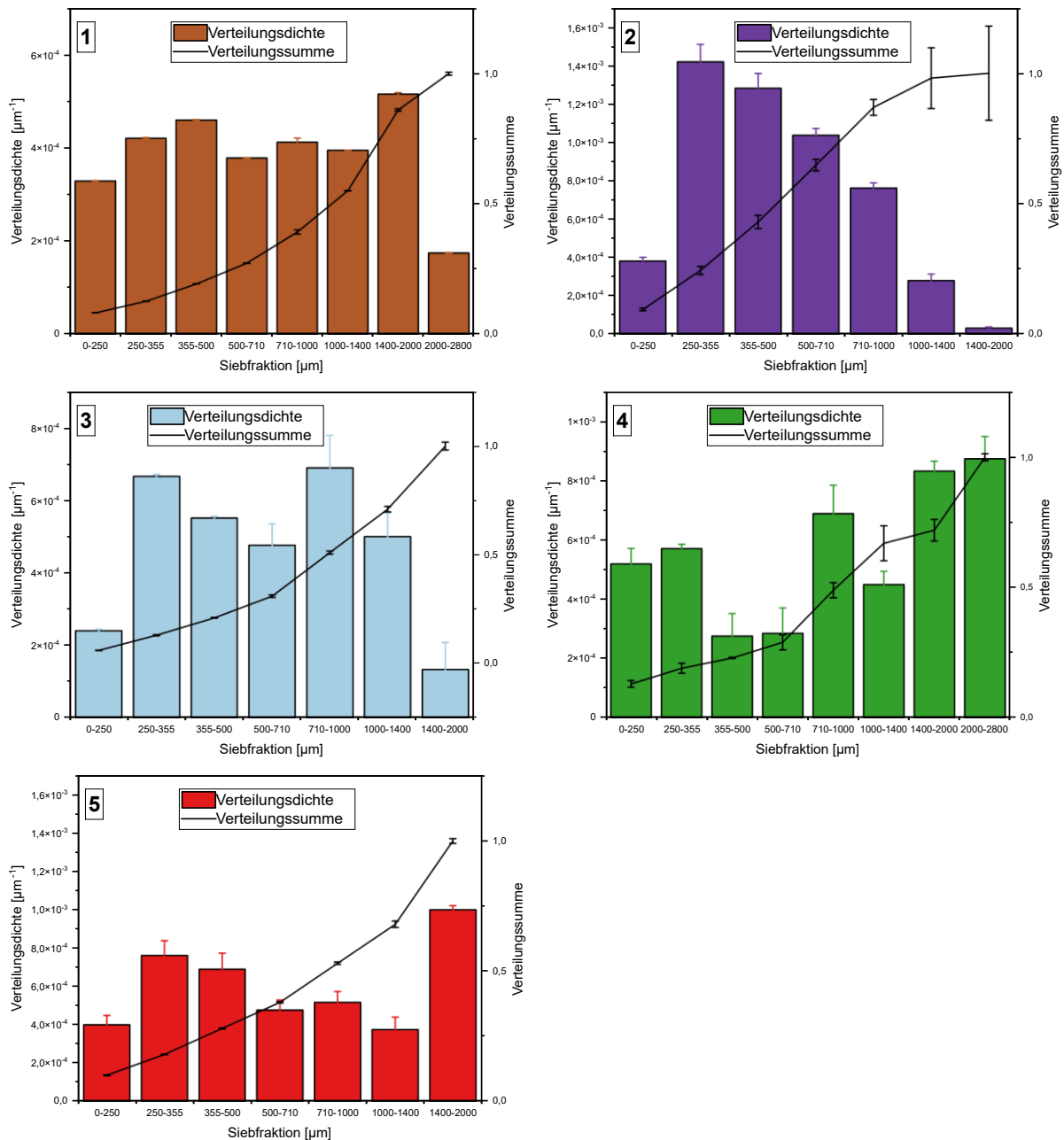


Abbildung 3.1 Partikelgrößenverteilung der Biomassen nach Zerkleinerung.

Partikelgrößenverteilungen von fünf unterschiedlichen Biomassen nach Zerkleinerung mit 2 mm Sieben. Dargestellt sind die Verteilungsdichten sowie die kumulativen Verteilungssummen für (1) RS und (2) TR, jeweils gemahlen mit einer Schneidmühle (SM 300), sowie (3) SC, (4) MI und (5) TO, jeweils gemahlen mit einer Hammermühle (HM 200).

Die Partikelgrößenverteilung beeinflusst die Weiterverarbeitung von Biomasse erheblich: Ein hoher Feinanteil vergrößert die spezifische Oberfläche und reduziert Diffusionswege, was chemische Umsetzungen wie etwa die Organosolv-Delignifizierung beschleunigen kann. Grobfraktionen hingegen unterliegen häufig Diffusions- und Abtragslimitationen. Die Siebanalyse offenbart materialabhängige Unterschiede: Schneidmühlen erzeugen ähnliche Verteilungen für RS und TR (RS: Mode 355 – 500 µm; TR: Mode 250 – 355 µm), während Hammermühlen breite, teilweise bimodale Verteilungen für Gräser produzieren (MI/SC: Moden bei <250 µm und >1000 µm). Diese Unterschiede könnten sich direkt auf die Lignin- und LCF-Architektur zurückführen lassen: Die kompakte Struktur von TR fragmentiert zu feinen Partikeln, während Fasermaterial längs reißt. Diese substratabhängige Zerkleinerungskinetik hat tiefgreifende Konsequenzen für die Lösemittelpenetration, wie nachfolgend gezeigt wird. Im Organosolv-Prozess beeinflusst die Partikelgrößenverteilung der Biomasse maßgeblich die Ligninausbeute und -qualität. Kleinere Partikel erleichtern die Durchdringung von Lösungsmittel und Katalysator, wodurch die Delignifizierung zunächst verbessert wird. Der Effekt ist jedoch nicht linear: Wildschut *et al.* beobachteten keinen signifikanten Unterschied zwischen Weizenstroh < 10 mm und < 0,5 mm. Ab einer moderaten Feinheit scheinen andere Faktoren die Ausbeute zu limitieren.^[59] Eine präzise granulometrische Charakterisierung ist daher essenziell, da bereits geringe Abweichungen in der Größenverteilung die Prozessleistung und Produkteigenschaften beeinflussen können. Die Siebanalysen der fünf untersuchten Biomassen (Abbildung 3.1) verdeutlichen erhebliche Unterschiede in Form und Breite der Partikelgrößenverteilungen, die auf Mahltechnik und Gewebestruktur zurückzuführen sind. Diese Ergebnisse bestätigen den grundsätzlichen Unterschied der Zerkleinerungsprinzipien: Schneidmühlen liefern homogenere, enger verteilte Partikel, während Hammermühlen aufgrund schlaginduzierter Fragmentierung ein breiteres Spektrum mit ausgeprägten Fein- und Grobanteilen erzeugen. Damit wird deutlich, dass die gängige Angabe einer maximalen Partikelgröße (z.B. „< 1 mm“) unzureichend ist, da sie entscheidende Unterschiede zwischen Materialien und Mahlverfahren verschleiert. Die Partikelgrößenbestimmung via Siebanalyse weist für lignocellulose Materialien aber auch bekannte Limitationen auf. Chaloupkova *et al.* demonstrierten, dass bei faserigen Materialien wie MI über 50% der Partikel auf dem 1,5-mm-Sieb verbleiben, obwohl ihre tatsächliche Länge die Sieböffnung um das 17-fache übersteigen kann.^[76] Gil *et al.* zeigten, dass die Siebanalyse primär die Partikelbreite (kürzeste Dimension) erfasst, während die Partikellänge systematisch unterschätzt wird. Für eine präzise Charakterisierung wäre eine ergänzende Bildanalytik mittels „Machine Vision“ erforderlich.^[77–79]

3.2 Charakterisierung der Biomasse-Extraktstoffe

Gemäß dem NREL-Laboranalysen-Protokoll (TP-510-42619) zur Bestimmung von Biomasse-Extraktstoffen wurde eine zweistufige Soxhlet-Extraktion angewandt^[80]: Eine Wasserextraktion löst vor allem anorganische Salze, nicht-strukturelle Saccharide sowie stickstoffhaltige Metaboliten aus dem Rohmaterial, während eine anschließende Ethanolextraktion überwiegend hydrophobe Substanzen wie Wachse, Fette, Harze, Chlorophyll und andere lipophile Komponenten herauslöst. Die erhaltenen Extrakte wurden nach Trocknung mit *N,O*-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid (BSTFA) silyliert und mittels GC/MS analysiert. Untersucht wurden so RS, TR und MI. Die drei gewählten Biomassen passen unmittelbar in das Bioraffinerie-Konzept der Arbeit. RS und TR sind Nebenprodukte einer großen Agrarindustrie (Weinbau) mit klarer Perspektive zur Wertschöpfung (z. B. Polyphenolextraktion, Ligninverwertung); MI ist ein etablierter Energie- und Faserrohstoff. Die Ausbeuten der einzelnen Extraktionsschritte sind in Tabelle 3-2 gelistet.

Tabelle 3-2 Extraktausbeuten und Restbiomasse nach Soxhlet-Extraktion.

Gravimetrisch bestimmte Extraktausbeuten (H₂O- und EtOH-Extrakte) sowie verbleibende Restbiomasse nach zweistufiger Soxhlet-Extraktion (NREL/TP-510-42619), angegeben in Gewichtsprozent und normiert auf die Trockensubstanz für RS, TR und MI. Mittelwert ± Standardabweichung, n = 3.

Biomasse	H ₂ O-Extrakt [w%]	EtOH-Extrakt [w%]	Biomasse nach Extraktion [w%]
Rebschnitt	9,32 ± 0,12	4,34 ± 0,22	86,55 ± 0,09
Trester	19,65 ± 0,06	10,60 ± 0,18	70,42 ± 0,14
Miscanthus	12,29 ± 0,21	3,81 ± 0,04	82,42 ± 0,16

Die gravimetrisch bestimmten Extraktausbeuten zeigen deutliche Unterschiede zwischen den untersuchten Biomassen. Während beim TR die höchsten Werte sowohl für Wasser- (19,65 w%) als auch für Ethanolextraktion (10,60 w%) erzielt wurden, lagen die Extraktausbeuten bei RS bzw. MI niedriger (H₂O: 9,32 w% bzw. 12,29 w%; EtOH: 4,34 w% bzw. 3,81 w%). Diese Ergebnisse spiegeln den unterschiedlichen Gehalt löslicher Komponenten wider und verdeutlichen die biomasseabhängige Varianz der Extraktausbeuten. Der verbleibende Restgehalt nach Extraktion (70 – 86 w%) liefert gleichzeitig einen Hinweis auf den hohen Anteil struktureller Polymere (Cellulose, Hemicellulose, Lignin), die den Hauptfokus des Organosolv-Aufschlusses darstellen. Die wässrige Phase enthält nach Ethanolrückgewinnung und Ligninfällung primär Hemicellulosen in Form von Pentosen (Xylose, Arabinose) sowie freigesetzte Essigsäure aus Acetylgruppen. Diese C5-Zucker können zu Furfural, Xylitol oder durch Fermentation zu Xylonsäure umgewandelt werden.^[81,82] Köchermann *et al.* demonstrierten die kinetisch kontrollierte Furfural-Produktion aus Organosolv-Hemicellulose mit Ausbeuten bis zu 52% bei 180 °C.^[83] Im Anschluss an den ersten Schritt erfolgte die chemische Derivatisierung, mit deren Hilfe polare funktionelle

Gruppen für die GC/MS-Analyse in flüchtige Derivate überführt wurden. Als Reagenz wurde hierfür BSTFA verwendet. Ziel dieses Schrittes war es, protische funktionelle Gruppen (beispielsweise -OH, -COOH) durch Trimethylsilylgruppe (TMS) zu ersetzen (siehe Abbildung 3.2).

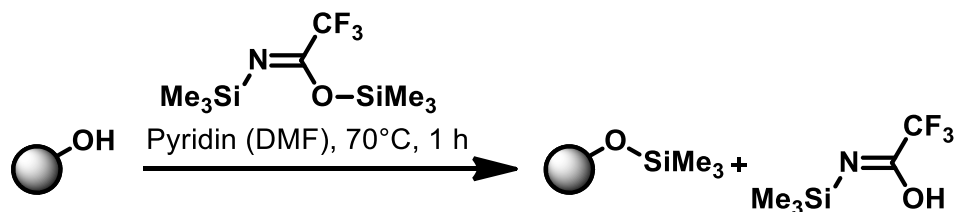


Abbildung 3.2 BSTFA-Silylierungsreaktion protischer Gruppen.^[84]

Dies führte dazu, dass die Verbindungen weniger polar, leichter flüchtig und damit gaschromatographisch besser trennbar wurden.^[85,86] Die auf dem EtOH-Extrakt basierenden Fraktionen wurden in Pyridin gelöst, da dieses als Lösungsmittel für die BSTFA-Silylierung geeignet ist.

Tabelle 3-3 GC/MS: Identifizierte Komponenten aus Rebschnitt-Extrakten.

Zehn identifizierte und semiquantitativ bestimmte Substanzen aus RS-Extrakten (H₂O und EtOH) mittels GC/MS (TMS-Derivate). Angegeben sind Retentionszeit, Substanz, charakteristische Target-Ionen (m/z, ohne das unspezifische Markerion m/z 73) und relativer Flächenanteil Area%.

Extrakt	Nr.	Retentionszeit [min]	Substanz	Target-Ionen m/z	Area%
H ₂ O	1	33,46	Weinsäure	219/292/147	6,32
	2	42,60	Ribitol	319/217/147	10,62
	3	42,96	D-Gluconsäure	333/217/147	3,62
	4	43,59	Glucopyranose	361/319/204	15,40
	5	44,14	Sorbitol	319/205/147	3,81
	6	49,58	D-Fructofuranose	437/361/204	18,34
	7	51,26	N-Methylglycin	160/116/147	9,34
	8	52,88	Apfelsäure	233/219/147	12,36
	9	56,78	Glycerol	205/147/219	3,27
	10	60,61	L-Sorbopyranose	361/217/204	3,93
Ethanol	1	52,25	Gallussäure	458/370/193	1,75
	2	53,62	Ölsäure	339/264/282	14,99
	3	56,69	Palmitinsäure	313/328/241	15,99
	4	56,76	Behensäure (C22:0)	341/356/339	0,48
	5	56,83	Linolensäure	337/264/292	2,97
	6	57,16	Stearinsäure	341/356/285	2,15
	7	64,22	Sitosterol	396/486/129	4,64
	8	64,33	1-Octacosanol	410/103/117	6,96
	9	66,03	Linolsäure	337/352/277	17,32
	10	67,28	Cis-Resveratrol	445/412/324	19,26

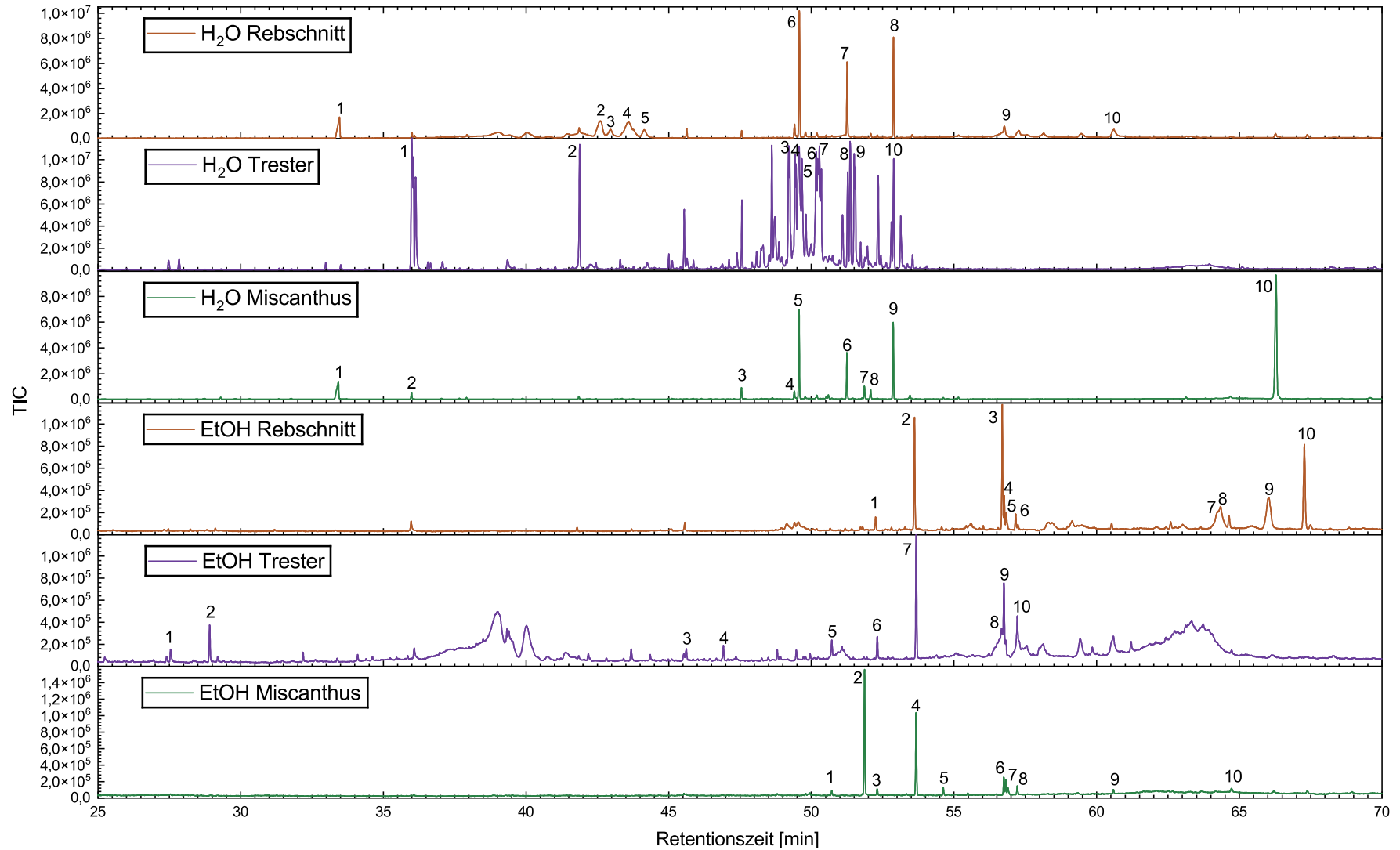


Abbildung 3.3 GC/MS-Chromatogramme der Wasser- und Ethanolextrakte.

GC/MS-TIC-Chromatogramme der Wasser- und Ethanolextrakte von RS, TR und MI. Dargestellt sind die zehn dominierenden Peaks je Extrakt mit numerischer Zuordnung zu den identifizierten Hauptkomponenten.

Für das H₂O-Extrakt musste noch ein passendes aprotisches Lösungsmittel gefunden werden, welches für die Extrakte jeder Biomasse geeignet ist. Tetrahydrofuran, Dimethylsulfoxid, Pyridin, Acetonitril und Dimethylformamid (DMF) wurden getestet, wobei sich die H₂O-Extrakte vollständig in DMF lösten. Alle Verbindungen wurden demnach als TMS-Derivate identifiziert. Exemplarisch sind die zehn größten Konzentrationen an qualifizierten Substanzen für die RS-Extrakte in Tabelle 3-3 dargestellt. Die Ergebnisse für die TR- und MI-Extrakte sind im Kapitel Weitere Anhänge (Tabelle 7-1 & Tabelle 7-2) zu finden. In Abbildung 3.3 sind alle Chromatogramme der Extrakte dargestellt. Die GC-MS-Analyse der Extraktstoffe erfolgte semiquantitativ, da eine vollständig quantitative Bestimmung mit internen Standards aufgrund der Komplexität der Extraktmatrices und der Vielzahl identifizierter Verbindungen methodisch nicht realisierbar war. Obwohl quantitative Analytik wünschenswert gewesen wäre, liefern semiquantitative Flächenprozentage dennoch wertvolle Informationen über die relative Zusammensetzung und erlauben die Identifikation dominierender Stoffklassen. Vergleichbare Studien zur Biomassecharakterisierung verwenden ebenfalls semiquantitative GC/MS-Ansätze für Screening-Zwecke.^[87,88] Die Derivatisierung mit BSTFA gewährleistet reproduzierbare Signalintensitäten, auch wenn Derivatisierungsausbeuten zwischen verschiedenen Substanzklassen variieren können. Für eine bioraffinatorische Bewertung ist die qualitative Identifikation der Extraktstoffzusammensetzung und deren relative Verteilung ausreichend, da sie die Grundlage für nachgelagerte Valorisierungsstrategien bildet. Die Auflösung der Peaks der identifizierten Substanzen reichte aus, um die Verbindungen anhand einer Übereinstimmung von mehr als 90% mittels „NIST Wiley 2014-Massenspektrenbibliothek“ zu identifizieren. Die semiquantitativen GC/MS-Analysen der Wasser- und Ethanol-extrakte aus RS, TR und MI zeigen deutliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung. Grundsätzlich dominieren in den polareren Wasserextrakten einfache Zucker und Zuckeralkohole, während (erwartungsgemäß) die mittleren bis unpolaren Ethanol-extrakte überwiegend Fettsäuren, Phytosterole und phenolische Verbindungen enthalten.^[69,89] Diese Verteilung spiegelt die Natur der Biomasse wider: TR enthält noch hohe Anteile an löslichen Kohlenhydraten (Glucose und Fructose) sowie Samenöl mit überwiegend ungesättigten Fettsäuren.^[90] Holziger RS hingegen ist stark lignifiziert und verfügt über verhältnismäßig wenig freigesetzte Zucker; die Extrakte zeigen hier verstärkt komplexere Phenole und in geringerem Maße an Fett und Wachse gebundene Lipide.^[91] MI ist meist intermediär lignifiziert, liefert aber vor allem aus Hemicelluloseanteilen leicht freisetzbare Zucker. So werden bei Heißwasser-/Wasser-Extrakten von *Miscanthus* vor allem Glucose und Xylose gefunden. Insgesamt finden sich in allen Biomassen gemeinsame Stoffgruppen (Zucker, Zuckeralkohole, Fettsäuren, Phenole, Sterole), jedoch in sehr unterschiedlichen Anteilen, was vor allem auf den Gewebetyp (Samen/Frucht vs. holziges Stängelmateriale vs. Gras) und auf Reife bzw. Lignifizierung zurückzuführen ist.^[90] In den Wasserextrakten

dominieren eindeutig Kohlenhydrate. Monosaccharide stammen vom Restzucker in den Beerenschalen und Fruchttresten. Auch MI-Extrakte enthalten signifikante Anteile an Glucose und Xylose.^[92] RS-Wasserextrakte zeigen hingegen deutlich geringere Zuckeranteile, da die Polysaccharide im mehrjährigen Holz größtenteils in Cellulose und/oder Hemicellulose gebunden sind und eine harschere Hydrolyse erfordern. Als Begleitstoffe kommen in allen Proben auch Zuckeralkohole wie Mannit oder Sorbit vor, die als pflanzliche Osmoprotektanten dienen.^[93] Aus Bioraffinerie-Sicht sind diese Zucker und Polyole besonders wertvoll: Sie können direkt fermentiert (z.B. zu Bioethanol oder organischen Säuren) oder als Spezialchemikalien (z.B. Xylitol, Mannit) eingesetzt werden.^[94,95] Die Ethanolextrakte enthalten vorwiegend lipophile Komponenten. Besonders im TR wurden diverse Fettsäuren gefunden. Hier überwiegen ungesättigte C18-Fettsäuren aus Traubenkernen (Linolsäure etwa 60%, Ölsäure ca. 18 – 20%) gefolgt von gesättigten C16:0 (Palmitinsäure) und C18:0 (Stearinsäure). Phytosterole (hauptsächlich β -Sitosterol, Stigmasterol und Campesterol) sind ebenfalls typisch für TR.^[96] Caponio *et al.* fanden zudem in Weinresten Gehalte von ca. 60 – 70% β -Sitosterol der Gesamtsterole.^[90,97] RS-Extrakte liefern weniger ungesättigte Fettsäuren, dominierend dürften hier eher Palmitinsäure, Stearinsäure und kurzkettigere Carbonsäuren sein, die aus Cutin- oder Wachskomponenten des Holzes stammen.^[98] MI-Extrakte enthalten nur geringe Fettanteile aufgrund des geringen Anteils an Samenöl in Gräsern, und ggf. Cutinester bzw. Wachse. Phytosterole sind aber pflanzenweit verbreitet; auch in den Grasstängeln dürften β -Sitosterol u. a. (Membranbestandteil) auftreten. Fettsäuren und Sterole sind für eine Bioraffinerie interessant, weil sie z. B. als Biodieselskomponenten, Lebensmittel- oder Kosmetikrohstoffe dienen. Phytosterole werden darüber hinaus als gesundheitsfördernde Nahrungsergänzung geschätzt, da sie nachweislich das LDL-Cholesterin senken.^[99] Alle drei Biomassen enthalten phenolische Komponenten, wenn auch in unterschiedlichem Anteil. TR ist besonders reich an niedermolekularen Polyphenolen wie Flavonoide (Anthocyane, Flavonole, Flavan-3-ole) und Hydroxyzimtsäuren, die sich in den Schalen und Kernen finden und antioxidative Eigenschaften besitzen. RS enthält ebenfalls phenolische Antioxidantien, aber überwiegend aus holzgebundenen Vorstufen (z. B. *p*-Cumarsäure, Stilbene wie Resveratrol). Wie aus der Literatur bekannt, werden phenolische Verbindungen aus RS aufgrund ihres bioaktiven Potentials intensiv untersucht.^[100] MI-Extrakte enthalten vor allem phenolische Säuren (Ferulasäure und *p*-Cumarsäure) aus der Graszellwand, die beim Aufschluss der Struktur verfügbar werden.^[101] Funktionell spielen Phenole eine Schlüsselrolle als Antioxidantien, chemische Ausgangsstoffe (z. B. zur Synthese von Vanillin oder Konservierungsmitteln) und natürliche Farbstoffe.^[102] Die identifizierten Stoffklassen sind für die Gestaltung einer Bioraffinerie von hoher Bedeutung. Fettsäuren aus den Extrakten eignen sich als Rohstoff für Biodiesel oder als Zwischenprodukte in der organischen Chemie, Phytosterole können als gesundheitsfördernde Additive genutzt werden.

Phenolische Verbindungen bieten Chancen als Antioxidantien, Fungizide oder Baumaterial-Vorprodukte (z. B. Tannine, Harze, Ligninderivate).^[103] In einem organischen Lösungsmittel-basierten Organosolv-Prozess würden diese Stoffe in unterschiedlichen Fraktionen anfallen. Beispielsweise können Lipide und Sterole in der organischen Phase verbleiben, während Cellulose und Hemicellulose zurückbleiben. Gleichzeitig werden phenolische Zellwandbestandteile (z. B. Ferulasäure) frei und können die Ligninfreisetzung beeinflussen. Ein Verständnis der Extraktzusammensetzung ist daher wichtig: Hochwertige Begleitstoffe wie β -Sitosterol aus Weinreste-Extrakten könnten als Co-Produkte nutzbar gemacht werden, während phenolische Reststoffe über zusätzliche Trennschritte gewonnen werden könnten. Nitzsche *et al.* zeigten, dass Nebenprodukte bis zu 30% des Gesamterlöses einer Holz-basierten Bioraffinerie beitragen können. Die identifizierten Phytosterole aus TR-Extrakten haben Marktwerte von 15 – 25 €/kg und könnten als Cholesterinsenker vermarktet werden.^[104] Die sequenzielle Extraktion von Wertstoffen vor dem Organosolv-Aufschluss folgt dem Kaskadennutzungskonzept moderner Bioraffinerien. Thoresen *et al.* argumentieren, dass die Rückgewinnung hochwertiger Begleitstoffe die Gesamtwirtschaftlichkeit um 15 – 25% verbessern kann.^[105] Obwohl die GC/MS-Identifikation wertvolle Hinweise auf verwertbare Begleitstoffe liefert, sind die semiquantitativen Daten für eine präzise techno-ökonomische Bewertung limitiert. Zukünftige Studien sollten quantitative HPLC- oder LC/MS-Methoden implementieren, um Marktpotentiale exakt zu quantifizieren. Zudem erfordert eine erfolgreiche Integration der Extraktstoff-Rückgewinnung angepasste Aufschlussbedingungen, da hohe Temperaturen sonst thermolabile Verbindungen wie Phytosterole degradieren können. Karlsson *et al.* zeigten, dass milde Extraktionsbedingungen (60 – 80 °C) notwendig sind, um wertvolle Begleitstoffe zu erhalten.^[106]

3.3 Prozessoptimierung - Einfluss der eingesetzten Biomasse

Nachdem die fünf Biomassen charakterisiert und ihre Extraktstoffzusammensetzung analysiert wurden, folgte eine systematische, hierarchische Versuchsplanung zur Prozessoptimierung. Diese wurde in zwei aufeinanderfolgenden Phasen durchgeführt: (1) Einzelfaktor-Screening (OFAT) zur Identifikation dominanter Effekte und (2) zwei- und (3) drei-faktorielle DoE-Designs zur Erfassung von Wechselwirkungen. Die Versuchstabellen mit zugehörigen Prozessparametern und Analyseergebnisse sind im Weitere Anhänge Tabelle 7-4 bis Tabelle 7-7 gelistet. Details zum Vorgehen im Organosolv-Prozess werden im Experimentellen Teil in Kapitel 5.2 näher erläutert. Zunächst wurden Lignine aller fünf Biomassen unter Standardbedingungen (<2000 μm , 1:8 FF, 170 °C, 80 v% Ethanol, 90 min) isoliert und mittels NREL-Analyse sowie FTIR charakterisiert. Diese initiale Charakterisierung bestätigt die aus der Literatur bekannte Tatsache, dass unterschiedliche Biomassen substratspezifische Lignin-Strukturmuster aufweisen,^[107] die bislang jedoch kaum als Grundlage für eine

systematische Prozessoptimierung genutzt wurden. Ein Befund, der die nachfolgende DoE-gestützte Optimierung motiviert. Die NREL-Analysen (siehe Tabelle 3-4) ergaben exemplarisch für die isolierten Organosolv-Lignine einer jeden Biomasse Aschegehalte unter 0,31 w%, ASL-Fractionen von 0,69 – 1,00 w% und AIL-Anteile zwischen 95,50 und 96,20 w%, während Restzucker (Arabinose, Galactose, Glucose, Xylose, Mannose) unter 1,30 w% lagen. Diese Werte entsprechen den bisher über NREL-Methoden ermittelten Literaturdaten und bestätigen die hohe Reinheit technischer Lignine.^[108]

Tabelle 3-4 NREL-Analyse: Lignin- und Polysaccharid-Gehalt der Organosolv-Fractionen.

Übersicht der NREL-basierten Lignin- und Polysaccharidbestandteile isolierter Organosolv-Fractionen aus RS, TR, SC, TO und MI. Enthält Aschegehalt (Ash), säurelösliches (ASL) und säureunlösliches Lignin (AIL) sowie Restsaccharid-fractionen aus Arabinose (Ara), Galactose (Gal), Glucose (Glu), Xylose (Xyl), Mannose (Man) in Gewichtsprozent.

Versuch	Ash [w%]	ASL [w%]	AIL [w%]	AIL Ash [w%]	Ara [w%]	Gal [w%]	Glu [w%]	Xyl [w%]	Man [w%]
RS-P-01b	0,23 ± 0,04	1,00 ± 0,20	95,50 ± 1,54	0,22 ± 0,03	0,12 ± 0,04	0,28 ± 0,02	0,72 ± 0,05	0,11 ± 0,01	0,04 ± 0,02
TR-P-01b	0,31 ± 0,04	0,69 ± 0,05	95,66 ± 1,44	0,09 ± 0,04	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,00	0,45 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
SC-ET-01	0,20 ± 0,11	0,81 ± 0,09	96,20 ± 0,11	0,00 ± 0,00	0,09 ± 0,04	0,09 ± 0,01	1,19 ± 0,06	0,01 ± 0,00	0,00 ± 0,00
TO-PR-01	0,19 ± 0,00	0,70 ± 0,11	96,11 ± 0,71	0,02 ± 0,00	0,06 ± 0,05	0,07 ± 0,09	1,30 ± 0,06	0,01 ± 0,00	0,00 ± 0,00
MI-ETZ-01	0,24 ± 0,04	0,78 ± 0,11	95,77 ± 0,60	0,04 ± 0,00	0,09 ± 0,05	0,11 ± 0,09	1,03 ± 0,06	0,01 ± 0,00	0,00 ± 0,00

Die FTIR-Spektren (Abbildung 3.4) zeigen typische Biomassen-Lignin-Charakteristika und erlauben einen Quervergleich technischer Ligninstrukturen. Die breite OH-Streckung bei 3600 – 3200 cm⁻¹ reflektiert das Verhältnis phenolischer zu aliphatischen OH-Gruppen, das bei S-reichen Ligninen (MI) ausgeprägter ist als bei G-dominierten Ligninen (RS), wie Santos *et al.* detailliert beschreiben.^[109] Die konjugierten C=O-/C=C-Banden bei 1650 – 1600 cm⁻¹ sind bei Gras-Ligninen stärker ausgeprägt, was den erhöhten Anteil H-Einheiten dokumentiert.^[18] Die C–O-Streckung bei 1320 – 1270 cm⁻¹ zeigt bei SC eine breite Bandenstruktur, die auf heterogene Etherbindungstypen hinweist. Schließlich korreliert die Intensität der β-O-4'-Bande bei 1030 cm⁻¹ mit der nativen Bindungsdichte und ist bei MI und RS am stärksten, was mit heteronuklearen Einzelquanten-Kohärenz (HSQC) -NMR-Quantifizierungen übereinstimmt.^[43,110] Dieses Profil unterstützt die Auswahl geeigneter Ligninfraktionen für materialwissenschaftliche Anwendungen.

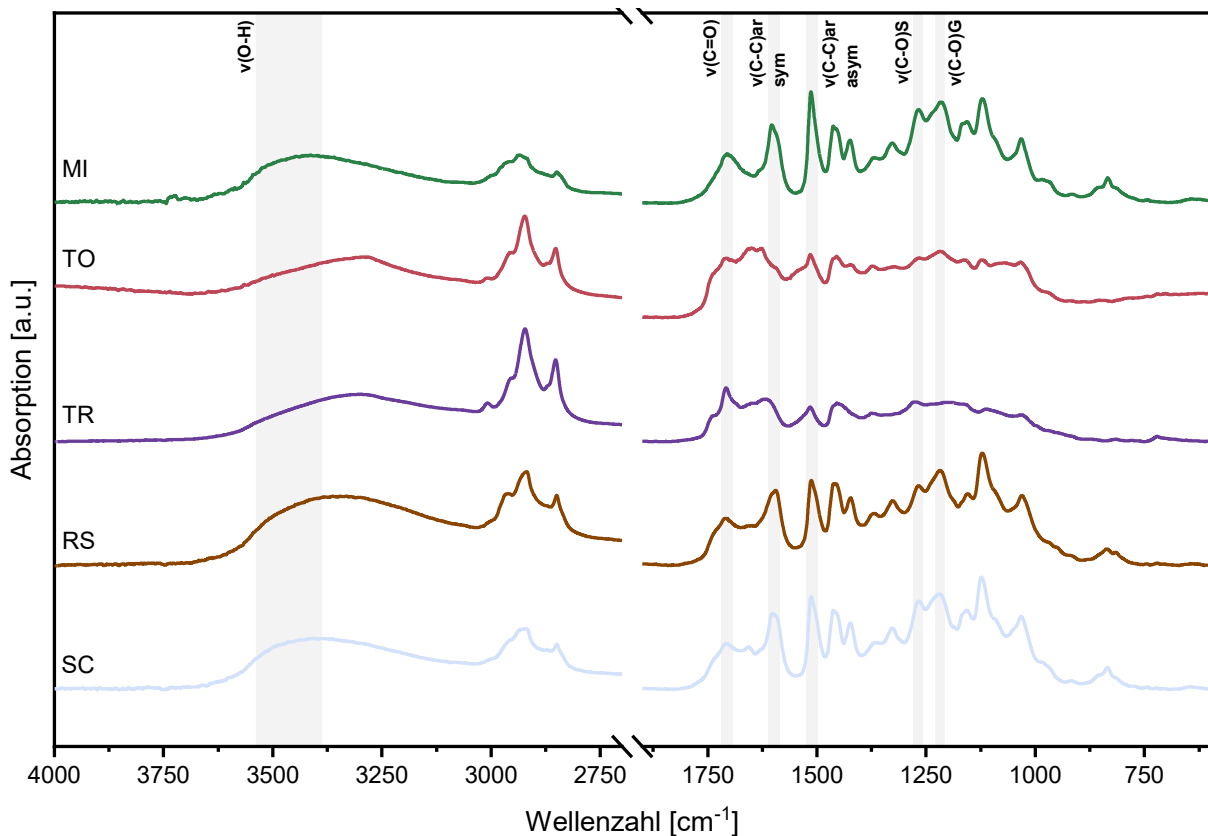


Abbildung 3.4 FTIR-Spektren: Organosolv-Ligninen unterschiedlicher Biomassen.

Vergleichende FTIR-Spektren der Organosolv-Lignine aus MI, TO, TR, RS und SC. Grau hinterlegte Bereiche markieren charakteristische Banden für OH-Streckung ($3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$), konjugierte C=O-/C=C-Streckung ($1650 - 1600 \text{ cm}^{-1}$), C–O-Streckung ($1320 - 1270 \text{ cm}^{-1}$) und β -O-4'-Etherbindungen (1030 cm^{-1}), normiert auf die aromatische C–C-Streckung bei 1510 cm^{-1} .

3.3.1 Effekt der Partikelgröße der eingesetzten Biomasse

Nachdem die Biomasse- und Extraktstoffzusammensetzungen charakterisiert wurden, folgt eine systematische Untersuchung der Effekte der Partikelgröße auf die Organosolv-Lignineigenschaften unter Standardbedingungen (1:8 FF, $170 \text{ }^\circ\text{C}$, 80 v% EtOH, 90 min). Dazu wurden sowohl RS als auch TR in einer Partikelgrößenverteilung von $2000 \mu\text{m}$, $1400 \mu\text{m}$, $1000 \mu\text{m}$, $710 \mu\text{m}$, $500 \mu\text{m}$, $355 \mu\text{m}$, sowie $250 \mu\text{m}$ verwendet. Diese Screening-Phase hatte zum Ziel, substratabhängige Limitierungen zu identifizieren, die später in der Prozessoptimierung berücksichtigt werden mussten. Die systematische Variation der Partikelgröße offenbart substratabhängige Effektmuster, die weit über klassische Oberflächenkinetik-Modelle hinausgehen. Die experimentellen Ergebnisse (Tabelle 7-3) demonstrieren ein differenziertes, nicht-monotones Verhalten, das die komplexe Interaktion zwischen Diffusionslimitierung, intrapartikularer Lösemittelpenetration und Ligninrekondensation widerspiegelt. Diese Erkenntnisse wurden durch die Veröffentlichung „Mechanochemical Tailoring of Lignin Structure: Influence of Different Particle Sizes in the Organosolv Process“ bereits ausgiebig erklärt, in welcher gezeigt wurde, dass der Mahlgrad der Biomasse einen klaren chemisch-strukturellen Einfluss auf das isolierte Organosolv-Lignin

ausübt.^[111] Die statistische Auswertung einer Einfaktor-ANOVA offenbarte dabei für RS keinen signifikanten Haupteffekt der Partikelgröße auf die Delignifizierungsausbeute ($p = 0,992$), was die mechanistische Erklärung des Plateau-Verhaltens quantitativ unterstützt und die dominante Rolle der temperatur- und konzentrationsabhängigen Parameter in den Organosolv-Bedingungen unterstreicht. Diese Partikelgrößenunabhängigkeit steht in Kontrast zu klassischen heterogenen Katalyse-Modellen und ähnelt den Befunden von Shatalov *et al.*, die für die Ethanol-Alkali-Delignifizierung von Pfahlrohr (*Arundo donax*) zeigten, dass drei kinetische Ligninfällungen mit unterschiedlichen Reaktivitäten parallel ablaufen, wobei die Gesamtauflösungsrate durch die langsamste Fällung limitiert wird.^[112] RS erreicht mit seinem relativ hohen Ligningehalt unter diesen Bedingungen unabhängig von der Partikelgröße eine Plateau-Delignifizierung. Dieses Verhalten wird durch frühere Studien zur Optimierung von Organosolv-Prozessparametern gestützt, wo demonstriert wurde, dass die Delignifizierungsausbeute unter Ethanol-Organosolv-Bedingungen primär durch Temperatur und Ethanol-Konzentration bestimmt wird, während lediglich sekundäre Effekte durch Partikelgröße und Prozesszeit existieren.^[57] Dieses Verhalten unterscheidet sich deutlich von TR, welches bei feinsten Fraktionen ($< 250 \mu\text{m}$) eine Delignifizierungsausbeute bis 21,59 w% erreicht – etwa 3,8-fach höher als bei 2 mm Partikeln. Diese substratspezifische Differenz erklärt sich durch die extreme Ligninkonzentration von TR (63 w%). Das TR-Lignin bildet aufgrund dieser höheren Konzentration eine dichtere Polymermatrix mit ausgeprägten porenfreien Regionen, wodurch gröbere Partikel mit entsprechend längeren Diffusionswegen für Lösemittel und Katalysator limitiert sind. Bei feiner Vermahlung sinken die Diffusionspfadlängen, und die Lösemittelpenetration wird verstärkt, was eine effizientere Delignifizierung ermöglicht. Ein quadratisches Regressionsmodell beschrieb die Beziehung zwischen Partikelgröße und Delignifizierung signifikant ($p = 0,002$; $R^2 = 0,5229$) und bestätigte den exponentiellen Effekt der Partikelgrößenreduktion bei diesem hochvernetzten Substrat (siehe Tabelle 7-7). Der Größenbereich von M_n , M_w , Polydispersitätsindex (PDI) und TPC liegt innerhalb des erwarteten Bereichs für Organosolv-Lignine, die aus Wein-Biomasse isoliert wurden.^[57,100,113] Die Regression von M_n gegen die Partikelgröße zeigte eine statistisch hochsignifikante quadratische Beziehung ($p < 0,001$), die etwa 87,8% der beobachteten Streuung erklärte und somit die mechanochemische Beeinflussung der Ligninstruktur durch den Mahlprozess quantitativ belegt. Ein Trend zu steigendem M_w und sinkender Partikelgröße ist erkennbar. Darüber hinaus ist er innerhalb der Grenzen der Ungenauigkeit der Einfaktor-ANOVA ($p < 0,05$, $n = 3$) in Bezug auf die größten bzw. feinsten Partikelgrößen signifikant. Das Mahlen der Biomasse zu einer feineren Konsistenz erhöht die spezifische Oberfläche, verringert die Entfernung für den Massentransport und ermöglicht die Isolierung größerer Ligninmoleküle.^[114] Darüber hinaus kann die Repolymerisation in fein gemahlene Partikeln zu höheren Molekulargewichten führen, wie in verschiedenen Studien beobachtet wurde.^[115]

Rumpf *et al.* führten eine Studie zu Organosolv-Lignin aus *Miscanthus x giganteus* und *Paulownia tomentosa* durch. Das Lignin wurde aus Biomassepartikeln unterschiedlicher Größe gewonnen: 1,6 – 2,0 mm, 0,5 – 1,0 mm und < 0,25 mm. Die Ergebnisse zeigten, dass eine kleinere Biomassepartikelgröße zu einem höheren M_w führte.^[39] Andere Autoren lieferten ebenfalls mechanochemische Erklärungen für dieses Verhalten von M_w : Zhu *et al.* schlugen eine mögliche homolytische Spaltung von β -O-4'-Bindungen vor. Dies könnte zu einer anschließenden Rekombination und/oder weiteren Radikalreaktionen der Phenoxyradikale oder des β -Radikals und möglicherweise zu höheren M_w führen.^[116] Der TPC korreliert mit der Partikelgröße der Biomasse, da die Konzentration der Phenolgruppen mit abnehmender Partikelgröße abnimmt. Obwohl es in der Literatur keine vergleichbaren Studien gibt, die sich mit den Wechselwirkungen zwischen Partikelgröße und TPC befassen, berichten einige Studien über Korrelationen zwischen M_w und TPC: Meyer *et al.* verwendeten NMR-Techniken, um die Konzentrationen der chemischen Bestandteile zu quantifizieren, die während und nach den Reaktionen der Ligninmoleküle entstanden oder abgebaut wurden. Die Entwicklung der chemischen Bestandteile wurde ebenfalls als serieller Prozess modelliert, wobei man zu dem Schluss kam, dass die Säurehydrolyse einiger Unterstrukturen zu einer Abnahme der Molekülmasse und einer Zunahme der Phenolkonzentration führte.^[117] Ovejero-Pérez *et al.* konnten diese Beobachtungen durch die Analyse ihrer HSQC-NMR-Spektren bestätigen, wonach Lignine mit höherem Phenolgehalt weniger Rekondensationssignale im aromatischen Bereich aufweisen.^[118] Der Organosolv-Prozess führt zusammen mit Vorbehandlungsmethoden zu einer chemischen Umwandlung des nativen Lignins. Infolgedessen unterscheidet sich die Häufigkeit von C-O- und C-C-Bindungen in technischem Lignin erheblich von der in nativem Lignin.^[119] Dies geht aus dem Verhältnis der Monolignole und der Verteilung der Ligninverbindungen oder Substrukturen hervor. Diese können semiquantitativ mit 2D-HSQC-NMR bestimmt werden (siehe Abbildung 3.5). Die quantitative Auswertung der HSQC-Spektren erfolgte nach Normierung auf die aromatische Gesamtintensität. Die Quantifizierungsunsicherheit wurde durch wiederholte Messungen ($n=2$) ermittelt; die mittlere RSD betrug 4 – 7%, innerhalb bekannter Literaturgenauigkeiten für 2D-NMR-Verknüpfung-Analysen.^[120] Die Spektren lassen sich in zwei Bereiche unterteilen: den Bereich der aliphatischen Seitenketten (δ_C/δ_H 50 – 90/2,8 – 5,8 ppm) und den aromatischen Bereich (δ_C/δ_H 90 – 150/6,0 – 8,0 ppm).

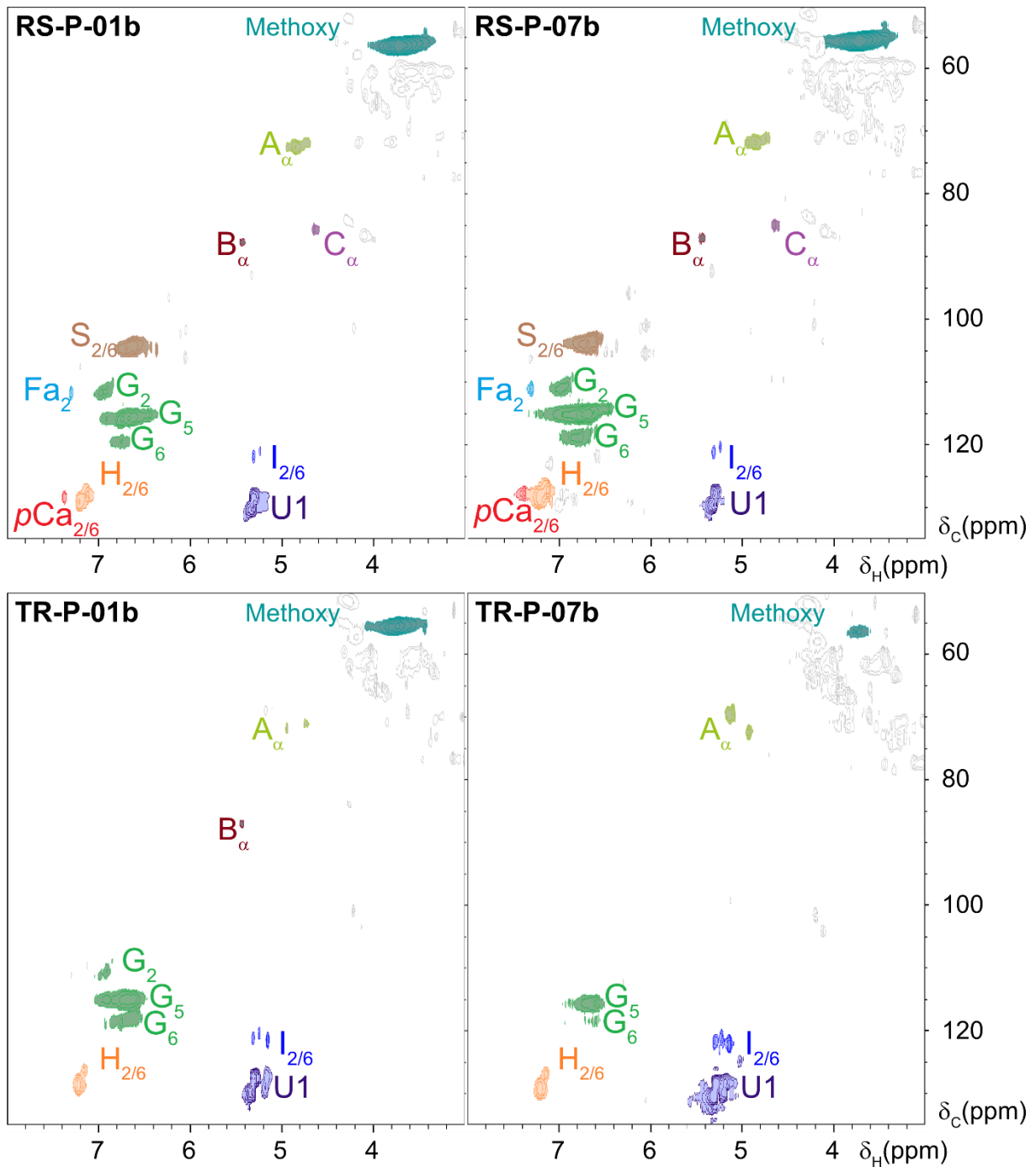


Abbildung 3.5 2D-HSQC-NMR-Spektren: Ligninstruktur motive.

2D-HSQC-NMR-Spektren von Organosolv-Ligninen aus RS und TR im Vergleich von grober (RS-P-01b, TR-P-01b) und feiner Partikelfraktion (RS-P-07b, TR-P-07b). Signifikante Signale für charakteristische aromatische Korrelationen (Monolignol-Einheiten), sowie Lignin-Kopplungsmotive und weitere Seitenketten-Strukturen sind farblich hervorgehoben.

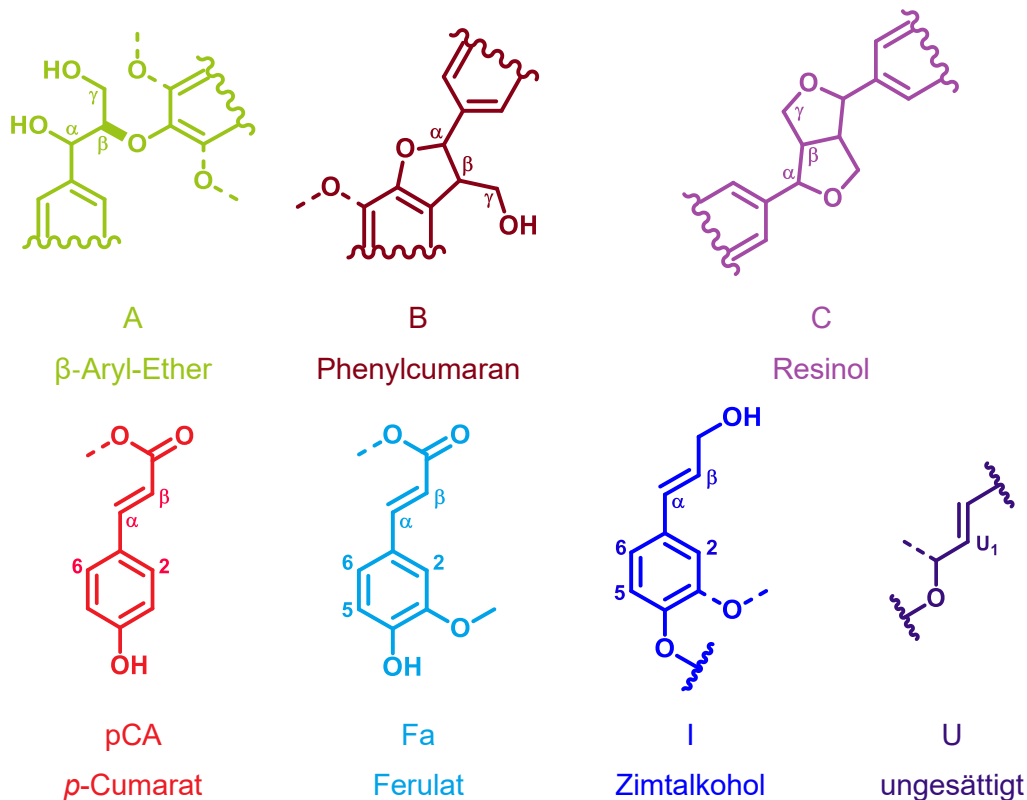


Abbildung 3.6 Strukturformeln der Kopplungsmotive.

Strukturformeln und Kopplungsmotive der wichtigsten Monolignole und Seitenketten in Lignin. Oben: A β -Aryl-Ether, B Phenylcumaran und C Resinol als repräsentative Kopplungsstrukturen der Ligninmatrix, die typischerweise in 2D-HSQC-NMR-Spektren zur Identifikation und quantitativen Analyse von Ligningruppen genutzt werden. Unten: pCa *p*-Cumarat, Fa Ferulat, I Zimtalkohol und U ungesättigte Einheiten als primäre, aromatische Bausteine. Die farbliche Zuordnung entspricht den individuellen Signalclustern im HSQC-Spektrum (siehe Abbildung 3.5).

Die Signale können den Monolignolen, verschiedenen Bindungen und Unterstrukturen zugeordnet werden, wie in Abbildung 3.6 dargestellt. Die Lignine sind in beiden Bereichen dargestellt, wobei die Farbe der Peaks der Farbe der jeweiligen Substruktur entspricht. Alle drei Monolignole wurden in den isolierten RS-Ligninproben nachgewiesen (siehe Tabelle 3-5). Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Rivas *et al.*, die Lignine aus einer Mischung verschiedener Rebsorten qualitativ untersuchten und feststellten, dass sie aus H-, G- und S-Einheiten bestehen.^[113] Im Gegensatz dazu enthalten die aus dem TR isolierten Lignine nur H- und G-Einheiten. Die Literatur liefert diesbezüglich keine ähnliche Qualifizierung. Es wurde eine ANOVA ($\alpha = 0,05$, $n = 3$) mit Tukey-Post-hoc-Test durchgeführt ($p = 0,017$). Während sich RS-P-01b und RS-P-04b in ihrer Zusammensetzung statistisch nicht unterscheiden, weist RS-P-07b einen etwas höheren Anteil an H-Einheiten auf. Die TR-Lignine enthalten einen deutlich höheren Anteil an H-Einheiten, der ein Maximum von $51,1 \pm 0,8\%$ erreicht. In beiden Biomassen steigt das H/G-Verhältnis für die kleinste Partikelgröße an, während es für die größeren Partikelgrößen in RS-P-01b/RS-P-04b nahezu konstant bleibt.

Tabelle 3-5 HSQC-NMR: Monolignol-Anteile verschiedener Partikelgrößen.

Relative Anteile der Monolignol-Bausteine Hydroxyphenyl (H), Guajacyl (G) und Syringyl (S) in den isolierten Organosolv-Ligninen aus RS und TR bei unterschiedlichen Partikelgrößen, bestimmt mittels 2D-HSQC-NMR.

Versuch	Partikelgröße [μm]	H [%]	G [%]	S [%]
RS-P-01b	2000 – 1400	17,5	50,0	31,5
RS-P-04b	710 – 500	18,3	49,8	30,9
RS-P-07b	< 250	20,9	48,8	30,3
TR-P-01b	2000 – 1400	25,4	74,6	0,0
TR-P-04b	710 – 500	44,4	55,6	0,0
TR-P-07b	< 250	51,1	48,9	0,0

Es gibt einen statistisch signifikanten Unterschied im S/G-Verhältnis zwischen RS-P-01b und RS-P-07b, obwohl dieser sehr gering ist ($p = 0,017$). Die HSQC-Spektren zeigen qualitative und quantitative Unterschiede in den Bindungen und Unterstrukturen von RS- und TR-Ligninen, ausgedrückt als Anzahl pro 100 Aromaten (Ar) in Abbildung 3.7. Der β -Arylether (A) ist in beiden Ligninen am häufigsten vorhanden, was mit ähnlichen Weinreben in der Literatur übereinstimmt.^[121]

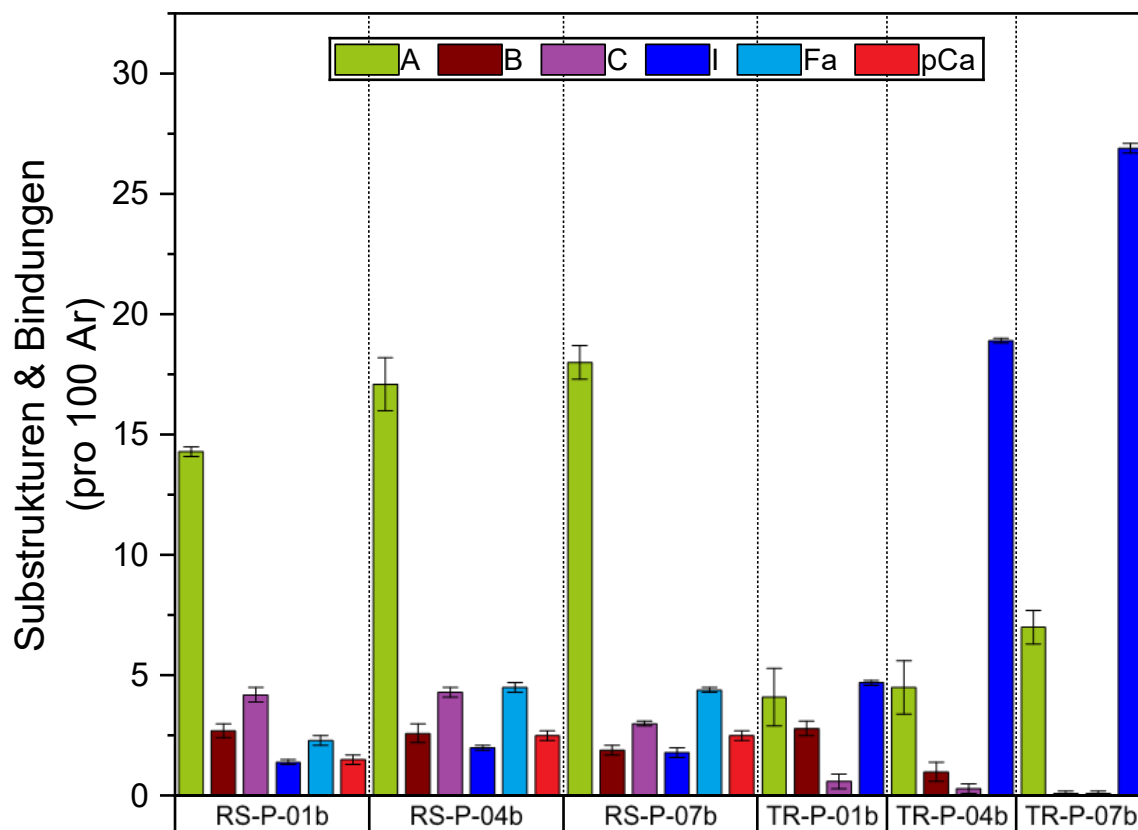


Abbildung 3.7 Quantitative Ligninstrukturanalyse.

Quantitative Auswertung typischer Ligninsubstrukturen und Kopplungsmotive (pro 100 aromatische Einheiten, Ar) in den isolierten Organosolv-Ligninen aus RS und TR bei verschiedenen Partikelgrößen, basierend auf 2D-HSQC-NMR-Analysen. Dargestellt sind β -Aryl-Ether (A), Phenylcumaran (B), Resinol (C), Zimtsäure (I), Ferulat (Fa) und p -Cumarat (pCa).

Darüber hinaus sind sowohl Phenylcumarane (B) als auch Resinol (C)-Strukturen in den isolierten technischen Ligninen vorhanden. Abgesehen von den oben genannten Hauptvertretern mit prozentualer Häufigkeit der Bindungsmotive wurden keine integrierbaren Signale für Biphenyl, Diarylether oder Spirodienon gefunden.^[116] Die Cinnamylalkohol-(I)-Endgruppe wurde in allen Ligninen nachgewiesen, mit einem Maximum von $26,9 \pm 0,2$ pro 100 Ar in TR-P-07b. Ferulat (FA) und *p*-Cumarate (pCA)-Seitenkettengruppen finden sich auch in RS-Ligninen. Die Substrukturen zeigen eine klare Korrelation mit der Partikelgröße, was durch den signifikanten Anstieg der Konzentration von A in beiden Biomassen bei abnehmender Partikelgröße belegt wird. A macht 50 – 80% der nachweisbaren Bindungstypen in den Strukturmotiven aus. Allerdings gibt es nur begrenzte Vergleichsdaten zu den Anteilen von A, die aufgrund unterschiedlicher Organosolv-Bedingungen in Ligninen verbleiben. Beispielsweise führte ein säurekatalysierter Organosolv-Prozess zu einer signifikanten Verringerung von A während der Delignifizierung. Bei einer Delignifizierungsrate von 90 w% betrug die Häufigkeit von A im isolierten Lignin nur ein Viertel des ursprünglichen nativen Wertes.^[122] Eine mögliche Erklärung für das Vorhandensein kleinerer M_w wäre, dass mehr β -O-4' gespalten wird, was zur Bildung von mehr freien phenolischen Hydroxylgruppen führen würde. Es kann angenommen werden, dass der Mahlprozess einen mechanochemischen Effekt auf die Häufigkeit von A im ursprünglichen Lignin hat. Frühere Studien haben gezeigt, dass A durch Variablen wie Mahlgeschwindigkeit und -dauer beeinflusst und dass seine Frequenz vom Fortschreiten des Mahlprozesses beeinflusst wird.^[123] Diese Unterstruktur ist häufig das Ziel von benzyllischen Oxidationen, C-O- und C-C-Spaltungen, enzymatischen und reduktiven, sowie katalytischen Ansätzen.^[28,87,124] Ähnliche Beobachtungen lassen sich für RS-P-01b, RS-P-07b, TR-P-01b und TR-P-07b machen. Der Anteil von B pro 100 Ar nimmt mit abnehmender Partikelgröße deutlich ab. Da B die zweithäufigste Unterstruktur in Hart- und Weichhölzern ist, wird ihre Maximierung für Depolymerisationsreaktionen oder Materialanwendungen als interessant angesehen.^[125] C zeigt einen ähnlichen Trend und nimmt in RS-Ligninen deutlich ab, bis sie in TR-Lignin fast verschwindet. Diese Struktur wird zunehmend als Kondensationsstruktur klassifiziert. Rumpf *et al.* beobachteten einen ähnlichen Trend bei ihren Ligninen aus *Miscanthus* und *Paulownia*, die bei unterschiedlichen Partikelgrößen isoliert wurden. Eine Abnahme der kondensierten Unterstrukturen B und C ist auch in ihren Ergebnissen erkennbar.^[39] Ein signifikanter Anstieg von FA von $2,3 \pm 0,2$ auf $4,4 \pm 0,1$ und pCA von $1,5 \pm 0,2$ auf $2,5 \pm 0,2$ in RS-Lignin mit abnehmender Partikelgröße wird in der Literatur durch mildere hydrolytische Bedingungen erklärt. In dieser Hinsicht führt eine enzymatische milde Säurehydrolyse zu einer höheren Ausbeute an pCA und FA als im Fall von gemahlenem Holzlignin.^[126] Die I der Lignine zeigen ebenfalls klare Trends in ihrer alkoholischen Endgruppe, wobei die höchste Häufigkeit in den Fraktionen mit der kleinsten Partikelgröße oder dem höchsten Molekulargewicht zu finden ist.

Insbesondere bei TR-Lignin steigt es von $4,7 \pm 0,1$ auf $26,9 \pm 0,2$ pro 100 Ar. Die im Lignin beobachteten Gruppen werden aufgrund der Instabilität von phenolischen Zimtalkoholen während des Organosolv-Prozesses wahrscheinlich verethert. Dies führt zu einem geringeren Phenolgehalt und Fraktionen mit höherem M_w . Andererseits wird angenommen, dass Enoether nach der Bildung relativ stabil sind, was den Depolymerisationsprozess verlangsamt und eine Abhängigkeit vom M_w verursachen kann.^[127] In der Literatur wird dieser relativ hohe Anteil von I oftmals im Zusammenhang mit der Einbindung in die Thermoplastsynthese beschrieben. So ermöglichen u.a. Thiol-Additionen an die Doppelbindung die Herstellung duroplastischer Harze und bieten somit das Potenzial für eine umweltfreundlichere Produktion nachhaltiger Harze auf Ligninbasis.^[128] Schließlich gibt es einen Anstieg des Signals bei 128/5,3 ppm für beide Biomassen, der mit abnehmender Partikelgröße stärker wird. Dies deutet auf die Bildung neuer Doppelbindungen aufgrund unerwünschter Dehydratisierungsprozesse hin.^[129]

Der Methoxy- und Ethoxygehalt wurde mittels HS-GC/MS bestimmt. Die Methoxygehalte (MeO) zeigen substratspezifische Partikelgrößentrends, die unterschiedliche Reaktionsmechanismen widerspiegeln. Bei RS steigt MeO von 3,09 mmol/g (RS-P-01b) auf 4,03 mmol/g (RS-P-07b), was auf effektivere Extraktion hochmethoxylierter Ligninfragmente bei besserer Lösemittelpenetration hindeutet. Im Gegensatz dazu sinkt der Methoxygehalt bei Trester von 1,90 mmol/g (grob) auf 1,50 mmol/g (fein), was thermische Demethoxylierung unter intensiveren Bedingungen anzeigt ($p = 0,003$).^[130] Diese Differenzierung ist diagnostisch für die Ligninstruktur: TR mit hohem G-Anteil (74,6%) besitzt methoxyreiche, aber sterisch exponierte Strukturen, die für Demethoxylierung anfällig sind. Der Ethoxygehalt offenbart hingegen ein definierendes Merkmal der Organosolv-Delignifizierung: *in-situ*-Ethoxylierung durch nukleophile Stabilisierung von Quinonmethid-Intermediaten. Bei RS steigt EtO drastisch von 0,35 mmol/g (grob) auf 0,79 mmol/g (fein), eine Zunahme um 126%, während TR konstant niedrig bleibt ($\sim 0,02$ mmol/g). Die signifikante nicht-lineare Abhängigkeit des Ethoxygehalts von der Partikelgröße ($p < 0,001$; quadratisches Modell; $R^2 = 0,8737$) unterstreicht die synergistische Wechselwirkung zwischen verbesserter Lösemitteldiffusion und schnellerer Ligninextraktion bei Feinvermahlung. Dieses Muster ist typisch für zwei synergistische Effekte bei feinen Partikeln: (1) höhere lokale Ethanolkonzentration durch verbesserte Diffusion, die nukleophile Stabilisierung von Benzylcarbokationen und Quinonmethiden ermöglicht, und (2) schnellere Ligninextraktion, die die Bildung stabiler benzylischer Ether (β -O-4'-Strukturen mit α -Ethoxygruppe) begünstigt.^[131] Diese α -ethoxylierten Strukturen sind kritisch, da sie C-C-Kondensationsreaktionen inhibieren und damit die Extraktion hochmolekularer Ligninfragmente ermöglichen.

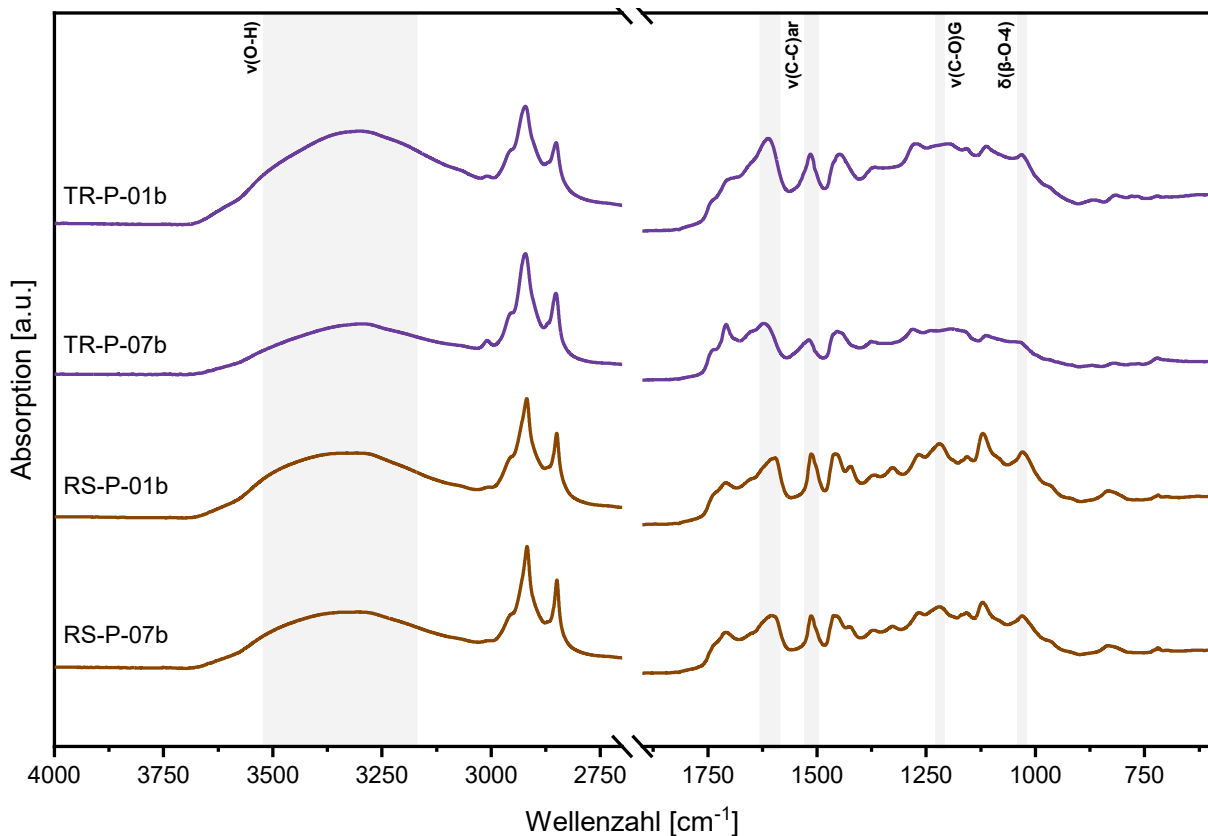


Abbildung 3.8 FTIR-Spektren: Partikelgrößeneffekt auf funktionelle Lignin-Gruppen.

FTIR-Spektren von Organosolv-Ligninen aus RS und TR bei grober und feiner Partikelgröße. Die hervorgehobenen, grauen Flächen markieren die relevanten Gruppen: breite OH-Stretch-Region ν (O-H): 3350 – 3200 cm^{-1} , aromatische C=C-Valenzschwingung ν (C-C): ca. 1600 cm^{-1} , charakteristische Etherbindung ν (C-O): 1260 – 1220 cm^{-1} sowie β -O-4'-Deformationsschwingung δ (C_{β} -O-4'): ca. 1030 cm^{-1} . Normiert auf die aromatische C-C-Streckung bei 1510 cm^{-1} .

Die inverse Korrelation zwischen MeO und EtO bei RS vs. die fehlende Ethoxylierung bei TR demonstriert zwei komplementäre, aber mechanistisch abgegrenzte Reaktionspfade: RS folgt einem Stabilisierungs-Mechanismus, bei dem Ethoxylierung die Ligninstruktur vor Rekondensation schützt, während TR einem Rekondensations-Mechanismus unterliegt, bei dem Demethoxylierung zu Oxidation und anschließender C–C-Bindungsbildung führt.^[111] Die FTIR-Spektren (Abbildung 3.8) bestätigen diese mechanistischen Befunde durch charakteristische Banden. Die breite OH-Valenzschwingung zeigt bei RS eine Intensitätszunahme mit abnehmender Partikelgröße, was konsistent ist mit dem erhöhten Phenolgehalt infolge der Delignifizierung.^[132] Im Gegensatz ist die OH-Bande bei TR über alle Partikelgrößen schwach ausgeprägt, was den niedrigen Gesamtphenolgehalt (1,38 – 1,68 mmol/g vs. 1,19 – 2,32 mmol/g bei RS) aufgrund der Dominanz der G-Einheiten reflektiert. Die aromatische C=C-Valenzschwingung (1600 und 1510 cm^{-1}) zeigt inverse Partikelgrößenabhängigkeit bei den beiden Substraten: Bei RS nimmt die Intensität mit feineren Partikeln ab, während sie bei TR zunimmt. Dies ist typisch für den Kondensationsgrad und Rekondensationsverlauf. Die C-O-Stretch-Region (1320 – 1260 cm^{-1}) zeigt bei RS eine Verbreiterung bei feinen Partikeln, ein direkter Fingerabdruck für gemischte Ether-

Populationen aus nativen und α -ethoxylierten β -O-4'-Strukturen. Bei RS nimmt die Intensität der β -O-4'-Bande mit abnehmender Partikelgröße moderat ab, während sie bei TR über alle Partikelgrößen hinweg konstant niedrig bleibt, was den hohen initialen Kondensationsgrad des TR-Lignins widerspiegelt. Das scheinbare Paradoxon zwischen FTIR-Abnahme und HSQC-Zunahme bei TR kann sich durch unterschiedliche Sensitivität erklären lassen: FTIR detektiert primär intakte β -O-4' Motive, während HSQC auch strukturell modifizierte Varianten erfasst. Zusammengefasst präsentieren die FTIR-Spektren einen spektroskopischen Fingerabdruck, der die beiden mechanistischen Pfade eindeutig differenziert: RS zeigt intensive OH-Valenzschwingung, moderate C=C- und verbreiterte C-O-Regionen sowie moderate β -O-4'-Abnahme, während Trester schwaches OH-Stretching, intensive C=C, scharfe C-O und konstant niedrige β -O-4'-Signatur (Rekondensations-Signatur) aufweisen.^[57,133] Diese orthogonale spektroskopische Validierung bestätigt, dass Partikelgröße nicht universell optimierbar ist, sondern substratspezifische, mechanistisch dirigierte Effekte aufweist, die durch die Analyse chemischer Funktionalität und spektroskopischer Qualifizierung offenbart werden.

3.3.2 Zwei-Faktor-Design: Partikelgröße + Fest:Flüssig-Verhältnis

Für die systematische Untersuchung kategorialer Faktoren wurde ein vollständig balanciertes 3x2-faktorielles Design implementiert. Zu den untersuchten Faktoren gehörten drei Stufen des Fest:Flüssig-Verhältnisses (1:4, 1:8, 1:12 (m/v)) und zwei kategoriale Partikelgrößen (0,50 – 0,25 mm; 1,00 – 0,50 mm). Das Design umfasste 12 experimentelle Läufe mit vollständiger 2-facher Replikation aller 6 Faktorkombinationen. Der Design-Raum war räumlich auf Standardbedingungen (170 °C, 90 min, 80 v%, kein Katalysator) beschränkt, um die Effekte dieser zwei Faktoren isoliert zu studieren. Die Prozessoptimierung der Organosolv-Prozesse von TO offenbart hochsignifikante Einflüsse des FF und der P auf sämtliche untersuchten Zielgrößen (Delignifizierung, M_n , M_w , TPC), wobei die statistische Auswertung mittels Response Surface Methode (RSM) und quadratischer Modellierung robuste Prognosemodelle mit Bestimmtheitsmaßen zwischen $R^2 = 0,8226 - 0,9878$ liefert. Die Pareto-Analyse der standardisierten Effekte zeigt für die Delignifizierung eine klare Dominanz des linearen Haupteffekts FF mit dem höchsten standardisierten Effekt, gefolgt von der Wechselwirkung FF x P und dem Haupteffekt P, wohingegen der quadratische Term FF^2 statistisch nicht signifikant ist ($\alpha = 0,10$), was auf eine primär durch das FF gesteuerte Delignifizierung hinweist (siehe Abbildung 3.9).^[57]

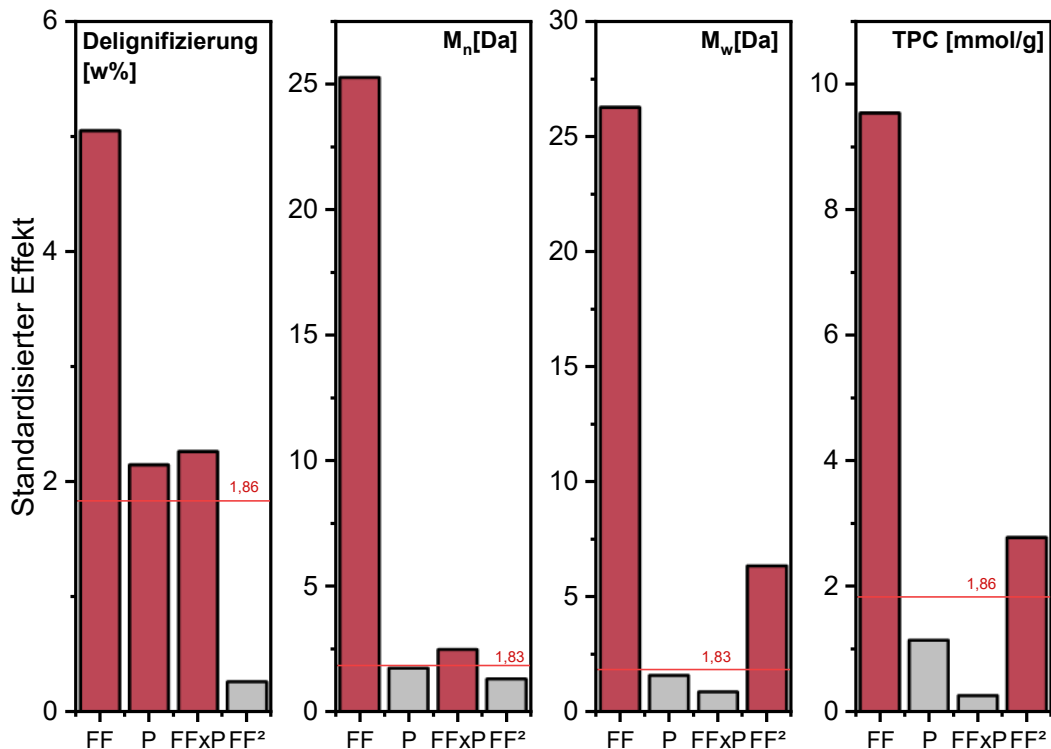


Abbildung 3.9 Pareto-Diagramm der Prozessparameter (TO).

Pareto-Diagramm der standardisierten Effekte für die Zielgröße, das die relative Bedeutung der Einflüsse der untersuchten Faktoren und deren Wechselwirkungen der TO DOE darstellt. Die rote Linie kennzeichnet das Signifikanzniveau ($\alpha = 0,10$), während graue Balken nicht-signifikante Terme repräsentieren, die aus dem Modell entfernt wurden.

Das optimale Prozessfenster zur Maximierung der Delignifizierung liegt bei $FF = 1:4$ und Partikelgröße $0,25 - 0,50$ mm mit einem prognostizierten Wert von $44,15$ w% (95%-PI: $25,45 - 62,86\%$), was einer Steigerung um den Faktor $5,2$ gegenüber dem ungünstigsten Punkt ($FF = 1:12$, Partikelgröße $0,25 - 0,50$ mm: $4,74$ w%) entspricht und somit eine Unsicherheit von ± 39 w% relativ zum Schätzwert darstellt und die Modellvorhersagekraft für einzelne Experimente begrenzt. Zur Validierung dieser Vorhersagen wären unabhängige Bestätigungsexperimente erforderlich, die im vorliegenden Konzept nicht durchgeführt wurden. Die Analyse bestätigt eine stark negative Korrelation zwischen Fest:Flüssig-Verhältnis und Delignifizierung ($r = -0,752$, $p < 0,01$), konsistent mit Literaturberichten zur inversen Beziehung zwischen Lösemittelvolumen und Delignifizierungskinetik durch Diffusionslimitierung bei hohem Fest:Flüssig-Verhältnis.^[134] Das Wechselwirkungsdiagramm in Abbildung 3.10 visualisiert den monotonen Anstieg der Delignifizierung mit zunehmendem Fest:Flüssig-Verhältnis (von ca. 10 w% bei $1:12$ auf ca. 34 w% bei $1:4$), während der Partikelgrößeneffekt eine nicht-lineare Charakteristik mit leicht erhöhter Delignifizierung bei feinerer Fraktion ($0,25 - 0,50$ mm: $25,62 \pm 17,40$ w% vs. $0,50 - 1,00$ mm: $17,17 \pm 8,55$ w%) aufweist, wenngleich dieser Unterschied statistisch nicht signifikant ist ($p > 0,10$), was möglicherweise auf kompetitive Effekte zwischen verbesserter Lösemittelpenetration bei kleineren Partikeln und erhöhter Agglomeration während der thermischen Behandlung

zurückzuführen ist.^[135] Das Wechselwirkungsdiagramm offenbart eine ausgeprägte Interaktion zwischen FF und P. Bei hohem FF (1:4) zeigt die feinere P eine deutlich höhere Delignifizierung (ca. 47 w%) als die gröbere Fraktion (ca. 31 w%), während bei einem niedrigen FF (1:12) dieser Partikelgrößeneffekt nahezu verschwindet (beide ca. 8 – 10 w%), was auf eine Schwellenwert-Kinetik hindeutet, bei der erst ausreichende Lösemittelverfügbarkeit die Vorteile der Oberflächenvergrößerung durch Mahlung realisiert. Für die Molekulargewichtsparameter zeigt sich ein invertiertes Verhaltensmuster: die Pareto-Diagramme von M_n und M_w identifizieren beide den linearen Haupteffekt FF als dominierenden Faktor mit standardisierten Effekten > 25 , gefolgt von signifikanten Wechselwirkungstermen $FF \times P$ für M_n und quadratischen Termen FF^2 für M_w . Die prognostizierten Optimalwerte zur Maximierung von M_w liegen bei $FF = 1:12$ und Partikelgröße 0,50 – 1,00 mm ($M_w = 7204$ Da, 95%-PI: 6627 – 7781 Da), gegenteilig zur Delignifizierungsoptimierung, was den angesprochenen Ausgangskonflikt zwischen hoher Ligninausbeute und hohem Ligninmolekulargewicht reflektiert. Das Haupteffektediagramm (Abb. 3.10 C) für M_w demonstriert eine nahezu lineare Zunahme mit steigendem FF (von ca. 3000 Da bei 1:4 auf ca. 6500 Da bei 1:12), mechanistisch erklärbar durch reduzierte Depolymerisierungskinetik bei geringerem Lösemittelkontakt und damit Erhaltung nativer/technischer hochmolekularer Ligninstrukturen.^[136] Die stark positive Korrelation zwischen FF und M_w ($r = +0,966$, $p < 0,001$) sowie zwischen M_n und M_w ($r = +0,963$) bestätigt die prozesskinetische Kopplung der Molekulargewichtsverteilung an die Lösemittelverfügbarkeit. Für M_n zeigt sich ein analoges Muster mit Optimum bei $FF = 1:12$ und grober Partikelgröße ($M_n = 1312$ Da, 95%-PI: 1254 – 1371 Da), wobei das quadratische Modell 98,78% der Streuung erklärt, und damit exzellente Vorhersagekraft besitzt. Die fehlende signifikante Wechselwirkung für M_w schließt auf additive, nicht-synergistische Faktorwirkung. Ein Befund, der mit früheren Studien zur Organosolv-Optimierung übereinstimmt, in denen primär lineare Haupteffekte dominieren.^[137,138] Die PDI variieren zwischen 3,1 und 6,1, wobei höhere FF tendenziell höhere PDI-Werte produzieren (1:12; PDI ca. 5,6), typisch für heterogenere Ligninagglomeration durch unvollständige Extraktion. Der TPC zeigt eine inverse Abhängigkeit vom FF mit stark negativer Korrelation ($r = -0,919$, $p < 0,001$), wobei das quadratische Modell 91,64% der Streuung erklärt und einen prognostizierten Maximalwert von 2,19 mmol/g bei $FF = 1:4$ liefert. Das Pareto-Diagramm identifiziert den linearen Term FF als dominierenden Faktor für TPC, gefolgt vom quadratischen Haupteffekt FF^2 , während P und Wechselwirkung $FF \times P$ nicht signifikant sind. Das Haupteffektediagramm (Abb. 3.10 D) visualisiert einen Abfall des TPC von 2,19 mmol/g bei $FF = 1:4$ auf 1,46 mmol/g bei $FF = 1:12$, mechanistisch erklärbar durch erhöhte Verfügbarkeit phenolischer OH-Gruppen bei intensiverer Delignifizierung und gleichzeitig reduziertem oxidativen Abbau der phenolischen Funktionalitäten bei kürzerem Lösemittelkontakt.

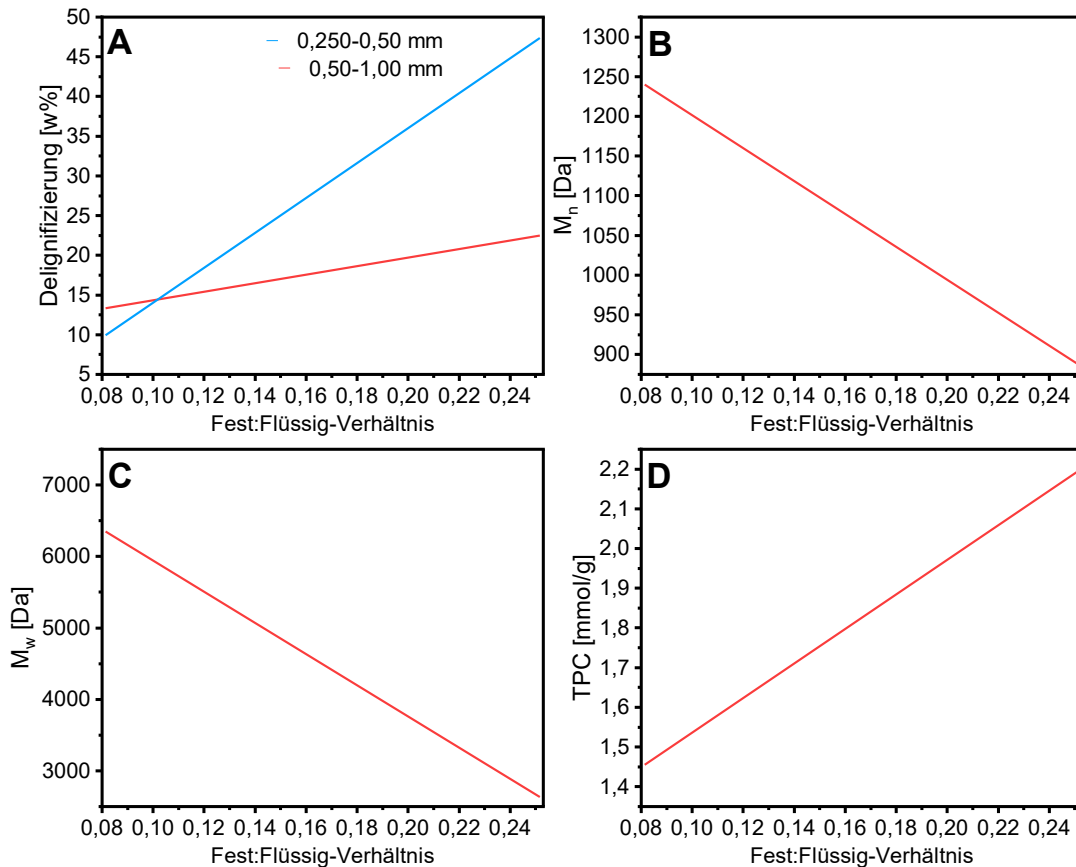


Abbildung 3.10 Wechselwirkungs- und Hauptwirkungsdiagramme (TO-Optimierung).

Wechselwirkungsdiagramm für die Zielgröße **A** Delignifizierung und Hauptwirkungsdiagramme für **B** M_n , **C** M_w und **D** TPC bei der Organosolv-Optimierung von TO. Die Diagramme veranschaulichen den Einfluss des Fest:Flüssig-Verhältnisses sowie der Partikelgröße auf die jeweiligen Zielgrößen, wobei das Wechselwirkungsdiagramm eine Interaktion beider Faktoren darstellt und die Hauptwirkungsdiagramme die mittleren Effekte der einzelnen Faktoren abbilden.

Dieser Befund korreliert mit Beobachtungen von Li *et al.*, die für Zuckerrohrbagasse mittels Box-Behnken-Design eine Steigerung des phenolischen OH-Gehalts von 2,41 auf 3,04 mmol/g bei optimierten Organosolv-Bedingungen (FF = 1:15) nachwies, wobei die β -O-4'-Spaltung als Hauptquelle freier Phenole identifiziert wurde.^[134] Die Partikelgröße zeigt für TPC einen nahezu geringen Effekt und ist möglicherweise auf die primär chemische (vs. physikalische) Natur der Phenolfreisetzung zurückzuführen. Die Modellvalidierung via Residuenanalyse zeigt für alle Zielgrößen keine systematischen Muster und akzeptable Residuenverteilungen, wenngleich für Delignifizierung und TPC jeweils ein ungewöhnlicher Datenpunkt (große Residuen) identifiziert wurde (TO-PR-05 & TO-PR-06), was auf mögliche Ausreißer durch experimentelle Artefakte hindeutet und eine Wiederholung dieser Versuche zur Validierung nahelegt. Die Optimierung offenbart einen Trade-off: Während hohe FF (1:4) und feine P (0,25 – 0,50 mm) maximale Delignifizierung und TPC liefern, resultieren niedrige FF (1:12) in maximalen Molekulargewichten – ein Zielkonflikt, der für industrielle Anwendungen eine strategische Entscheidung zwischen Ausbeute- vs. Qualitätsoptimierung erfordert.^[139] Für Hochleistungsanwendungen (z.B. Carbon-Fasern, Epoxid-Harze), die hochmolekulares Lignin

erfordern, wäre FF = 1:12 optimal, während für niedermolekulare, phenolreiche Fraktionen (z.B. Vanillin-Produktion) FF = 1:4 zu bevorzugen ist. Diese DoE-Befunde korrespondieren mit Literaturangaben, wo das FF als "very practical process parameter" identifiziert wird, dessen Optimierung primär auf delignifizierungsunabhängigen Kriterien (Handhabbarkeit, Wirtschaftlichkeit) basiert.^[57] Die hier präsentierten statistisch validierten Zusammenhänge ($p < 0,10$, hohe R^2 -Werte) liefern quantitative Grundlagen für biomassen-adaptive Prozessführung und ermöglichen eine Modellierung für scale-up-Szenarien in Organosolv-Bioraffinerien.^[140] Kritisch ist zu beachten, dass dieses Design nur ein einziges räumliches Fenster (T, Z, E) abdeckt. Die beobachteten Effekte können daher nicht auf andere Temperaturen oder Ethanolkonzentrationen extrapoliert werden. Insbesondere ist bekannt, dass die Temperatur ein sehr bedeutender Parameter für die Lignin-Depolymerisation darstellt (siehe Abschnitt 3.4.3 mit $R^2 > 0,98$ für Temperatur als Haupteffekt).

3.4 Einfluss der Organosolv-Prozessparameter - Parameterspezifische Analyse

Die substratabhängigen Partikelgrößeneffekte und Abhängigkeiten vom FF offenbarten, dass Transport- und Lösemittelzugang kritische Prozessgrößen sind. Um optimale Bedingungen zu definieren, wurden nachfolgend die verfahrenstechnischen Parameter (Lösemittelzusammensetzung und Temperatur) in OFAT variiert.

3.4.1 Effekt der Ethanolkonzentration (Einzelfaktor)

Die systematischen OFAT-Untersuchungen zur Ethanolkonzentration (20 – 80 v%) bei RS- und TR-Lignin belegen statistisch signifikante Abhängigkeiten sämtlicher Ligninstrukturparameter, wobei ein Sweet-Spot um 60 v% optimale Delignifizierung bei moderatem M_w ermöglicht (siehe Tabelle 7-4). Die Regressionsanalysen für RS zeigen für die Delignifizierung einen p-Wert von 0,001 bei $R^2 = 0,6945$ sowie für M_w ein $p < 0,001$ bei $R^2 = 0,9601$ mit einer Residuen-Standardabweichung von 205 Da, während der TPC eine inverse quadratische Korrelation aufweist ($R^2 = 0,8709$; $p < 0,001$). Vergleichbare Signifikanzniveaus zeigen sich beim TR mit p-Werten $\leq 0,028$ für alle Parameter und Residuen-Standardabweichungen von 257 Da für M_w . Diese experimentellen Befunde korrespondieren mit dem zugrundeliegenden Gleichgewicht zwischen β -O-4'-Spaltung und Rekondensation, wie aktuelle Literatur bestätigt: Appiah *et al.* demonstrieren mittels RSM, dass bei 150 °C und 8 g min⁻¹ Fließrate in einem halbkontinuierlichen Durchflussreaktor 82 w% Delignifizierung bei 59,4 β -O-4-Bindungen pro 100 Ar erreicht werden, wobei die Ethanolkonzentration bis zu 62,8 v% beträgt und direkt mit der Stabilisierung reaktiver Intermediate korreliert.^[141]

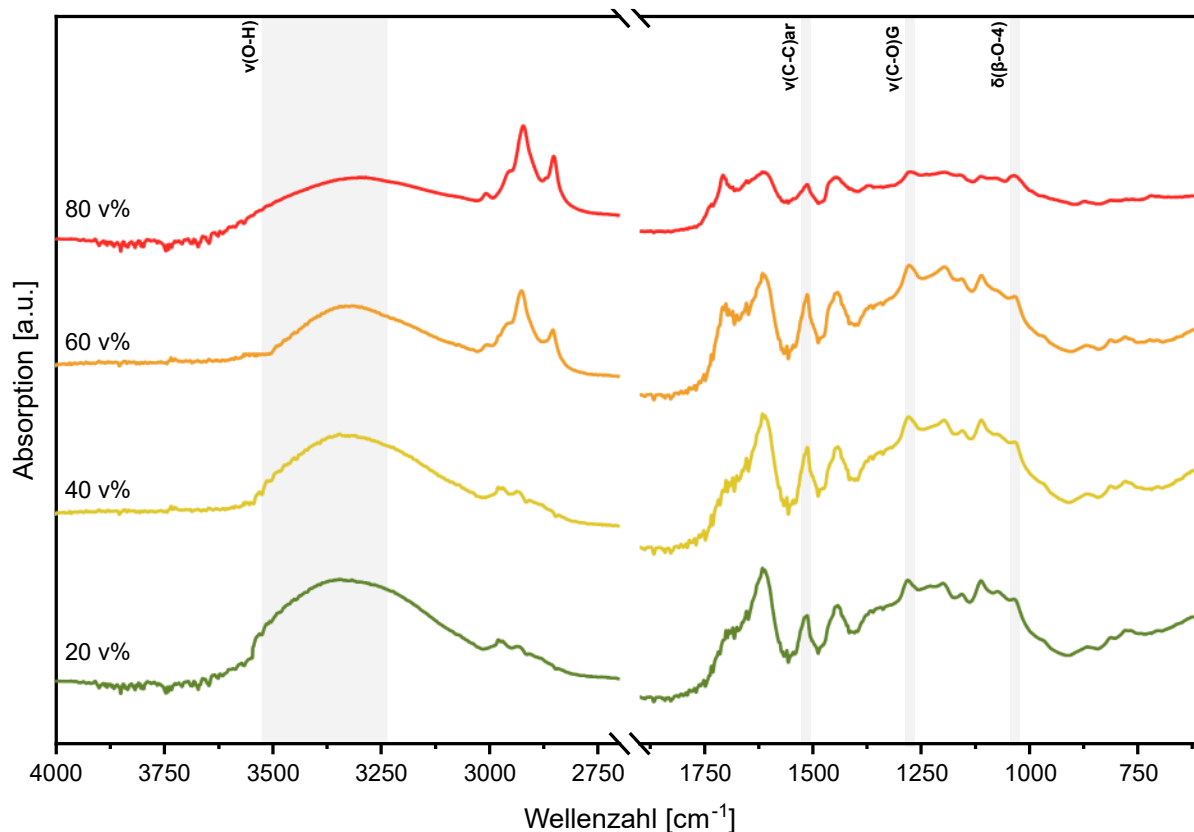


Abbildung 3.11 FTIR-Spektren: Ethanol-Konzentrationseffekt.

FTIR-Absorptionsspektren von Organosolv-Ligninen aus RS bei variierenden Ethanol-Wasser-Verhältnissen (20 – 80 v%) unter Standardbedingungen (170 °C, 90 min). Die grauen Bänder markieren charakteristische Lignin-Absorptionen: $\nu(\text{O-H})$ bei 3200 – 3600 cm^{-1} , $\nu(\text{C-C})_{\text{ar}}$ bei 1600 – 1510 cm^{-1} , $\nu(\text{C-O})_{\text{G}}$ bei 1270 cm^{-1} und $\delta(\beta\text{-O-4})$ bei 1030 cm^{-1} . Spektren normiert auf 1510 cm^{-1} .

Ročnik Kozmelj *et al.* zeigen, dass $\beta\text{-O-4}'$ -Bindungen (BDE 297,9 – 302,5 kJ/mol) bevorzugt vor α -ethoxylierten $\beta\text{-O-4}'$ -Bindungen gespalten werden, da letztere sterisch gehindert sind, was die Sweet-Spot-Charakteristik bei moderaten Ethanolanteilen erklären könnte.^[142] Das FTIR-Spektrum (Abbildung 3.11) von RS dokumentiert diese mechanistischen Zusammenhänge: Die OH-Streckbande bei 3200 – 3600 cm^{-1} zeigt mit steigender Ethanolkonzentration eine kontinuierliche Intensitätsabnahme und Bandenverbreiterung, was auf α -Ethoxylierung aliphatischer OH-Gruppen und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in einer rekondensierten Matrix hinweist. Die $\beta\text{-O-4}'$ -Etherbanden bei 1030 cm^{-1} erreichen ihr Minimum bei 60 v% Ethanol, während die C-H-Deformationsbanden bei 1460 cm^{-1} und konjugierte C=C-/C=O-Banden bei 1650-1600 cm^{-1} ab diesem Punkt zunehmen und Kondensationsreaktionen signalisieren könnten. Jasiukaitytė-Grojzdek *et al.* belegen durch wässrige Fraktionierung, dass Ethoxylierungsgrade von 32,9 – 48,9% die Rekondensation kontrollieren und gezielte OH-Gruppenverhältnisse ermöglichen,^[132] während Kenny *et al.* mittels ^{19}F -NMR die inverse Korrelation zwischen Ethanolkonzentration und phenolischen OH-Gruppen quantitativ bestätigen.^[143] Diese Befunde definieren 60 v% Ethanol als optimales Verfahrensfenster zur simultanen

Maximierung von Delignifizierung, moderatem M_w und hohem TPC durch gezielten β -O-4'-Bruch bei kontrollierter Rekondensation.

3.4.2 Effekt der Aufschlusstemperatur (Einzelfaktor)

Die OFAT-Temperaturstudie (150 – 210 °C) am SC-Lignin zeigt deutlich, wie temperaturgesteuerte Depolymerisation und anschließende Rekondensation das Ligninprofil prägen (siehe Tabelle 7-4). Die Delignifizierung steigt von etwa 23 w% bei 150 °C auf über 89 w% bei 210 °C und bestätigt die Befunde von Atanasova *et al.*, die ebenfalls maximale Delignifizierungsraten oberhalb von 200 °C berichteten.^[144] M_n nimmt kontinuierlich zu, was mit den Arbeiten von Kim *et al.* übereinstimmt, da höhere Temperaturen einerseits Depolymerisation fördern, andererseits jedoch durch verstärkte Kondensationsreaktionen größere Makromoleküle entstehen lassen.^[145] M_w zeigt ein charakteristisches Minimum im Bereich 190 – 200 °C und nimmt bei noch höheren Temperaturen wieder zu, was Brandner *et al.* ebenfalls beobachten, wenn Kondensation die Spaltung überwiegt.^[49] Der TPC verhält sich quadratisch-antiproportional zu M_w – dieser sinkt bis etwa 186 °C, wenn Depolymerisation am ausgeprägtesten ist, und steigt danach leicht wieder an, da rekondensierte Strukturen weniger freie Phenolgruppen aufweisen.^[146] ANOVA-Analysen belegen signifikante Temperatureffekte ($p < 0,001$) bei hoher Modellanpassung ($R^2 \geq 0,93$); Validierungen durch Residuen- und Konfidenzintervall-Prüfungen bestätigen die Zuverlässigkeit der Ergebnisse. Insgesamt untermauern diese Daten den kritischen Temperaturbereich um 190 – 200 °C als „Sweet Spot“ für die Maximierung der Depolymerisation vor kondensationsbedingtem Molekulargewichtszunahme und liefern wertvolle Ansatzpunkte für die anschließende DOE-basierte Prozessoptimierung. Die FTIR-Spektren (Abbildung 3.12) bestätigen die temperaturinduzierten strukturellen Modifikationen des SC-Lignins und liefern komplementäre Evidenz zu den quantitativen OFAT-Parametern. Die OH-Streckbande bei 3600 – 3200 cm^{-1} zeigt eine Intensitätsabnahme von 150 °C zu 210 °C, was auf thermische Degradation phenolischer OH-Gruppen und verstärkte Ethoxylierung hinweisen könnte. Appiah *et al.* zeigen, dass bei niedrigen Temperaturen (120 °C) noch 62 β -O-4'-Bindungen pro 100 Ar erhalten bleiben, bei 160 °C jedoch ein vollständiger Verlust auftritt.^[141] Die C=C-Streckbande bei 1600 – 1510 cm^{-1} intensiviert sich bei 210 °C erheblich und signalisiert verstärkte aromatische Kondensation durch elektrophile Substitution, wie Brandner *et al.* für Durchflusssysteme beschreiben.^[49] Besonders relevant ist das Verhalten der C-O-Valenzbande bei 1320 – 1270 cm^{-1} , die mit steigender Temperatur verbreitert und auf strukturelle Heterogenität durch partielle Etherspaltungen hindeutet. Die β -O-4'-Bande bei 1030 cm^{-1} erreicht ihr Minimum bei 170 – 190 °C und steigt bei 210 °C wieder an, was die maximale β -O-4'-Spaltung bei moderaten Temperaturen und nachfolgende Repolymerisation bestätigt.

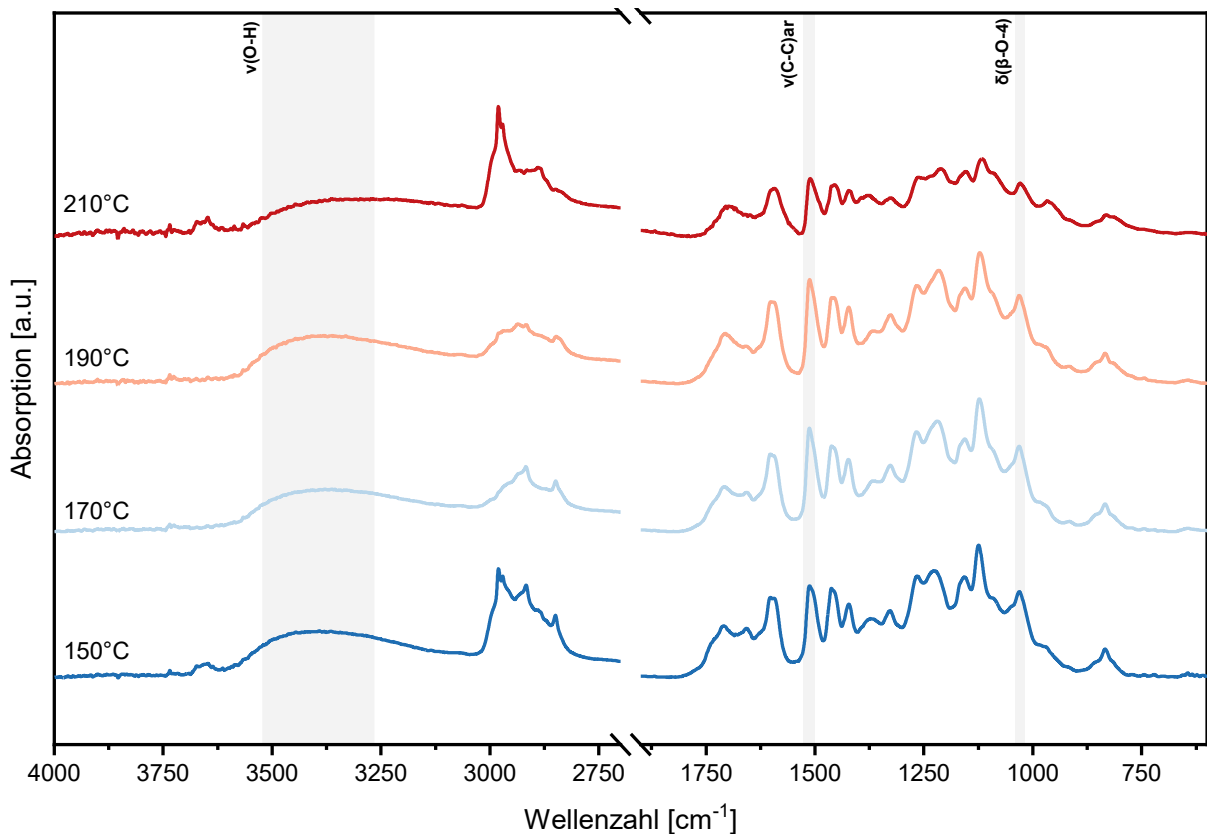


Abbildung 3.12 FTIR-Spektren: Temperatureinfluss auf Ligninstruktur.

FTIR-Spektren von Schilfrohr-Lignin bei 150, 170, 190 und 210 °C (80 v% EtOH, 90 min), normiert auf die aromatische $\nu(\text{C-C})$ -Bande bei 1510 cm^{-1} . Graue Bereiche markieren die $\nu(\text{O-H})$ ($3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$), $\nu(\text{C-C})_{\text{ar}}$ ($1600 - 1510 \text{ cm}^{-1}$), $\nu(\text{C-O})$ ($1320 - 1270 \text{ cm}^{-1}$) und $\delta(\beta\text{-O-4})$ (1030 cm^{-1}). Spektren normiert auf 1510 cm^{-1} .

Jasiukaiytė-Grojzdek *et al.* berichten, dass bei 140 °C noch 54 $\beta\text{-O-4}'$ -Bindungen pro 100 C_9 -Einheiten erhalten bleiben, während bei 180 °C nur 2 – 8 Bindungen erhalten bleiben, was die drastische temperaturinduzierte Degradation quantifiziert.^[132] Diese spektroskopischen Profile korrespondieren mit der beschriebenen Sweet-Spot-Charakteristik um $190 - 200 \text{ °C}$ und liefern analytische Marker für die gezielte Kontrolle der $\beta\text{-O-4}'$ -Spaltung vs. Rekondensation in industriellen Organosolv-Verfahren. Die relative Intensität der $\beta\text{-O-4}'$ -Deformationsschwingung (δ 1030 cm^{-1}) sinkt von 0,65 (bei 150 °C) auf 0,28 (bei 210 °C), was auf eine Spaltung von etwa 57% der β -Ether-Bindungen hindeutet. Diese Abnahme korreliert linear mit der gravimetrisch bestimmten Delignifizierung ($R^2 = 0,89$, Tabelle 3-6), was die FTIR-Spektroskopie als schnelle Prozessüberwachungsmethode validiert. Parallel steigt die OH-Streckregion ($3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$) konsistent mit der Generierung freier Phenolgruppen durch Etherspaltung.

3.4.3 Zwei-Faktor-Design: Ethanolkonzentration x Temperatur

Nachdem die Einzelfaktor-Effekte identifiziert wurden, folgten systematische Wechselwirkungsstudien, die die beiden dominantesten Parameter (Ethanolkonzentration und Temperatur) in zwei- und drei-faktoriellen Designs kombinierten. Im vorliegenden Versuch

standen zwei Zielgrößen im besonderen Fokus – der TPC und M_w – die häufig gegensätzliche Optimierungsanforderungen erfordern. In Extraktionsprozessen ist es generell nur selten möglich, beide Zielgrößen gleichzeitig maximal zu steigern. Dementsprechend war das Ziel, unter den gewählten Bedingungen eine Pareto-optimale Balance zwischen hohem TPC bzw. M_w und einer günstigen Ausbeute zu finden. In der Planung wurden für zwei bzw. drei quantitative Faktoren jeweils Wirkungsflächen-Versuchspläne verwendet. Für Experimente mit zwei Faktoren entsprach dies oft einem vollständigen faktoriellen Design (2^2 oder 3^2) mit wiederholten Zentrumsunkten. Bei drei Faktoren wurden Varianten eines CCD verwendet. Solche Pläne kombinieren einen faktoriellen Grundplan mit Sternpunkten und mehrfachen Mittelpunktwiederholungen, sodass auch quadratische Effekte modelliert werden können. Dabei sind die Faktorstufen üblicherweise kodiert als -1 (niedrig), 0 (Mittel) und $+1$ (hoch), wobei der Mittelpunkt mehrfach repliziert wird. Dies dient der Abschätzung des Versuchsfehlers und der Überprüfung auf etwaige Krümmung der Antwortfunktion.^[147] Das zwei-faktorielle Design wurde jeweils an RS und SC durchgeführt. Die Ethanolkonzentration variierte zwischen 50 – 96 v%, die Temperatur zwischen 150 – 240 °C, während Reaktionszeit (90 min), FF (1:8) und $P > 2000 \mu\text{m}$ konstant gehalten wurden.

Tabelle 7-6 (RS, SC) dokumentiert die Versuchsorganisation, während die vollständigen statistischen Auswertungen in Tabelle 7-9 und Tabelle 7-10 dargestellt sind. Die Varianzanalyse für die Delignifizierung des RS-Lignin (Tabelle 7-9) zeigt ein hochsignifikantes Regressionsmodell ($F = 59,91$; $p < 0,001$) mit $R^2 = 0,970$; $R^2(\text{adj}) = 0,954$ und $R^2(\text{pred}) = 0,912$. Besonders aufschlussreich sind die statistischen Effekte: Der positive lineare Temperatureffekt (Koeffizient: $+10,803$; $p < 0,001$) überwiegt deutlich den negativen Ethanolkonzentrationseffekt (Koeffizient: $-5,212$; $p < 0,001$), was ein kontraintuitives Ergebnis darstellt und durch biomassespezifische Effekte zu erklären ist. Die positive Temperaturabhängigkeit (bis zu optimalen $\sim 175 - 190 \text{ }^\circ\text{C}$) wird klassischerweise durch erhöhte kinetische Energien und verbesserte Lösemittelpenetration erklärt. Der negative Ethanoleffekt bei hohen Konzentrationen wird in der Literatur als Lösungsmittelleffekt interpretiert: Während mittlere Ethanolkonzentrationen (60 – 70 v%) die Lignin-Sättigung optimieren, führen hohe Konzentrationen ($> 75 \text{ v\%}$) zur Reduktion der Lösemittelpolarität, was die Solvation polarer Ligninkomponenten beeinträchtigt. Choi *et al.* sowie Li *et al.* demonstrierten experimentell, dass die optimale Ethanolkonzentration biomassespezifisch variiert und durch das H/G/S-Verhältnis bestimmt wird. Für grasartige Biomassen mit höherem H-Anteil zeigt sich ein anderes Optimum als für holzartige Biomassen.^[43,148] Die signifikanten quadratischen Terme (T^2 : $p = 0,004$; E^2 : $p = 0,013$) mit negativen Koeffizienten ($-4,63$ bzw. $-3,82$) deuten auf ein Optimum hin, bei dem weitere Steigerungen kontraproduktiv wirken.^[149] Dies wird mechanistisch mit Kondensationsreaktionen erklärt (siehe Abschnitt 2). Der

signifikante negative Wechselwirkungskoeffizient TxE (-3,826; $p < 0,001$) ist zentral für die Interpretation. Dies bedeutet, dass die positive Wirkung der Temperaturerhöhung bei hohen Ethanolkonzentrationen abgeschwächt wird. Die DoE-Analyse für die Delignifizierung von SC (Tabelle 7-10) offenbart ein unterschiedliches Reaktionsmuster mit $R^2 = 0,949$ ($p = 0,003$). Der positive Temperatureffekt ist deutlicher (Koeffizient: +23,52; $p = 0,001$) als bei RS, während die Ethanolkonzentration nur schwach signifikant ist ($p = 0,563$). Dies ist eine Beobachtung, die durch die botanische Natur von Gräsern zu erklären ist. SC enthält als Gras signifikante Mengen an H-Einheiten und acylierte Monolignole (*p*-Cumarat, Ferulat), während RS als Holzrest primär G- und S-Einheiten enthält. Diese strukturellen Unterschiede haben direkte Konsequenzen: Acylierte Strukturen sind unter Organosolv-Bedingungen (insbesondere mit Ethanol und Säurekatalyse) für hydrolytische Spaltung anfällig. Die Ester-Bindungen sind bereits bei moderaten Temperaturen (120 – 150 °C) spaltbar, während α -O-4'- und β -O-4'-Bindungen höhere E_a erfordern. Dies erklärt die schwächere Abhängigkeit von der Ethanolkonzentration bei Gräsern: Die Delignifizierung wird nicht primär durch Lösemittelpolarität limitiert, sondern durch die Hydrolysekinetik der Ester- und Etherbindungen. Der stärkere Temperatureffekt bei SC (23,52 vs. 10,80 bei RS) deutet auf höhere E_a bei grasartigen Ligninen hin. Dies wird durch das Vorhandensein von kondensierten Strukturen (β - β' , 5-5'-Bindungen) erklärt, die durch die höheren G-Gehalte induziert werden. Die E_a für die Spaltung dieser C-C-Bindungen liegt über 60 kJ/mol, während α -O-4'- und β -O-4'-Etherbindungen Aktivierungsenergien von 80 – 150 kJ/mol aufweisen. Die Wechselwirkungsanalyse zwischen Temperatur und Ethanolkonzentration wird in Abbildung 3.13 visuell dargestellt und offenbart substratabhängige Unterschiede, die über klassische additive Modelle hinausgehen. Für RS zeigt sich ein starker Ethanol-Effekt auf die Delignifizierung, der sich bei höheren Temperaturen (> 200 °C) abschwächt. Dies lässt sich mechanistisch mit konkurrierenden Effekten erklären: Während moderate Ethanolgehalte (60 – 70 v%) bei niedrigen bis mittleren Temperaturen (150 – 190 °C) die optimale Ligninlöslichkeit bieten, führt die Kombination sehr hoher Ethanolgehalte (> 80 v%) mit hohen Temperaturen (> 210 °C) zu verstärkten Rekondensationsreaktionen. Pandey und Kim zeigen, dass bei extremen Bedingungen phenolische Radikale entstehen, die sekundäre C-C-Bindungen ausbilden und das Lignin somit weniger löslich machen.^[150] Im Gegensatz dazu ist SC als grasartige Biomasse stark temperaturgetrieben, während der Effekt der Ethanolkonzentration vernachlässigbar ist. Die teilweise hohen Delignifizierungsgrade bei SC (> 90 w%) sind dabei auf erschwerte Ligninaufarbeitung zurückzuführen, da das fragmentierte, grasbasierte Lignin schwächer ausgefällt wird und stärker gelöst bleibt.^[151] M_w zeigt für beide Biomassen ein konsistentes U-förmiges Muster mit Minimum im Bereich von 190 – 200 °C, gefolgt von Rekondensation bei höheren Temperaturen.

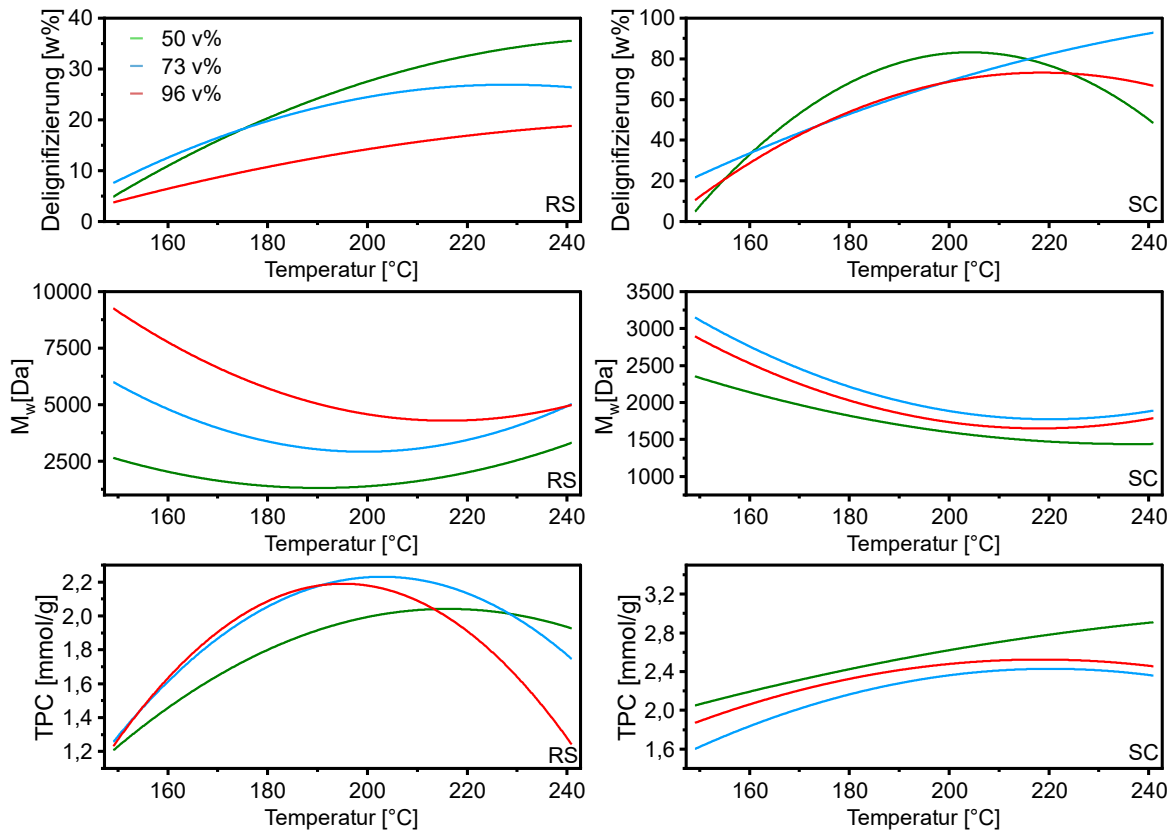


Abbildung 3.13 Response-Surface: Ethanol x Temperatur Trade-off.

Wechselwirkungseffekte von der Ethanolkonzentration und Temperatur auf Delignifizierung, Molekulargewicht und Gesamtphenolgehalt nach CCD für RS (links, holzartig) und SC (rechts, grasartig).

Dies wird durch die temperaturabhängige Gleichgewichtsverschiebung zwischen Depolymerisation und Rekondensation erklärt, ein Phänomen, das Huang *et al.* und Bergrath *et al.* systematisch für Lignine dokumentieren.^[57,152] Der gegenphasige TPC-Verlauf mit einem Maximum bei ~180 – 190 °C und Rückgang bei höheren Temperaturen unterstreicht den Trade-off. Bedingungen, die Delignifizierung maximieren, fragmentieren Lignin so stark, dass phenolische Endgruppen durch Kondensation verloren gehen. Diese Befunde definieren für beide Substrate ein enges Optimierungsfenster bei ca. 180 – 200 °C mit substratspezifischen Ethanolkonzentrationen, wo Delignifizierung, M_w und TPC gleichzeitig „günstig“ ausfallen. Die Molekulargewichtseigenschaften weisen unterschiedliche Prozessabhängigkeiten auf. Für M_n zeigt das RS-Lignin (Tabelle 7-9) ein Modell mit $R^2 = 0,787$ ($p = 0,002$), das schwächer als das Delignifizierungsmodell ist. Der Temperatureffekt auf M_n ist linear und negativ (Koeffizient: -108,2; $p < 0,001$), d.h., höhere Temperaturen führen zu niedrigerem M_n . Dies ist mechanistisch mit gesteigerter Depolymerisation erklärbar: Höhere thermische Energie fördert die Spaltung von Lignin-Bindungen, speziell der labilen α -O-4'- und β -O-4'-Etherbindungen (E_a von 80 – 150 kJ/mol). Der Ethanolkonzentrationseffekt auf M_n ist schwach und nicht signifikant ($p = 0,128$). Dies deutet darauf hin, dass die Lösemittelpolarität die Fragmentierung von Lignin nicht direkt beeinflusst, sondern primär die Delignifizierungseffizienz (siehe Tabelle 3-6). Die

Fragmentierung wird durch kinetisch-thermische Prozesse (Bindungsspaltung) dominiert, nicht durch thermodynamische Solvatationseffekte. Der signifikante E^2 Term ($p = 0,028$, Koeff. $-83,0$) deutet darauf hin, dass mittlere Ethanolkonzentrationen (60 – 70 v%) für ein moderateres Molekulargewicht optimal sind. Bei sehr niedrigen oder sehr hohen Konzentrationen wird das M_n nicht wesentlich reduziert, vermutlich weil die Lösemittelleffizienz limitierend wirkt. Das M_w -Modell für RS zeigt $R^2 = 0,909$ ($p < 0,001$) eine bessere Vorhersagekraft als das M_n -Modell. Die größeren Moleküle (die stärker zu M_w beitragen) scheinen also stärker durch Prozessparameter beeinflusst zu werden als Moleküle durchschnittlicher Größe. Der stark negative Temperatureffekt auf M_w (Koeff. $-611,4$; $p < 0,001$) ist etwa um das 5,6-fache größer als auf M_n (Koeff. $-108,2$), was auf eine differentielle Fragmentation hindeutet: Große Ligninmoleküle werden bei höheren Temperaturen bevorzugt fragmentiert. Dies spiegelt sich bei der Temperaturerhöhung nieder: Ein höherer PDI bei niedriger Temperatur und ein niedrigerer PDI bei hoher Temperatur bedeutet, dass die Temperaturerhöhung die Molekulargewichtsheterogenität reduziert und somit ein günstiger Hebel ist für nachgelagerte Anwendungen, die eine hohe Homogenität des Molekulargewichtes erfordern. In Tabelle 7-9 zeigt das TPC-Modell für RS $R^2 = 0,793$ ($p < 0,001$). Der Koeffizient ($+0,4533$, $p < 0,001$) dokumentiert, dass eine Temperaturerhöhung zu mehr freien phenolischen Gruppen führt. Dies ist konsistent mit der erhöhten Spaltungskinetik von C-O-Bindungen, die Phenole freisetzen. Die BDE für β -O-4'-Bindungen betragen 285 – 301 kJ/mol (für die C_β -O-Bindung), sodass die Erhöhung von 150 °C auf 200 °C eine signifikante Steigerung der Reaktionsrate ermöglicht (Arrhenius-Gesetz mit $E_A \approx 120 - 150$ kJ/mol für Organosolv-Prozesse). Der negative Koeffizient für die Ethanolkonzentration ($E: -0,2326$; $p = 0,001$) wird durch zwei Mechanismen erklärt: Bei höherer Ethanolkonzentration werden freigesetzte phenolische Gruppen besser solvatisiert und bleiben stabil in Lösung, wodurch ihre Rückreaktion zu polymeren Kondensationsprodukten gehemmt wird. Gleichzeitig erhöht sich durch die gesteigerte Ethanolkonzentration die Pufferwirkung der Lösung, was pH-Schwankungen minimiert und pH-abhängige Kondensationsreaktionen selektiv unterdrückt.

3.4.4 Drei-Faktor-Design: Ethanolkonzentration x Temperatur x Zeit

Die Drei-Faktor-Design wurden an TR und MI durchgeführt, wobei Ethanolkonzentration (70 – 96 v%), Aufschlusstemperatur (150 – 240 °C) und Reaktionszeit (60 – 120 min) systematisch variiert wurden, während P (TR < 2000 μ m, MI 1000 – 500 μ m) und FF (1:8) konstant gehalten wurden. Tabelle 7-7 (TR, MI) dokumentiert den Experimentierplan mit den jeweiligen Versuchsparametern, während die vollständigen statistischen Auswertungen in Tabelle 7-11 und

Tabelle 7-12 im Anhang dargestellt sind. Das CCD-Design für TR (Tabelle 7-11) mit drei Faktoren (T, Z, E) und vier Zielgrößen (Delignifizierung, M_n , M_w , TPC) zeigt erhebliche Modellkomplexität mit multiplanen Wechselwirkungen mit einem Delignifizierungsmodell von $R^2 = 0,973$ ($p < 0,001$). Die Regressionsgleichung (Formel 3.1) lautet:

$$\begin{aligned} \text{Delignifizierung [w\%]} = & 43 - 0,221 \cdot T \text{ [}^\circ\text{C]} + 1,978 \cdot Z \text{ [min]} - 2,04 \cdot E \text{ [v\%]} \\ & + \text{weitere Wechselwirkungsterme} \end{aligned} \quad (3.1)$$

Dies ist auf den ersten Blick kontraintuitiv, da der negative Temperaturkoeffizient (-0,221) auf einen ungünstigen Temperatureffekt hindeutet. Jedoch ist dies ein sogenannter "confounded effect", da alle Terme des vollständigen Modells mitberücksichtigt werden. Die Interpretation erfordert die Betrachtung des Modells mit allen Termen sowie der Pareto-Diagramme. Im Pareto-Diagramm des Organosolv-Prozesses von TR (Abbildung 3.14) zeigen sich deutlich die standardisierten Effekte: einige Effekte überschreiten die Signifikanzschwelle (rote Linie, $\alpha = 0,10$), während darunter liegende Effekte grau gefärbt sind. Dies zeigt die Hierarchie der wirkenden Faktoren und ihrer Wechselwirkungen. Bei grasartigen und ligninreichen Substraten wie TR treten nicht-lineare Effekte in den Vordergrund. Die Ethanolkonzentration dominiert die Delignifizierung von TR. Solch hohe Lignin-Gehalte erfordern eine optimale Balance zwischen Lösungssättigung und -penetration.

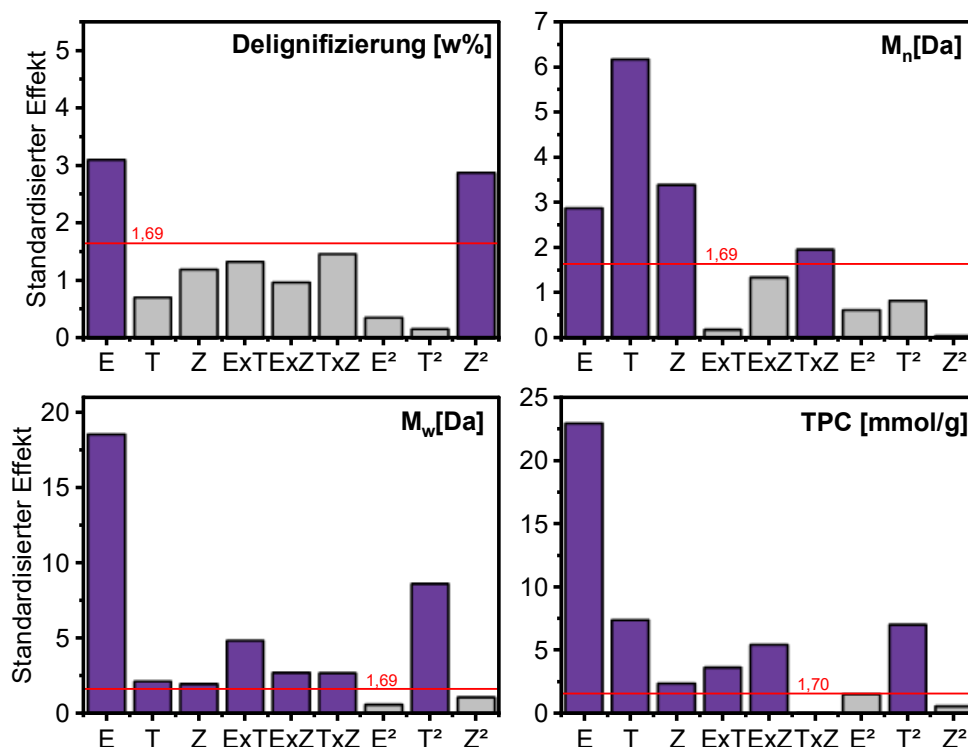


Abbildung 3.14 Pareto-Effektdarstellung: 3-Faktor-CCD-Design.

Standardisierte Effekte der Prozessparameter und deren Wechselwirkungen auf die Zielgrößen Delignifizierung, M_n , M_w und TPC von TR-Lignin mit dem dreifaktoriellen CCD-Design. Die violett markierten Balken zeigen signifikante Effekte, die rote Linie markiert das Signifikanzniveau ($\alpha = 0,10$).

Choi *et al.* belegen mit RSM, dass die optimale Ethanolkonzentration für MI bei ca. 60 – 65 v% liegt; bei noch höheren Konzentrationen sinkt die Effizienz ab.^[43] Der positive Zeitkoeffizient (+1,978) bedeutet, dass längere Prozesszeiten, bis zu einem Optimum, die Delignifizierung begünstigen. Dies entspricht der klassischen Kinetik: Mit zunehmender Zeit stehen mehr Ligninmoleküle mit dem Lösemittel in Kontakt. Jedoch zeigt der positive quadratische Zeitterm, dass dieser Effekt nach einem Optimum (ca. 90 min) abflacht. Die Wechselwirkungen TxE und ZxE sind statistisch signifikant ($p < 0,05$), deuten aber auf nicht-linear-additive Effekte hin. Eine höhere Temperatur bei hoher Ethanolkonzentration kann beispielsweise zu Nebenreaktionen führen, die die Netto-Delignifizierung reduzieren. Das CCD-Design für MI (

Tabelle 7-12) zeigt ein ähnlich komplexes Muster wie TR, aber mit biomasse-spezifischen Unterschieden. Ein R^2 von 0,967 ($p < 0,001$) bei der Delignifizierung dokumentiert eine hohe Modellzuverlässigkeit. Bei zweiparametrischen Designs (RS-ET mit T, E; SC-ET mit T, E) sind die Modelle einfacher und zeigen klare Primäreffekte. Bei dreiparametrischen Designs (TR-ETZ und MI-ETZ) treten zusätzliche Komplexitäten auf:

- **Temperatur:** Für MI (ähnlich wie SC, ein Gras) ist der Temperatureffekt nicht-linear (signifikant negativer Koeffizient bei 2. Ordnung);
- **Zeit:** Zeigt optimale Dynamik (positive lineare, dann negative quadratische Komponente);
- **Ethanolkonzentration:** Dominanter Effekt mit deutlich negativem Koeffizienten in Wechselwirkungen bei hohen Werten.

Tabelle 7-11 zeigt für TR bei M_n ein schwaches Modell ($R^2 = 0,578$). Dies ist ein Indiz dafür, dass bei hohem Ligningehalt die Molekulargewichtsentwicklung von zusätzlichen Faktoren abhängt, die im DoE-Design nicht erfasst sind. Mögliche Faktoren umfassen unter anderem:

- **Lösemittelaufnahme:** Bei hoher Delignifizierung kann Ethanol in die Ligninstruktur eingebaut werden (Ethoxylierung), was zu M_w -Erhöhung führt;
- **Kondensationsreaktionen:** Parallel zur Depolymerisation entstehen neue C-C-Bindungen, die M_w erhöhen;
- **Aggregation:** Hydrophobe Lignin-Fragmente können sich in Lösung assoziieren, was zu scheinbar höherem M_w führt.

Das TR- M_w -Modell hingegen zeigt ein R^2 von 0,920, deutlich besser als M_n . Dies suggeriert wiederum, dass die größeren, weniger zahlreichen Moleküle gegenüber prozessparameter-abhängigen Veränderungen empfindlicher sind.

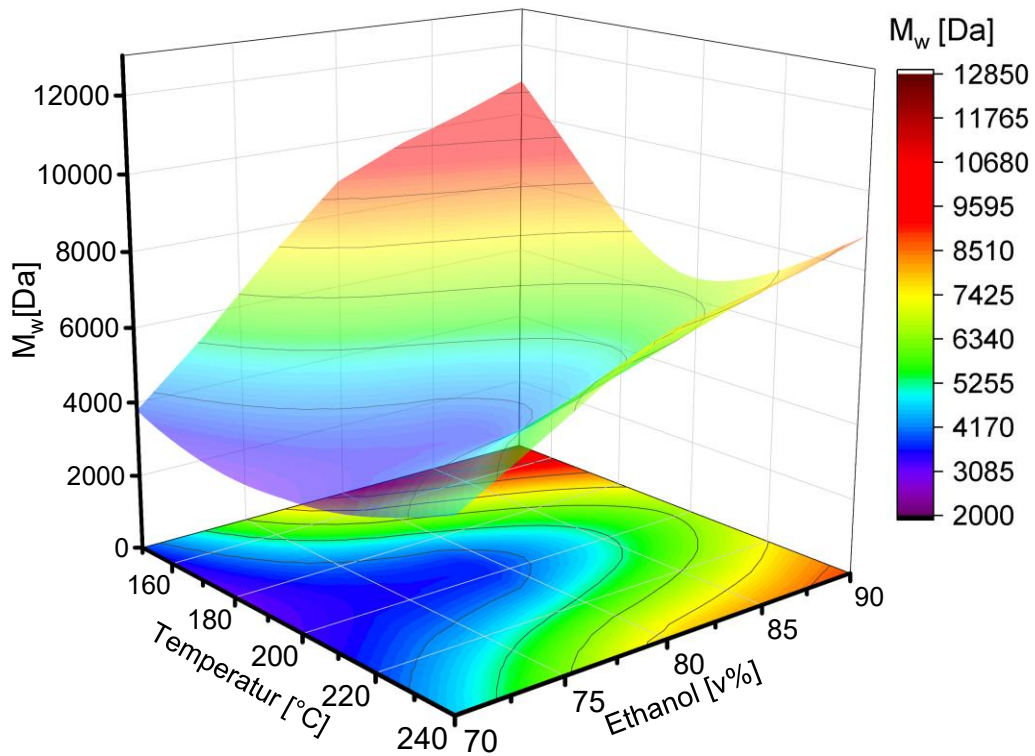


Abbildung 3.15 3D-Response-Surface: Gewichtsmittleres Molekulargewicht.

Response-Surface-Diagramm für M_w von Organosolv-Lignin aus TR in Abhängigkeit von T und E. Die Farbcodierung repräsentiert M_w -Werte; Konturen verdeutlichen die Bereiche maximaler und minimaler M_w -Fraktionen.

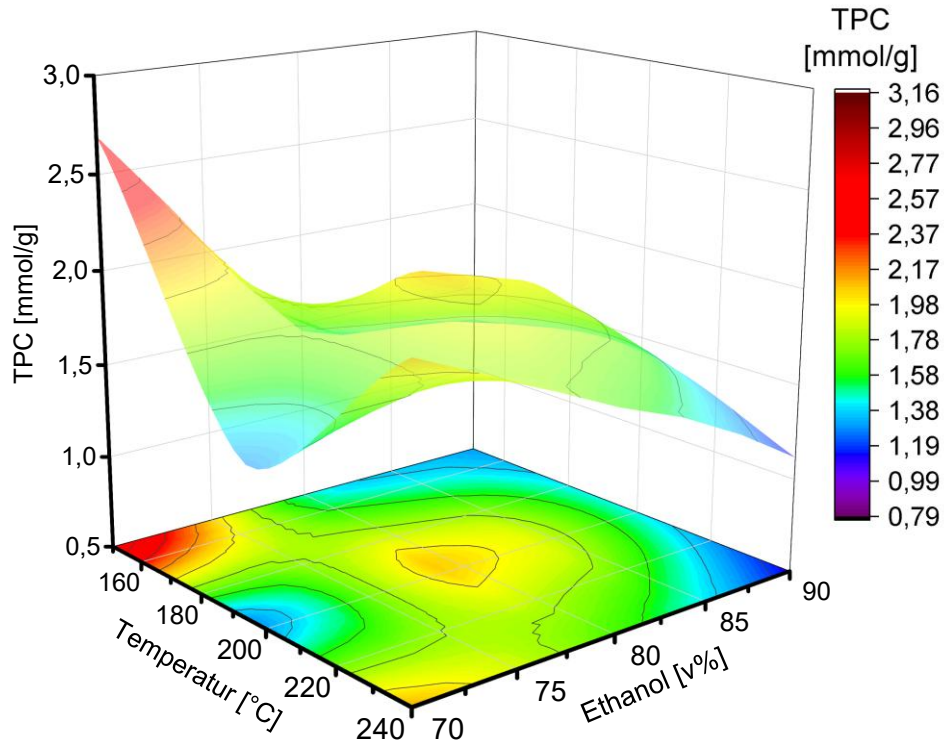


Abbildung 3.16 3D-Response-Surface: Gesamtphenolgehalt.

Response-Surface-Diagramm des TPC im Lignin aus TR in Abhängigkeit von T und E. Die Farbcodierung und die Konturen illustrieren die prozessbedingte Veränderung der funktionellen Gruppendichte.

Abbildung 3.15 zeigt die jeweilige 3D-Response-Surface des Regressionsmodells für M_w als Funktion von Temperatur und Ethanolkonzentration. Die dreidimensionalen Response-Surface-Grafiken für die Parameter $MI-M_w$, TR- und $MI-Delignifizierung$ sowie TR- und $MI-M_n$ werden vollständigshalber im Anhang aufgeführt (ab Abbildung 7.1). Tabelle 7-11 (TR TPC) zeigt ein hochsignifikantes Modell ($R^2 = 0,968$, $p < 0,001$) mit klaren Hierarchien in den Effekten. Der Ethanoleffekt ist mit Koeff. $-0,5996$ ($p < 0,001$) dominant, etwa dreifach stärker als der Temperatureffekt ($-0,1930$, $p < 0,001$). Dies ist ungewöhnlich und deutet auf eine spezifische Chemie bei ligninreichen Substraten hin. Es wird vermutet, dass das Lignin-Netzwerk so dicht ist, dass die Lösemittelpolarität die kritische Größe wird. Die Abbildung 3.16 zeigt die jeweilige 3D-Response-Surfaces des Regressionsmodells für TPC als Funktion von Temperatur und Ethanolkonzentration. Niedrige Ethanolkonzentrationen kombinieren hohe Wasserpolarität (Wasserstoffbrückenbindungen) mit der Penetrationswirkung des Ethanols. Dies führt zu optimaler Quellung und Zugänglichkeit des Lignin-Netzwerks, was mehr phenolische Gruppen freisetzt. Bei höheren Ethanolkonzentrationen dominiert das Ethanol, das weniger effektiv Wasserstoffbrückenbindungen bildet und die Quellung dadurch reduziert werden könnte. Die inversen Optima für M_w und TPC spiegeln fundamentale Konkurrenzmechanismen wider (siehe Abbildung 3.17). Hohe Ethanolkonzentrationen (> 85 v%) konservieren hochmolekulare Strukturen primär durch α -Veretherung der β -O-4'-Strukturen, eine Reaktion, bei der der Alkohol mit dem Benzylkation vor dessen vollständiger Hydrolyse reagiert und stabilisierende α -Alkoxygruppen ausbildet (siehe Abbildung 3.17 (c)).^[153] Zusätzlich wird die Wasserkondensation supprimiert: Während Methanol/Wasser-Systeme bereits nach 9 min bei 200 °C zu massiver Repolymerisation führen, bleiben rein ethanolische Systeme über 18 min stabil.^[49] Diese Differenz resultiert aus der reduzierten Konzentration protonierender Wassermoleküle, die normalerweise instabile Carbokation-Intermediate stabilisieren und zu nukleophilen Angriffen führen würden. Im Gegensatz dazu wird eine Kombination aus hoher Temperatur (> 200 °C) und moderaten Ethanolgehalten (~ 70 v%) durch folgendes Profil optimiert: Bei diesen Bedingungen wird die thermische β -O-4'-Spaltung maximiert (siehe Abbildung 3.17 (b)). Das M_w reduziert sich von 3700 auf ca. 2100 Da bei Erhöhung von 175 auf 225 °C, ein direktes Maß für β -O-4'-Hydrolyse. Parallel steigt der TPC linear mit Temperatur ($R^2 = 0,9894$), da hochmolekulare Spaltungsprodukte Phenolgruppen tragen und ether-gebundene phenolische Struktur motive (z.B. Ferulat-Ether) unter Hitze freigesetzt werden.^[154] Die Wasser-katalysierte β -O-4'-Spaltung bleibt dabei im stabilen Fenster, da ca. 70 v% Ethanol eine ausreichende Wasser-Konzentration bereitstellt, ohne die Kondensation zu triggern (siehe Abbildung 3.17 (d)), die reine Wassersysteme initiieren würden. Ein universaler M_w -TPC-Trade-off ist thermodynamisch unausweichlich: Konservierung hochmolekularer Strukturen erfordert niedrige Prozesstemperaturen und hohe Ethanolgehalte, um β -O-4'-Bindungen intakt zu halten; die Freisetzung phenolischer OH-

Gruppen und maximale Delignifizierung erfordern dagegen hohe Temperaturen für intensive β -O-4'-Spaltung. Diese Konkurrenz kann durch Prozessparameter nicht überwunden werden.

Tabelle 7-12 zeigt für MI TPC ein ähnlich starkes Modell ($R^2 = 0,966$), aber mit ausgewogeneren Effektgrößen zwischen Temperatur (-0,196 bei RS, aber höher bei MI) und Ethanolkonzentration. Die RSM der vier Substrate offenbaren ein differenziertes Bild der Modellierbarkeit verschiedener Zielgrößen. Entgegen klassischen Erwartungen zeigen nicht die Delignifizierung, sondern M_w und der TPC die konsistent höchsten Modellgüten über alle Biomassen hinweg. M_w erreicht für alle vier Substrate konsistent gute Modellgüten bis außergewöhnliche ($\geq 0,95$) R^2 -Werte. Noch bemerkenswerter ist, dass diese Modelle auch unter Kreuzvalidierung signifikant bleiben, wie die $R^2(\text{prog})$ -Werte von 0,7116 (RS); 0,8215 (SC); 0,9004 (TR) und 0,9214 (MI) demonstrieren. Ein analoges Muster zeigt sich für den TPC, wobei hier substratspezifische Unterschiede auftreten. Während SC, TR und MI signifikante und robuste TPC-Modelle aufweisen, versagt das TPC-Modell für RS mit $R^2(\text{prog}) = 0,00$ vollständig in der Kreuzvalidierung. Dies deutet möglicherweise auf substratspezifische Heterogenität in der Phenolfreisetzung bei RS hin. Die Delignifizierungsmodelle zeigen ein invertiertes Bild. Hier erreicht nur RS eine außergewöhnliche Modellgüte ($R^2 \geq 0,95$), während MI ein ausgezeichnetes Modell ($R^2 \geq 0,85$) liefert.

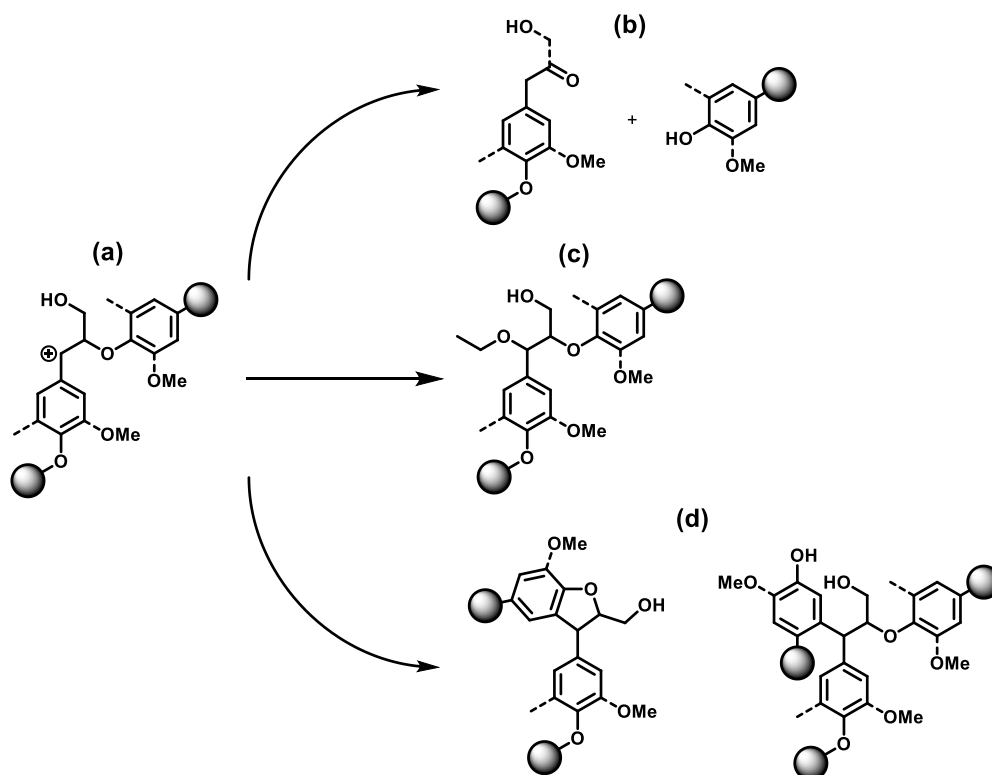


Abbildung 3.17 Mechanistisches Schema: Trade-off.

Schematische Erklärung des M_w -TPC-Trade-offs in der Delignifizierung **(a)** β -O-4'-Ether saure Oxonium-Ion-Formation; **(b)** Fragmentation bei Temperaturen von 150 – 190 °C; **(c)** Nucleophile Addition von Ethanol an die gebrochene β -O-4'-Bindung **(d)** Rekondensation bei Temperaturen ($T > 200$ °C): Thermisch aktivierte phenolische Radikale koppeln via C-C-Bindungen (primär 5-5', 4-O-5'- oder β -1'-Typ).

Tabelle 3-6 Responsflächenoptimierung: Modellgüten & optimale Prozessparameter.

Vergleichende Responsflächenoptimierung für die Organosolv-Ligninextraktion aus Biomasse-Substraten. Die Tabelle fasst die modellierten Haupteffekte (standardisierte Effekte) für die Faktoren Temperatur (T), Prozesszeit (Z) und Ethanolkonzentration (E) sowie deren Wechselwirkungen und quadratischen Terme zusammen. Die Modellgüte wird anhand von R^2 , R^2 -adjustiert und R^2 -prognostiziert angegeben, ergänzt um die Signifikanz der Modelle (p-Wert) und eine Klassifizierung der Modellzuverlässigkeit. Zudem sind die optimalen Versuchsbedingungen mit den prognostizierten Werten der Zielvariablen bei diesen Bedingungen dargestellt. Modelle mit geringerer Vorhersagekraft sind entsprechend gekennzeichnet.

Substrat	Response	Dominanter Faktor (SE) ^a	2. Faktor (SE) ^a	3. Faktor (SE) ^a	R^{2b}	R^{2c} adj	R^{2d} prog	p-Wert ^e	Modell-Güte ^f	Optimale Einstellungen ^g	Prognostiziertes Y
RS	Delignifizierung [w%]	T: +14,8***	E: +7,1**	ExT: 4,7*	0,9703	0,9514	0,9073	<0,001	▲▲▲	240 °C; 50 v%	35,35 ± 1,80
	M_n [Da]	T: +6,1**	E ² : +2,53*	E: 1,6 ^{ns}	0,8110	0,7079	0,3735	0,002	●	–	–
	M_w [Da]	E: +7,7**	T ² : +4,9*	ExT: 4,4*	0,9225	0,8803	0,7116	<0,001	▲	240 °C; 50 v%	8794 ± 415
	TPC [mmol/g]	T: +2,4*	T ² : +2,2 ^{ns}	ExT: 2,2 ^{ns}	0,6903	0,5213	0,00	0,021	●	–	–
SC	Delignifizierung [w%]	T: +4,5*	T ² : +1,4 ^{ns}	ExT: 1,2 ^{ns}	0,7973	0,6867	0,2594	0,003	●	–	–
	M_n [Da]	T: +3,1*	E ² : +2,7*	ExT: 2,1 ^{ns}	0,7551	0,6216	0,2361	0,007	●	–	–
	M_w [Da]	T: +8,0**	E: +3,6*	T ² : +3,4*	0,8999	0,8327	0,8215	<0,001	▲▲	150 °C; 84 v%	3100 ± 175
	TPC [mmol/g]	T: +9,3**	E: +4,8*	T ² : +3,1	0,9217	0,8790	0,7586	<0,001	▲▲	240 °C; 50 v%	3,10 ± 0,18
TR	Delignifizierung [w%]	E: +3,1*	Z ² : +2,9*	TxZ: +1,5 ^{ns}	0,5938	0,4258	0,1498	0,003	●	–	–

	M _n [Da]	T: +6,2**	Z: +3,4*	E: +2,9*	0,7414	0,6344	0,4209	<0,001	▲	150 °C; 70 v%; 120 min	1384 ± 92
	M _w [Da]	E: +18,5***	T ² : 8,6***	ExT: 4,8*	0,9533	0,9340	0,9004	<0,001	▲▲▲	150 °C; 90 v%; 60 min	11707 ± 520
	TPC [mmol/g]	E: +22,9***	T: 7,4**	T ² : 7,0**	0,9718	0,9601	0,9425	<0,001	▲▲▲	184 °C; 70 v%; 60 min	2,99 ± 0,15
	Delignifizierung [w%]	T: +15,4***	ExT: +4,7*	E: +4,3*	0,9078	0,8697	0,8191	<0,001	▲▲	240 °C; 50 v%; 90 min	65,01 ± 2,3
MI	M _n [Da]	ExT: +1,7 ^{ns}	T: +0,8 ^{ns}	TxZ: +0,7 ^{ns}	0,4229	0,1841	0,000	0,102	●	–	–
	M _w [Da]	E: +23,7***	T ² : 7,5**	E ² : 3,1*	0,9602	0,9531	0,9214	<0,001	▲▲▲	140 °C; 96 v%; 90 min	4075 ± 185
	TPC [mmol/g]	E: +12,7***	T: 2,8**	T ² : 2,5*	0,8864	0,8394	0,7692	<0,001	▲▲	195 °C; 50 v%; 150 min	3,02 ± 0,21

^a Standardisierter Effekt (SE): Größe des Faktoreinflusses aus Pareto-Analyse; Signifikanzen: *** p<0,001, ** p<0,01, * p<0,05, ^{ns} = nicht signifikant (p≥0,05)

^b R² (Bestimmtheitsmaß): Varianzanteil erklärt durch das Modell

^c R² (Adjustiertes): Angepasst für Prädiktorzahl

^d R² (Prognostiziertes): Kreuzvalidierungsmetrik für Vorhersagekraft

^e p-Wert: Statistische Signifikanz der Gesamtmodellanpassung (ANOVA F-Test)

^f Modell-Güte: ▲▲▲ Außergewöhnlich (R² ≥ 0,95, R²(prog) ≥ 0,90), ▲▲ Ausgezeichnet (R² ≥ 0,85, R²(prog) ≥ 0,75), ▲ Gut (R² ≥ 0,70, R²(prog) ≥ 0,60), ● Unzureichend (R² < 0,70, R²(prog) < 0,60)

^g Optimale Einstellungen: Ermittelt mittels RSM. Werte repräsentieren Bedingungen, die die Responsevariable maximieren. Bei unzureichenden Modellen wurde keine Optimierung durchgeführt.

Die Modelle für SC und insbesondere TR bleiben hingegen unzureichend ($R^2 < 0,70$) und erlauben keine zuverlässige Prozessoptimierung bezüglich dieser Zielgröße. Die große Diskrepanz zwischen R^2 und $R^2(\text{prog})$ bei der Delignifizierung von TR-ETZ und Schilfrohr SC-ET zeigt klassische Symptome von Überanpassung (Overfitting). Während die Modelle in der Trainingsstichprobe ($R^2 \sim 0,95 - 0,98$) hervorragend fiten, sinkt die Vorhersagekraft bei unabhängigen Daten ($R^2(\text{prog}) \sim 0,50 - 0,55$) drastisch. Dies deutet darauf hin, dass diese Modelle die spezifischen, zufälligen Schwankungen der Trainingsdaten „gelernt“ haben, anstatt fundamentale Prozessgesetzmäßigkeiten zu erfassen. Als mögliche Ursachen für Overfitting in TR und SC kommen die folgenden Effekte in Betracht:

- Inhärente Biomasse-Heterogenität: TR zeigt besonders starke Batch-zu-Batch-Variabilität im Ligningehalt ($\sim 63,0 \pm 1,1 \text{ w\%}$), was höhere residuale Fehler erzeugen kann;
- Kleine Stichprobengröße: Die CCD-Designs für RS und SC umfassten jeweils nur 13 – 15 Experimente; für zuverlässige quadratische Modelle werden üblicherweise mindestens 20 – 25 Punkte empfohlen;^[155]
- Mögliche Kondensationseffekte: TR mit hohem Kondensationsrisiko unter Prozessbedingungen, was eine nichtlineare Delignifizierungskinetik zur Folge haben könnte, die durch Modelle nichtausreichend abgebildet wird.

Die Delignifizierungsmodelle für TR und SC sind nicht zuverlässig genug, um für industrielle Prozessoptimierung herangezogen zu werden. Sie sollten nur als explorative Richtlinien verwendet werden. Für praktische Anwendungen werden stattdessen die robusten Modelle für RS und MI empfohlen, die $R^2 \approx R^2(\text{prog})$ aufweisen und damit hohe innere Validität besitzen. Die M_n -Werte weisen durchgehend die schwächsten Modellgüten auf. Dieser Befund steht im Einklang mit kinetischen Studien von Meyer *et al.*, die zeigen, dass M_n -Verteilungen durch konkurrierende Depolymerisations- und Kondensationsreaktionen mit unterschiedlichen E_a ($E_a(\text{Kondensation}) \approx 152 \text{ kJ/mol}$ vs. $E_a(\text{Depolymerisation}) \approx 30 \text{ kJ/mol}$) beeinflusst werden, was zu nicht-monotonen, schwer vorhersagbaren Verläufen führt.^[117] Die Differenzierung zwischen R^2 , $R^2(\text{adj})$ und $R^2(\text{prog})$ ist methodisch essentiell für die Beurteilung der echten Modellqualität. Das Bestimmtheitsmaß R^2 quantifiziert den durch die Faktoren erklärten Varianzanteil, neigt jedoch bei komplexen Modellen zur Überschätzung der Vorhersagekraft. Die M_w -Modelle von TR und MI bleiben auch unter Kreuzvalidierung stabil ($\Delta = 5,29$ bzw. $3,88\%$). Obwohl der CCD für TR und MI konzeptionell alle drei Faktoren für T, E und Z als gleichberechtigt einbezog, offenbaren die Pareto-Analysen eine dominante Hierarchie zugunsten thermischer und lösungsmittelbezogener Parameter. Die standardisierten Effekte (SE) offenbaren substratabhängige Faktorhierarchien. Für die M_w -Modelle dominiert durchgehend die Ethanolkonzentration als stärkster Faktor: E zeigt für RS (SE = +7,7), TR

(SE = +18,5) und MI (SE = +23,7) die höchsten Effektstärken, während bei SC die Temperatur (SE = +8,0) dominiert. Die konsistent positiven E-Effekte bedeuten: höhere Ethanolkonzentrationen führen zu höheren M_w -Werten – ein auf den ersten Blick kontraintuitiver Befund, der sich jedoch durch die Lösemittelkinetik erklärt. Tocco *et al.* demonstrierten, dass hohe Ethanolkonzentrationen die Wasserdampfaktivität reduzieren und damit hydrolytische Etherspaltung verlangsamen, was native, hochmolekulare Ligninstrukturen konserviert.^[107] Für TPC zeigt sich ein differenzierteres Bild. Während E auch hier für TR (SE = +22,9^{***}) und MI (SE = +12,7^{***}) der dominante Faktor ist, weist SC eine stärkere Temperatursensitivität auf (SE = +9,3^{**}). Die quadratischen Terme (T^2 , E^2) erreichen für mehrere Substrate Signifikanz, was auf nichtlineare Zusammenhänge und die Existenz von Optima innerhalb des untersuchten Parameterraums hindeutet. Die außergewöhnlich hohen Modellgüten für M_w und TPC bei drei von vier Substraten (SC, TR, MI) ermöglichen eine zuverlässige prädiktive Prozessoptimierung für diese Zielgrößen. Die prognostizierten Werte unter optimalen Bedingungen liegen mit Konfidenzintervallen von $\pm 4 - 7\%$ relativ präzise und erlauben industrielle Prozessauslegung. Der fundamentale M_w -TPC Trade-off bedeutet jedoch, dass keine simultane Maximierung beider Zielgrößen möglich ist. Für praktische Anwendungen muss daher eine anwendungsspezifische Gewichtung erfolgen. Ein Kompromisszenario bei moderaten Bedingungen ($T \approx 170 - 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $E \approx 65 - 75 \text{ v}\%$) kann beide Zielgrößen auf akzeptablem Niveau halten, erreicht jedoch weder maximale M_w - noch maximale TPC-Werte. Die unzureichende Modellierbarkeit der Delignifizierung bei SC und TR sowie der M_n -Werte bei allen Substraten limitiert die Möglichkeiten zur Ausbeuteoptimierung. Hier sind alternative Ansätze wie Katalysatorzugabe oder mehrstufige Prozessführung zu evaluieren. Der Zeitfaktor (Z) erreicht in den standardisierten Effekt-Darstellungen nicht die Signifikanzschwelle ($p > 0,10$) für die meisten Zielgrößen und Substrate. Dies deutet darauf hin, dass innerhalb des untersuchten Zeitfensters (60 – 150 min) die kinetische Limitierung durch Diffusion und Lösemittelpenetration bereits bei moderaten Verweilzeiten (ca. 90 min) überwunden wird. Langsamere Reaktionen werden daher nicht primär durch Zeitfaktor, sondern durch das lokale chemische Potenzial an der Partikeloberfläche bestimmt. Die statistischen Wechselwirkungsterme TxZ und ZxE sind entsprechend nicht signifikant ($p > 0,05$), während die Zweifach-Wechselwirkung ExT konsistent hochsignifikant bleibt ($p < 0,01$). Dies erlaubt eine methodische Reduktion des komplexen Drei-Faktor-Modells auf ein robusteres Zwei-Faktor RSM (ExT), das die essenziellen Prozessmechanismen ohne Verlust an Vorhersagekraft abbildet. Solch hierarchische Modellvereinfachung ist in der industriellen Prozessoptimierung bevorzugt, da sie Experimentaufwand reduziert und Überanpassung (Overfitting) minimiert, was ein bekanntes Problem bei hochdimensionalen CCDs mit kleinen Stichprobenumfängen ($n = 13 - 15$) ist.^[156] Die praktische Konsequenz lautet: Reaktionszeiten sollten empirisch als Prozessparameter gesetzt werden, während sich

die nachgelagerte statistische Optimierung allein auf T und E konzentriert. Dies vereinfacht sowohl die Modellinterpretation als auch die späteren Skalierungsarbeiten, bei denen längere Verweilzeiten (z.B. in größeren Reaktoren mit erhöhter Wärmeverzögerung) durch leichte Temperaturanpassung kompensierbar sind.^[157] Ein zentraler Befund der vorliegenden Arbeit ist die konsistente inverse Korrelation zwischen hohem M_w und hohem Phenolgehalt. Dieser Trade-off manifestiert sich in den unterschiedlichen optimalen Prozessbedingungen für beide Zielgrößen. Für die Maximierung von M_w werden durchgehend niedrige Temperaturen und hohe Ethanolkonzentrationen favorisiert. Im Gegensatz dazu erfordert die TPC-Maximierung hohe Temperaturen und niedrige Ethanolkonzentrationen. Salanti *et al.* haben diesen Trade-off mittels GPC-Fluoreszenz-Analyse und ^{31}P -NMR experimentell validiert und gezeigt, dass phenolische Hydroxylgruppen invers mit dem Molekulargewicht korrelieren.^[45] Bei hochmolekularen Ligninfraktionen ($M_w > 5000$ Da) verteilen sich die phenolischen Gruppen auf größere Polymerketten, wodurch die Phenoldichte (mmol/g) sinkt. Fragmentierte, niedermolekulare Lignine akkumulieren hingegen phenolische Endgruppen durch Etherspaltung, was zu erhöhten TPC-Werten führt. Karlsson *et al.* (2023) erklären diesen Befund mechanistisch durch die Konkurrenz zwischen intramolekularer Kondensation (erhöht M_w , verbraucht Phenole) und intermolekularer Fragmentierung (senkt M_w , setzt Phenole frei).^[47] Dieser Trade-off ist kein Artefakt, sondern reflektiert fundamentale Reaktionsmechanismen der Organosolv-Delignifizierung. Er hat direkte praktische Konsequenzen: Anwendungen, die hohe chemische Reaktivität erfordern (z.B. oxidative Depolymerisierung zu Aromaten), profitieren von hochphenolischen, niedermolekularen Ligninen. Polymeaneanwendungen (z.B. Phenol-Formaldehyd-Harze, thermoplastische Verarbeitung) erfordern hingegen hochmolekulare Lignine, wobei eine moderate TPC-Reduktion akzeptabel ist. Die vorliegenden Daten zeigen jedoch, dass die Ligninqualität (M_w , TPC) deutlich robuster steuerbar ist als die Delignifizierungsausbeute selbst. Ein Befund von erheblicher praktischer Relevanz, da für stoffliche Valorisierungspfade die Produktqualität oft wichtiger ist als die reine Ausbeute. Die molekulare Architektur des Lignins bestimmt fundamental die Effizienz seiner Delignifizierung unter Organosolv-Bedingungen. Im Kapitel 2 Stand der Forschung wurde bereits die zentrale Rolle der β -O-4'-Bindung als dominantes Strukturmotiv etabliert: sie repräsentiert 50 – 70% aller Bindungen in S/G-reichen Ligninen und besitzt eine BDE von ca. 226 – 301 kJ mol⁻¹, was sie unter saurer Katalyse zur bevorzugten Spaltungsstelle macht. Diese theoretische Grundlage findet in den FTIR-spektroskopischen Daten der Arbeit eine direkte experimentelle Bestätigung, die es erlaubt, die beobachteten Effekte des Prozessdesigns auf molekularer Ebene zu interpretieren.^[158] Die FTIR-Spektroskopie liefert dabei charakteristische Signaturen für die fortschreitende Bindungsspaltung: Die Absorptionsbande $\nu(\text{O-H})$ bei 3600 – 3200 cm⁻¹ intensiviert sich mit stärkerer Delignifizierung, da mehr Phenolgruppen durch β -O-4'-Spaltung freigesetzt werden.

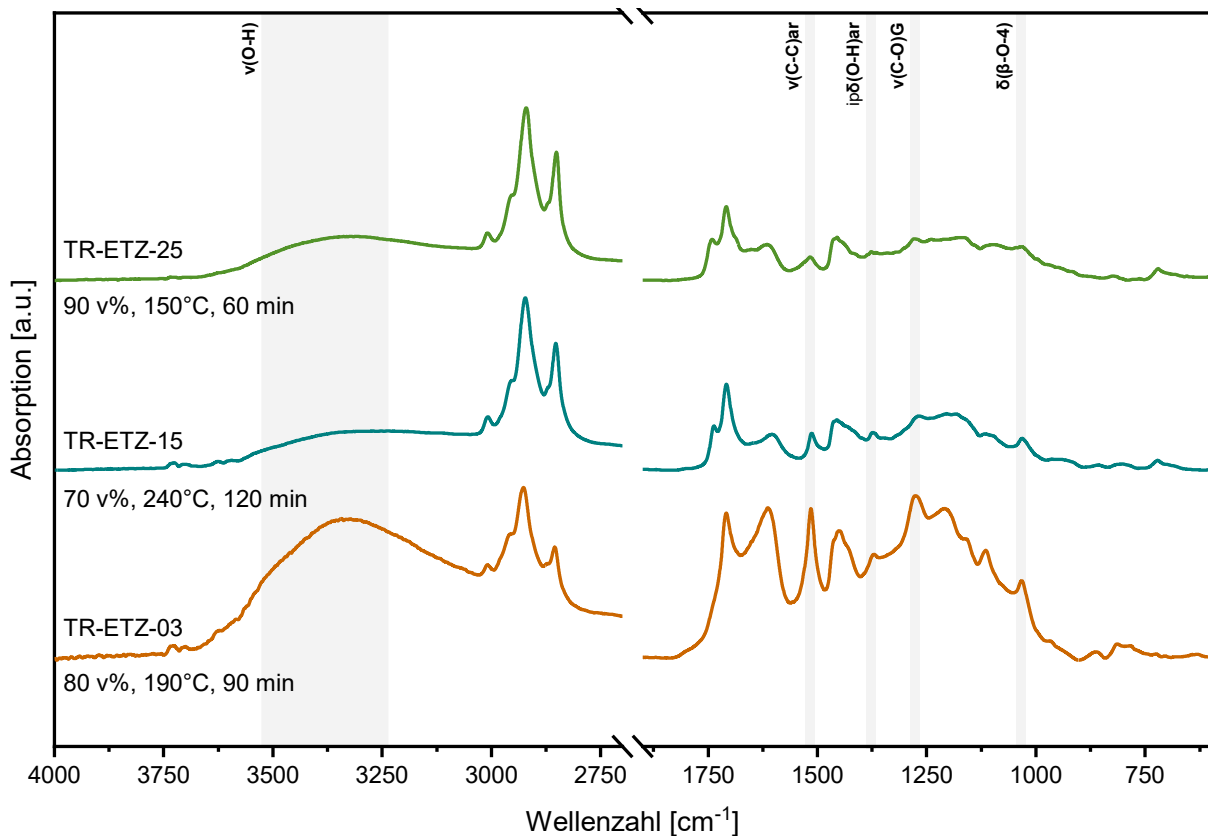


Abbildung 3.18 FTIR-Spektren: Prozessparameter-Variation (CCD, TR).

FTIR-Spektren von Organosolv-Lignin für TR-ETZ-25 (E = 90 v%, T = 150 °C, Z = 60 min), TR-ETZ-15 (E = 70 v%, T = 240 °C, Z = 120 min) TR-ETZ-03 (E = 80 v%, T = 190 °C, Z = 90 min) nach Variation der Prozessparameter im CCD-Design. Die Spektren zeigen die charakteristischen Absorptionsbanden (u.a. O-H, C-O, β -O-4'), die die strukturellen Veränderungen in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen widerspiegeln. Spektren normiert auf 1510 cm^{-1} .

Die systematische FTIR-spektroskopische Untersuchung der TR-Lignine unter variierenden CCD-Prozessparametern offenbart ein Bild der strukturellen Transformation, die dem chemischen Optimierungsraum folgt und die RSM auf molekularer Ebene validiert (siehe Abbildung 3.18). Das Spektrum von TR-ETZ-25 zeigt eine schwache $\nu(\text{O-H})$ -Bande (rel. Intensität $\approx 0,35 - 0,45$) kombiniert mit einer intensiven $\delta(\beta\text{-O-4}')$ -Bande bei 1030 cm^{-1} (rel. Intensität $\approx 0,65 - 0,75$) und abwesender C=O-Absorption (1650 – 1600 cm^{-1}). Dies offenbart die angesprochene Kinetik-Limitierung, da trotz höchster Ethanolkonzentration (90 v%) die niedrige Temperatur in nur begrenzter $\beta\text{-O-4}'$ -Spaltung resultiert, da E_a mit 226 – 301 kJ/mol nicht die verfügbare thermische Energie übersteigt. Ethanolkonzentration optimiert die Solvatation, treibt aber nicht die chemische Bindungsspaltung an – dies ist eine Temperatur-Domäne.^[159] TR-ETZ-03 zeigt eine intensive $\nu(\text{O-H})$ -Bande ($\approx 0,65 - 0,75$) mit einer deutlich reduzierten $\delta(\beta\text{-O-4}')$ -Bande ($\approx 0,40 - 0,45$). Diese Signatur markiert die optimale Delignifizierung: $\beta\text{-O-4}'$ -Bindungen werden bei 190 °C und moderater Ethanolkonzentration (80 v%) optimal gespalten, wobei die erhöhte Solvatation Kondensationsreaktionen unterdrückt. Die Reduktion der $\delta(\beta\text{-O-4}')$ -Bande ist das spektroskopische Markenzeichen für substantielle Depolymerisation.^[146] TR-ETZ-15 zeigt ein Plateau in der $\nu(\text{O-H})$ -Intensität

($\approx 0,60 - 0,70$) kombiniert mit minimaler $\delta(\beta\text{-O-4}')$ -Bande ($\approx 0,20 - 0,25$; 60 – 70% Reduktion) durch Spektral-Überlagerung und neue, deutliche C=O-Absorption bei $1650 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ (rel. Intensität $\approx 0,12 - 0,18$). Diese Bande fehlt völlig bei TR-ETZ-03 und TR-ETZ-25 und ist diagnostisch für konjugierte Ketone/Quinone in Kondensationsprodukten.^[158] Das $\nu(\text{O-H})$ -Plateau ist ein weiteres Indiz für dieses Phänomen, da $< 190 \text{ }^\circ\text{C}$ die Phenolfreisetzung stagniert, weil Kondensationsreaktionen (E_a 54 – 72 kJ/mol) kinetisch bevorzugt werden gegenüber der Spaltung (80 – 150 kJ/mol). Die C=O-Absorption ist direkter Beweis für Carbokationen und Quinonmethid-Intermediate, die bei $240 \text{ }^\circ\text{C}$ durch Kondensation neue C-C-Bindungen zwischen Ligninmolekülen bilden. Die Spektrenreihe bestätigt die quadratischen RSM (Tabelle 7-11): Der negative T^2 -Koeffizient ($p < 0,01$) bei Delignifizierung findet seine spektroskopische Entsprechung im $\nu(\text{O-H})$ -Plateau bei hohen Temperaturen. Die Wechselwirkung TxE ist kritisch – sehr hohe T kombiniert mit moderater E und längerer Z führt zu Kondensations-Dominanz. TR-ETZ-03 ($T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$, $E = 80 \text{ v\%}$) zeigt effektive Spaltung ohne Kondensation; TR-ETZ-15 ($T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$, $E = 70 \text{ v\%}$) dagegen zeigt mit C=O-Bildung. Das Optimum liegt somit bei $\sim 190 \text{ }^\circ\text{C}$ mit moderater bis hoher Ethanolkonzentration (70 – 80 v%), nicht bei maximaler Temperatur. Die direkte Beobachtung von Kondensationsprodukten (C=O-Schwingungen) bei diesen Bedingungen validiert die Praktikierbarkeit der DoE-Optimierungsstrategie für rationale Prozessführung. Auf dieser molekularen Ebene wird auch die Mechanik der PDI verständlich. Die Regressionsanalyse zeigte, dass der negative Temperaturkoeffizient auf M_w ($-611,4$) etwa sechsmal stärker ist als auf M_n ($-108,2$), was mathematisch bedeutet, dass die PDI bei Temperaturerhöhung sinkt. Physikalisch-chemisch resultiert dies aus einer bevorzugten Fragmentierung großer Lignin-Makromoleküle. Bei höheren Temperaturen werden Lignin-Polymere häufiger an mehreren Stellen gleichzeitig fragmentiert (sequenzielle Bindungsspaltungen), während kleinere Oligomere, die aus frühen Spaltungen entstanden sind, weniger zusätzliche Fragmentierung erfahren. Dies führt zu einer engeren Molekulargewichtsverteilung – ein günstiger Effekt für nachgelagerte Anwendungen.^[153] Die Kondensation – der kinetisch konkurrierende Prozess zur Depolymerisation – wird verstanden durch die DFT-Rechnungen von Sturgeon *et al.*, die zeigen, dass benzyliche Carbokation-Additionsreaktionen eine E_a von nur 54 – 72 kJ/mol aufweisen, deutlich niedriger als viele der Bindungsspaltungsreaktionen (E_a der Lignin-Etherbindungen liegen zwischen 80 – 150 kJ mol⁻¹).^[31] Dies erklärt, warum Kondensation nicht einfach eine unerwünschte Nebenreaktion ist, sondern ein kinetisch begünstigter Prozess. Unter sauren Bedingungen entstehen durch Protonierung benzyloxyliche Carbokationen und/oder Quinonmethid-Intermediate, die energetisch favorisiert sind, nukleophile Positionen in benachbarten Ligninmolekülen zu attackieren und neue C-C-Bindungen zu bilden. Die Bestätigung findet sich in den Daten durch die negativen quadratischen Koeffizienten (T^2 und E^2): Oberhalb bestimmter Parameterwerte wird die weitere Erhöhung (z. B. $T > 190 \text{ }^\circ\text{C}$ oder

E > 70 v%) kontraproduktiv, weil Kondensation den Netto-Delignifizierungseffekt „aufzehrt“. Die Literatur bestätigt diese mechanistische Interpretation umfassend: Choi *et al.* (2021) zeigen auch hier mit ähnlichen RSM für Ethanol-Organosolv-Lignine, dass die Wechselwirkungen zwischen Temperatur und Lösemittelkonzentration die kritischen Steuerfaktoren sind, und dass Modelle mit $R^2 > 0,90$ (in dieser Arbeit teilweise $> 0,95$) robuste Vorhersagekraft aufweisen.^[43] Li *et al.* beschreiben für Sorghum-Stängel via Organosolv vergleichbare Optima und identifizieren ebenfalls biomasse-spezifische Unterschiede je nach Pflanzenbestandteile (Mark vs. Rinde) – eine direkte Parallele zu den Beobachtung verschiedener Optimalparameter für Gräser vs. Holzbiomassen.^[148] Godwin *et al.* demonstrieren mit dem milderen CELF-Verfahren (Co-Solvent Enhanced Lignocellulosic Fractionation), dass unter $T = 140 - 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $Z = 10 - 30 \text{ min}$ bereits hohe Delignifizierungen mit geringerem Anteil an Kondensationen erreichbar sind, und bestätigen explizit, dass der Temperatureffekt auf M_w stärker ist als auf M_n – ähnlich zu den Beobachtungen in dieser Arbeit.^[160] Die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen finden auch eine Validierung in der Molekularspektroskopie. Duan *et al.* zeigten via 2D-HSQC-NMR, dass β -O-4' stark mit dem M_w korreliert. Höhere β -O-4'-Dichte bedeutet intaktere Polymerstruktur und höheres M_w , während kondensierte Strukturen (β - β' , 5-5'-Substrukturen) unter harschen Bedingungen entstehen und zu breiterer Molekulargewichtsverteilung führen.^[159] Der TPC, gemessen z.B. via klassischer Folin-Ciocalteu-Methode, erweist sich als Indikator für die funktionelle Qualität des Lignins. Rumpf *et al.* belegen experimentell, dass Lignin-Fractionen mit höherem TPC signifikant stärkere DPPH- und ABTS-Radikalfängereigenschaften aufweisen und mit kommerziellen Antioxidantien (z.B. BHT) konkurrieren können.^[161] Dies validiert die Interpretation der TPC-Daten nicht als bloße Analysegröße, sondern als funktionellen Designparameter, da u.a. die positive Temperaturabhängigkeit der TPC (Koeffizient +0,4533 bei RS) bedeutet, dass höhere Temperaturen zu mehr freigesetzten phenolischen Gruppen führen, was für Antioxidantien-Anwendungen günstig ist. Gleichzeitig zeigt der negative Ethanol-Koeffizient ($-0,2326$), dass zu hohe Ethanolkonzentrationen die Phenol-Verfügbarkeit reduzieren, vermutlich durch veränderte Solvation und/oder reduzierte Quellung. Für eine optimierte Antioxidantien-Formulierung würde man daher die Response-Surfaces für TPC nutzen und moderate bis hohe Temperaturen ($170 - 190 \text{ }^\circ\text{C}$) mit mittleren Ethanolkonzentrationen ($50 - 65 \text{ v\%}$) wählen.

3.4.5 Effekt des Katalysators (Einzelfaktor: Säure vs. Base)

Die katalysierte Organosolv-Behandlung mit Basenkatalyse (3 w% NaOH), Säurekatalyse (0,1 w% H_2SO_4) zeigt hochsignifikante substratabhängige Unterschiede in der Delignifizierungseffizienz und Ligninstruktur ($\alpha = 0,05$) (siehe Abbildung 3.19).^[162,163]

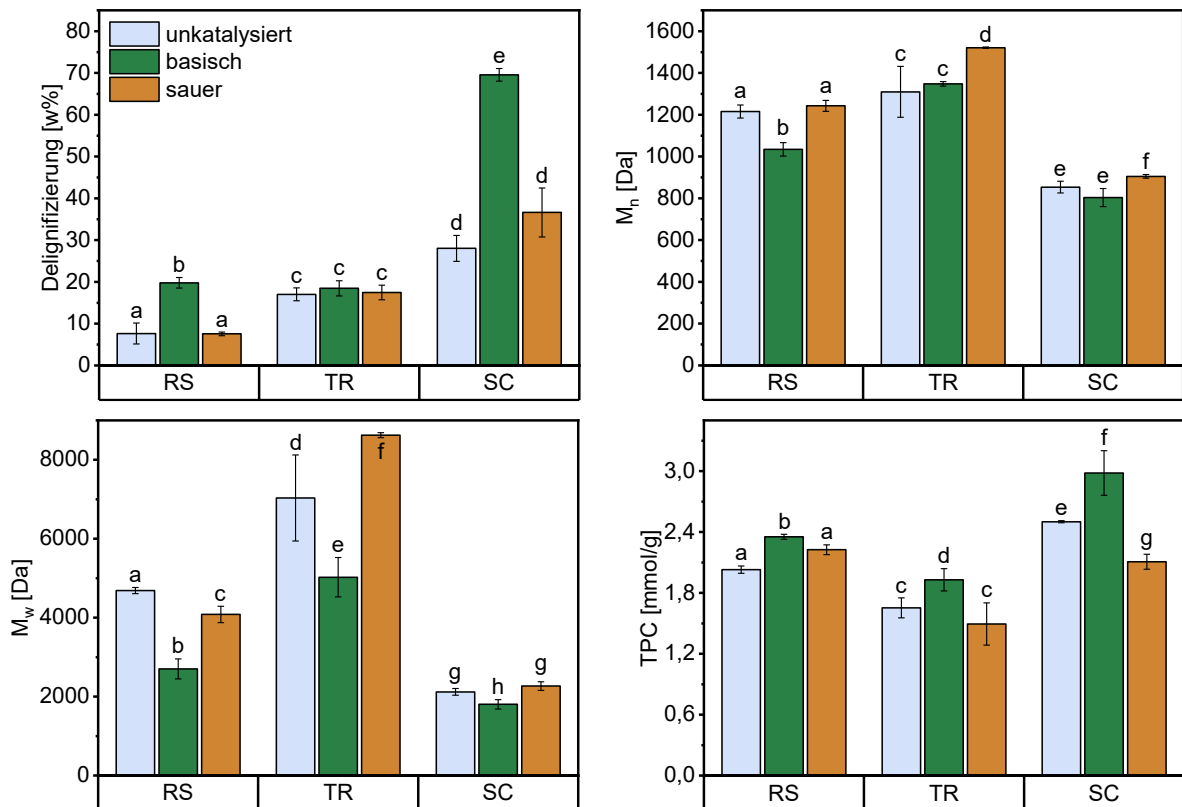


Abbildung 3.19 Katalysatoreinfluss auf Organosolv-Lignin verschiedener Biomassen.

Delignifizierungsgrad, M_n , M_w und TPC von Organosolv-Ligninen aus RS, TR und SC. Dargestellt sind Mittelwerte \pm Standardabweichung ($n = 3$) bei Organosolv-Prozessführung unter Basenkatalyse (NaOH, grüne Balken) und Säurekatalyse (H_2SO_4 , orangene Balken). Unterschiedliche Buchstaben über den Balken kennzeichnen statistisch signifikante Unterschiede (einfaktorielle ANOVA, $p < 0,05$).

SC erreicht unter Basenkatalyse die höchste Delignifizierung (69,57 w%; $p = 0,003$), deutlich über RS (19,79 w%) und TR (18,20 w%), wobei letzterer keine statistisch signifikanten Katalysatoreffekte aufweist ($p = 0,749$), was auf Diffusionslimitierung in der kompakten Biomasse hindeutet. Säurekatalyse führt bei allen Biomassen zu keiner signifikanten Erhöhung der Delignifizierungsraten (RS: 7,57 w%, TR: 17,45 w%, SC: 36,62 w%), vergleichbar mit katalysatorfreien Kontrollen. Diese Effekte reflektieren unterschiedliche Ligninarchitekturen: SC als monokotyleler Grastyp mit höherem S-Anteil ermöglicht effiziente alkalische β -O-4'-Spaltung durch Nukleophile, während die holzartigen Substrate (RS, TR) mit G-reicheren Strukturen stärker kondensiert sind. Die bewusste Limitation der H_2SO_4 auf 0,1 w% verhindert prozessinterne Ligninpräzipitation, die bei höheren Konzentrationen zu unlöslichen Aggregaten und schlechter Separation führt. Die Molekulargewichtsanalysen zeigen katalysator- und substratabhängige Depolymerisierungsmuster: RS erreicht unter Basenkatalyse signifikant niedrigere M_w -Werte (2701 Da, $p = 0,004$) als unter Säurekatalyse (4082 Da), was auf bevorzugte β -O-4'-Ether-Spaltung hindeutet. TR invertiert dieses Muster mit höchsten M_w -Werten unter Säurekatalyse (8625 Da, $p = 0,009$), typisch für minimierte Rekondensation bei niedriger Dosierung und gleichzeitiger Spaltungslimitierung.

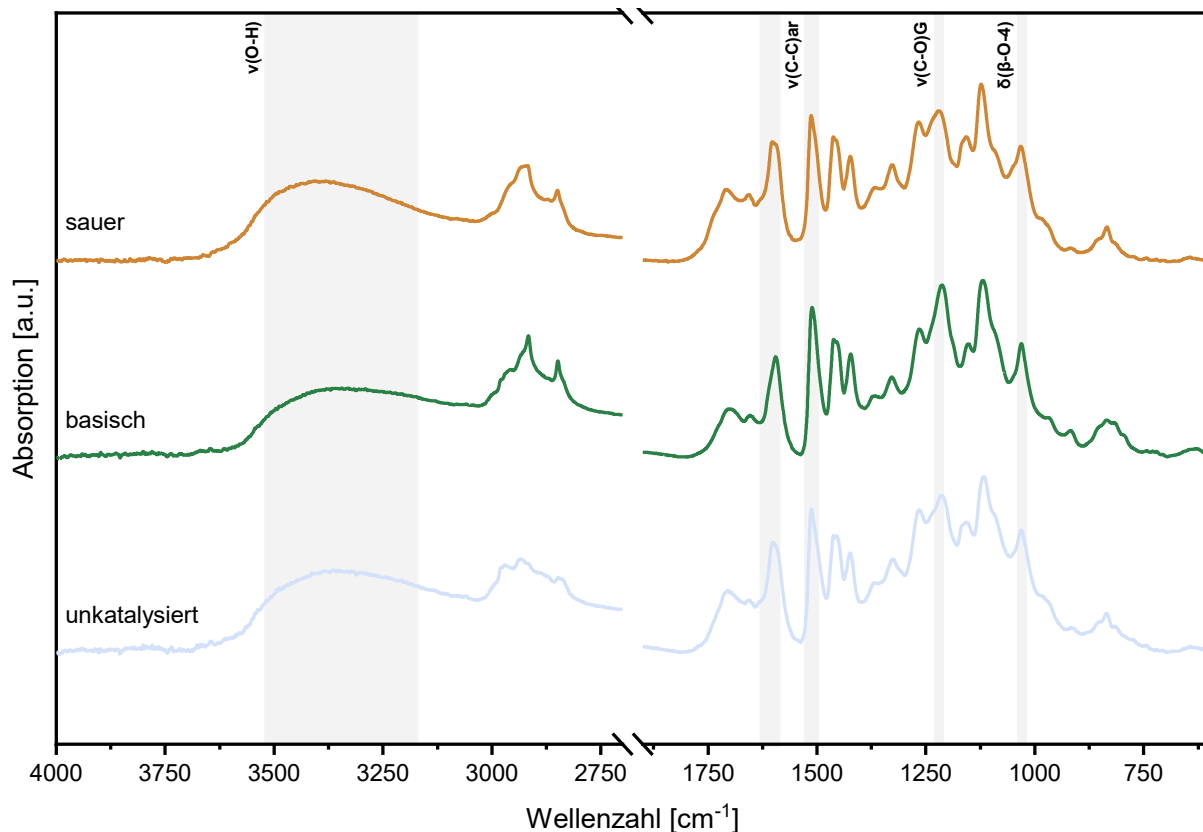


Abbildung 3.20 FTIR-Spektren: Katalysatoreffekt (Sauer vs. Basisch, Schilfrohr).

FTIR-Spektren von Organosolv-Ligninen aus SC bei basischer und saurer Katalyse. Die hervorgehobenen, grauen Flächen markieren die relevanten Gruppen: breite OH-Stretchregion ν (O-H): 3350 – 3200 cm^{-1} , aromatische C=C-Valenzschwingung ν (C-C): ca. 1600 cm^{-1} , charakteristische Etherbindung ν (C-O): 1260 – 1220 cm^{-1} sowie β -O-4'-Deformationsschwingung δ (C $_{\beta}$ -O-4'): ca. 1030 cm^{-1} . Spektren normiert auf 1510 cm^{-1} .

SC zeigt die niedrigsten absoluten M_w -Werte (1804 – 2267 Da), konsistent mit geringerem Polymerisationsgrad dieser Gras-Biomasse, jedoch ohne signifikante Katalysatorabhängigkeit.^[126] Die resultierenden hohen Polydispersitäten des TR (PDI: 4,2 – 5,9) deuten auf heterogene Ligninpopulationen hin, während RS (2,6 – 3,4) und SC (2,2 – 2,6) ein homogeneres Bild zeigen. Der TPC steigt signifikant unter Basenkatalyse: SC erreicht 2,98 mmol/g ($p = 0,002$), deutlich über RS (2,35 mmol/g, $p = 0,002$), während TR keine signifikanten Unterschiede aufweist (1,49 – 1,93 mmol/g, $p = 0,104$), wahrscheinlich aufgrund maskierter phenolischer Gruppen in kondensiertem TR-Lignin. FTIR-Analysen von SC bestätigen diese Befunde u.a. durch supprimierte β -O-4'-Deformationsschwingung bei $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ unter Basenkatalyse und Anzeichen von Rekondensationsprodukten unter Säuerkatalyse (siehe Abbildung 3.20).^[164] Diese katalysatorspezifischen Mechanismen reflektieren unterschiedliche Wirkmodi: NaOH spaltet Ether durch nucleophile β -Hydroxyeliminierung mit hoher Delignifizierungseffizienz, während H_2SO_4 durch Protonierung wirkt und bei höheren Konzentrationen Kondensationsreaktionen initiiert – bei 0,1 w% jedoch kinetisch minimiert, um prozessinterne Präzipitation zu vermeiden.^[49,165,166] Basenkatalyse bietet maximale Delignifizierung, höchsten TPC und niedrigmolekulare Produkte, verursacht

aber Hemicellulose-Solubilisierung durch Verseifung.^[167] Säurekatalyse (0,1 w%) ermöglicht selektive Ligninmobilisierung ohne massive Hemicellulose-Degradation und höhere Molekulargewichte für Polymer-Anwendungen, jedoch mit reduzierten Delignifizierungsausbeuten und Ligninpräzipitation sowie Sulfat-Kontamination, wie Meyer *et al.* bereits feststellten.^[17] Die heterogenen katalytischen Effekte sind strukturell determiniert durch die H/G/S-Zusammensetzung. SC (monokotyler Grastyp) enthält gegenüber RS und TR (Angiospermen) signifikant höhere H- und S-Anteile. RS und TR zeigen u.a. G-dominierte Spektren, während SC eine breitere Verteilung aufweist, konsistent mit Literaturwerten für Gräser mit H(5 – 10%), G(40%) und S(40 – 50%) vs. Angiospermen mit H(0 – 8%), G(25 – 50%) und S(45 – 75%) (siehe Tabelle 3-5). Diese Unterschiede spiegeln sich auch in der Reaktivität gegenüber alkalischer Katalyse wider. S-Einheiten stabilisieren Phenoxyradikale via +M-Effekt (BDE \approx 282 kJ/mol für S-S-verknüpfte β -O-4', verglichen mit 300 kJ/mol für G-G, siehe Tabelle 2-2 und DFT-Berechnungen von Huang *et al.* ^[29] Damit sind S-reiche Substrate nukleophil leichter angreifbar unter Alkalikatalyse (basische NaOH-Katalyse, pH 12 – 14, spaltet vorzugsweise durch nucleophile β -Hydroxyelimination). G-reiche Substrate (RS, TR) zeigen stattdessen vorwiegend kondensierte Strukturen mit höherem Anteil an β -5'- und 5-5'-Motiven (siehe Abbildung 3.7: RS und TR weisen reduzierte A-Motive und erhöhte C-Motive auf), die BDE-Werte $>$ 460 kJ/mol besitzen und gegenüber alkalischem Angriff resistenter sind. Eine Permeabilitätsstudie mittels Wassereindringversuchen während der thermischen Aktivierung würde diese Hypothese validieren.^[168] Ergänzend dazu ist der beobachtete hohe TPC unter Basenkatalyse (SC: 2,98 mmol/g, $p = 0,002$) konsistent mit verstärkter β -O-4'-Spaltung und Freisetzung von Phenolen in S-reichen Strukturen. Diese Befunde unterstreichen die Notwendigkeit biomassen-spezifischer Strategien: für SC ist Basenkatalyse optimal, während holzartige Substrate von einer hybriden Zwei-Stufen-Katalyse profitieren könnten – initiale mild-saure Vorbehandlung gefolgt von Alkalikatalyse zur Steigerung der Delignifizierung und Hemicellulose-Mobilisierung, wie in etablierten kommerziellen Verfahren (z.B. Organocell) bereits angewendet.^[169]

3.5 Valorisierung von Organosolv-Ligninen: Chancen und Limitationen

Die systematische Prozessoptimierung (beschrieben in den vorherigen Kapiteln) hat gezeigt, dass Delignifizierung, Molekulargewicht und Gesamtphenolgehalt eng miteinander korrelieren und durch ein schmales Temperatur-Ethanol-Fenster bestimmt werden. Diese Erkenntnisse sind jedoch nur dann wertvoll, wenn sie in konkrete Valorisierungspfade übersetzt werden. Der Schlüssel zur wirtschaftlichen Tragfähigkeit moderner Bioraffinerien liegt darin, dass unterschiedliche Ligninqualitäten für unterschiedliche Anwendungen optimiert werden können – nicht alle Anwendungen erfordern maximale TPC oder minimales M_w gleichzeitig.

Tabelle 3-7 Anforderungsprofile von Organosolv-Ligninen für Valorisierungswege.

Anwendung	Erforderliche Lignincharakteristika	Referenz
Antioxidantien (Kosmetik, Lebensmittel)	M_w (< 2000 Da); TPC (> 2,5 mmol/g); ausreichende Phenolgruppen	[170–172]
Bioaktive Nanopartikel	M_w (< 2000 Da); amphibisches Verhalten (low- M_w hydrophil, high- M_w hydrophob); TPC > 2,0 mmol/g	[173,174]
Epoxidharze / Polyurethane	M_w (> 5000 Da); reaktive Hydroxylgruppen (OH-Gehalt); niedriges PDI	[175,176]
Guaiacol-Derivate	M_w = 1500 – 3000 Da; hoher G-Gehalt; ausreichend α -OH-Gruppen	[177]
Hochleitfähige Kohlenstofffasern	M_w (> 5000 Da) zur Faserbildung; niedriger Sauerstoffgehalt	[178]
Hohlstrukturierte Ligninnanopartikel	M_w (< 2000 Da)	[179]
Kohlenstofffasern	M_w (2500 – 5000 Da); breites PDI für kristalline Strukturen	[180]
Kompakte Ligninnanopartikel	M_w (>4000 Da); Hydrophob	[174,181]
Phenol-Formaldehyd-Harze	M_w (> 5000 Da); hohe α -, β -, γ -OH-Dichte	[182,183]
(Freie) Phenolverbindungen (GPC/HPLC Fraktionierung)	M_w (< 1500 Da); TPC (> 2,5 mmol/g); gute Löslichkeit in Methanol/Wasser	[184,185]
Phenolische Plattformchemikalien	M_w (< 3000 Da); TPC (> 2,0 mmol/g); depolymerisierte Struktur	[184,186]
Porenreicher Biochar (Adsorbent)	hochreaktive Seitenketten (für Oberflächenmodifizierung); hoher S/G-Anteil; hoher OH-Gehalt	[187,188]
Schmierstoff Additiv	M_w (2000 – 4000 Da); „ausreichender“ OH-Gehalt	[189,190]
Vanillin-Synthese (Oxidation)	hohe β -O-4'-Konzentration	[191]
Verbundwerkstoffe	M_w (3000 – 7000 Da)	[192,193]

Vielmehr ermöglicht der beobachtete Trade-off die rationale Steuerung von Ligninvalorisierungsszenarien nach dem Kaskadennutzungskonzept.^[194] Tabelle 3-7 fasst die empirisch beobachteten Lignincharakteristika aus dieser Arbeit zusammen und ordnet sie den vielversprechendsten Valorisierungsanwendungen zu. Dabei wird grob in der Literatur unterschieden zwischen hochmolekularen Ligninen (M_w >5000 Da), Ligninen mittlerer Größe (M_w = 2000–5000 Da) für chemische Plattformverbindungen und niedermolekularen,

phenolreichen Ligninen ($M_w < 2000$ Da, TPC > 2.5 mmol/g) für bioaktive und antioxidative Anwendungen.^[195] Die empirischen Befunde dieser Arbeit zeigen, dass der beobachtete M_w -TPC-Trade-off nicht als Limitierung, sondern als strategischer Hebel für Prozesssteuerung zu interpretieren ist. Die DoE-Analyse an fünf verschiedenen Biomassen (RS, TR, SC, TO, MI) offenbart, dass optimale Prozessparameter je nach Substrat variieren, ein Befund, der in der bisherigen Organosolv-Literatur oft übersehen wird bzw. keinerlei Beachtung findet. TR mit hohem Ligningehalt (63 w%) erreicht maximale M_w -Werte bei moderaten Temperaturen (175 – 190 °C), ideal für Polymergenerierung. Im Gegensatz dazu liefert MI konsistent niedermolekulare Lignine (1800 – 2300 Da) mit hohem TPC-Potenzial (2,8 – 3,2 mmol/g), optimal für Antioxidantien und bioaktive Anwendungen. Eine LCA des Organosolv-Prozesses zeigt, dass die Energiekosten für Temperaturerhöhung bei hohen Konzentrationen exponentiell ansteigen, während der zusätzliche TPC-Gewinn stagniert.^[21] Die in Kapitel 3.4 entwickelten CCD-Modelle für RS, SC, TR und MI ermöglichen erstmals die Vorhersage optimaler Prozessparameter für neue Biomassen ohne aufwändige Neuoptimierung. Die Modelle können in der Vorstufe zur industriellen Skalierung als universelle Designwerkzeuge für „Bioraffinerie-Ingenieure“ eingesetzt werden. Konkret bedeutet das: TR sollte unter $T = 160 - 180$ °C verarbeitet werden, um hochmolekulare Lignine ($M_w > 6000$ Da) für Epoxidharze & Polyurethane zu generieren. Das Restlignin kann unter $T = 210 - 220$ °C zu freien Phenolen und/oder Antioxidans-Vorprodukten weiterverarbeitet werden. MI liefert durchgehend niedermolekulare Lignine ($M_w = 1800 - 2400$ Da, TPC = 2,6 – 3,2 mmol/g) und eignet sich optimiert für bioaktive Antioxidantien, Kosmetik-Anwendungen und biobasierte Nanopartikel ohne Mehrschrittoptimierung. RS ermöglicht eine intermediäre Optimierung ($T = 175 - 195$ °C) für Plattformchemikalien (Vanillin, G-Einheit-Derivate) und Komponenten für Öle, Fette und Schmierstoffe. Die Einsicht, dass substratabhängige Optimierung größere wirtschaftliche Erträge ermöglicht als generische Standardprozesse, stellt eine konzeptionelle Neubewertung der Lignin-Aufschlusschemie dar und eröffnet gezielt steuerbare Valorisierungspfade für die nächste Generation nachhaltiger Bioraffinerien. Für eine ganzheitliche Verwertung von Lignin ist neben M_w und TPC auch eine systematische Charakterisierung weiterer struktureller Eigenschaften mittels quantitativer ^{31}P -NMR erforderlich. Insbesondere sind dabei aliphatische Hydroxyl- und benzyliche Hydroxylgruppen, Carboxyl- und Carbonylgruppen zu berücksichtigen. Diese Funktionalitäten bestimmen unterschiedliche Valorisierungspfade. Benzyliche Hydroxylgruppen beeinflussen u.a. den Glasübergangspunkt und die Adsorptionskapazität stärker als Phenol-Gruppen, aliphatische Hydroxylgruppen ermöglichen Polymerisations- und Veresterungsrouten, Carboxylgruppen erleichtern die mikrobielle Biokonversion zu Polyhydroxyalkanoaten, während Phenol-Derivate antioxidative Eigenschaften aufweisen.^[196,197] Erst ein umfassender Charakterisierungs- und Fraktionierungsansatz, der Molekulargewicht, β -O-4'-

Bindungsgehalt, H/G/S-Komposition und Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe berücksichtigt, erschließt das komplette Valorisierungsportfolio: Von hochreinen aromatischen Monomeren bis zu technischen Polymeren für Fasern und Komposite.

Der Einsatz der RSM mit CCD ist in der aktuellen Organosolv-Literatur zum Standard avanciert, und eine systematische Anwendung positioniert die Arbeit im Zentrum der Prozessoptimierung. Die hochsignifikanten Modelle ($R^2 > 0,90$; oft $> 0,95$) bilden eine mathematisch robuste Basis für rationale Prozessführung. Besonders bemerkenswert ist die Erkenntnis, dass "one-size-fits-all"-Ansätze in der Organosolv-Delignifizierung nicht funktionieren: Die optimale Temperatur variiert zwischen 165 °C (TR) und 180 °C (RS, MI) und die optimale Ethanolkonzentration zwischen 40 – 50 v% (TR) und 60 – 65 v% (RS, MI). Kommunizierte Unterschiede, die durch die biomassespezifische Ligninzusammensetzung und -struktur vollständig begründet worden sind. Diese Biomasse-spezifische Optimierung ist nicht nur akademisch, sondern industriell hochrelevant. Taifouris *et al.* führen eine umfassende techno-ökonomische Analyse für Traubentrester-Bioraffinerien durch und dokumentieren, dass die Ligninisolierung und -valorisierung entscheidende Rentabilitätsfaktoren sind. Solch ein integriertes System (mit Polyphenol-Extraktion, Ölgewinnung und Ligninvalorisierung) kann einen „Net Present Value“ > 100 Mio. USD und eine interne Rendite > 30 % erreichen, vorausgesetzt die Prozessparameter sind optimiert.^[198] Filippi *et al.* demonstrieren konkret die Valorisierung von Traubentrester und -stängeln zu Bernsteinsäure via Organosolv-Bioraffinerie-Konzept und zeigen kritisch, dass eine gezielt optimierte (nicht maximal aggressive) Delignifizierung zu Ligninen führt, die sowohl downstream-prozessierbar (niedrige M_w für katalytische Konversion) als auch funktionell hochwertig (hoher TPC) sind – exakt die Balance, die die RSM in dieser Arbeit ermöglichen.^[199] Ein weiterer möglicher praktischer Ansatz, der in dieser Arbeit Bestätigung findet, ist die Implementierung einer zwei-Phasen-Prozessstrategie. Aus der Optimierungsarbeit leiten sich folgende Empfehlungen ab: Eine milde erste Phase ($T < 160$ °C, 10 – 15 min) unter Organosolv-Bedingungen ermöglicht selektiv die Hemicellulose-Extraktion und Biomasse-Quellung mit minimaler Delignifizierung; eine nachfolgende intensivere Phase ($T = 170 – 190$ °C, 60 – 90 min) dann effektive Delignifizierung unter kontrollierten Kondensationseffekten. Dies wird durch die RSM gestützt, die zeigen, dass die Delignifizierungseffizienz in diesem Fenster maximiert ist, während Kondensation noch limitiert ist. Moderne Prozesssteuerung könnte ein Real-time-Monitoring via Dielektrische Spektroskopie oder NIR-Spektroskopie nutzen, um den Delignifizierungsgrad *in situ* zu verfolgen und bei Erreichen von 70 – 80 w% Delignifizierung den Prozess abzukühlen. Allerdings gibt es noch weitere Aspekte, die kritisch hinterfragt werden sollten: So führen GPC-Analysen von Ligninen (aller Art) mit Polystyren-Standards zu systematischen Fehlern, bedingt durch Lignin-Selbstassoziation in Lösung. Daten zum Molekulargewicht (M_w ,

M_n -, PDI), die über SEC/GPC ermittelt wurden (für die es keinen Lignin-Standard gibt), sollten daher als relative Vergleichswerte interpretiert werden. Eine wichtige Limitation, die aber die Gültigkeit der Trends und Optimierungen nicht infrage stellt, da systematische Fehler alle Proben gleichermaßen beeinflussen. Für absolute Molekulargewichte wäre MALLS (Multi-Angle Laser Light Scattering) erforderlich, eine Methode mit höheren instrumentellen Anforderungen.^[51,200] Die FTIR-Normalisierung auf 1510 cm^{-1} ist konventionell, birgt aber auch eine kleine Unsicherheit, da dieser Peak selbst schwach mit Struktur variiert; vollständigere Informationen würde umfassende 2D-HSQC-NMR liefern, erfordert aber spezialisierte Probenvorbereitung und durchgehenden NMR-Zugang. Die Folin-Ciocalteu-Methode zur Bestimmung des TPC misst zwar primär Phenole, reagiert aber auch auf andere reduzierende Gruppen (Aminosäuren, Zucker), weshalb bei unvollständiger Biomasse-Extraktion Artefakte entstehen könnten. Modernere ^{31}P -NMR-basierte Methoden nach Phosphorylierung wären spezifischer. Ein weitere praktische Limitation ist die dokumentierte Batch-zu-Batch-Variabilität von Biomasse: Templeton *et al.* zeigen, dass selbst NIST-Referenzmaterialien bis zu 15 % RSD zwischen Chargen aufweisen.^[68] Replikate ($n = 3$ pro Experiment in dieser Arbeit) sind robust, aber jahreszeitliche Effekte (Rebschnitt im Frühjahr vs. Herbst hat unterschiedliche Ligninzusammensetzung), Sortenvariabilität (verschiedene Miscanthus-Kultivare oder Schilfrohr-Standorte mit verschiedenen H/G/S-Verhältnissen) und Lagerdegradation (Traubentrester oxidiert schnell) können die Modellgültigkeit beeinflussen. Somit sind die RSM daher substrat- und chargen-spezifisch und lassen sich nicht automatisch auf andere Quellen oder Lagerungsbedingungen transferieren – eine wichtige Voraussetzung, die bei Skalierung beachtet werden muss. Die Skalierung vom Labor- (< 50 g Biomasse) zum Pilot- (kg-Maßstab) oder Industriemaßstab (t-Maßstab) ist nicht trivial. Laborreaktoren weisen günstige Oberflächen-Volumen-Verhältnisse auf; größere Reaktoren leiden unter Temperaturgradienten und unvollständiger Durchmischung. Die Ethanolkosten bestimmen die Gesamtbilanz, somit sind auch effiziente Destillation und Lösemittelrückgewinnung wirtschaftlich elementar. Die Katalysator-Verteilung (homogene H_2SO_4 -Katalyse) erfordert gute Durchmischung, wobei bei großen Maßstäben leichte pH-Gradienten entstehen können. Die Modelle müssen daher als Basis für intelligente Skalierung verstanden werden, nicht als direkt transferierbar. Eine sorgfältige Pilot-Phase ist daher unabdingbar. Wissenschaftlich fundierte Parameteroptimierung ermöglicht quantitative Vorhersagen über Ausbeute und Produkteigenschaften, anstatt sich auf iterativen Trial-and-Error zu verlassen. Dabei zeigt sich, dass Biomasse-Heterogenität differenzierte Strategien erfordert: Unterschiedliche Rohstoffe – geprägt durch spezifische chemische Zusammensetzung und physikalische Struktur – benötigen angepasste Prozessparameter. Ein universeller Prozessansatz ist nicht zielführend. Grundlegend dafür ist die Kausalität zwischen Prozessbedingungen, molekularer Struktur und Funktionalität. Mechanistische Zusammenhänge verknüpfen Temperatur und

Lösemittelkonzentration unmittelbar mit strukturellen Veränderungen im Lignin wie β -O-4'-Spaltung und Freisetzung phenolischer OH-Gruppen sowie daraus resultierenden Eigenschaften wie Molekulargewicht, Polydispersität und antioxidative Aktivität. Dieses mechanistische Verständnis überführt Lignin-Isolierung von einer Abfallverwertung in eine kontrollierte Produktgewinnung: die Erzeugung spezifisch designter Lignine als biobasierte Rohstoffe/Komponenten für Antioxidantien, Polymere oder aromatische Derivate. Dies hat direktes kommerzielles Anwendungspotential für u.a. Weinbau-Bioraffinerien, wo RS und TR in großen Mengen anfallen und deren aktuelle Entsorgung umweltproblematisch ist. Viele techno-ökonomischen Analysen zeigen, dass optimierte Lignin-Valorisierung der Schlüssel zu rentablen Systemen ist. Diese Arbeit liefert eine wissenschaftliche Basis dafür.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der gezielten Steuerung der Ligninfunktionalität durch systematische Prozessoptimierung im Organosolv-Verfahren. Im Fokus steht die Frage, wie die Prozessparameter Temperatur, Ethanolkonzentration, Reaktionszeit, Fest:Flüssig-Verhältnis, Partikelgröße und Katalysatorwahl die strukturellen und funktionellen Eigenschaften des isolierten Lignins beeinflussen. Als lignocellulose Ausgangsstoffe werden fünf Biomassen untersucht: Rebschnitt, Traubentrestler, Schilfrohr, Miscanthus und Tomatenstängel. Eine umfassende Biomassecharakterisierung nach NREL-Protokollen bildet die Grundlage für biomassespezifische Prozessanpassungen und zeigt deutlich, dass die chemische Zusammensetzung der Substrate erhebliche Unterschiede aufweist.

Die Charakterisierung der Biomasse-Extraktstoffe mittels zweistufiger Soxhlet-Extraktion und anschließender GC/MS-Analyse identifiziert wertvolle Begleitstoffe. In den Wasserextrakten dominieren Zucker und Zuckeralkohole wie Glucose, Fructose und Ribitol, während die Ethanolextrakte vorwiegend lipophile Komponenten wie Fettsäuren, Phytosterole und phenolische Verbindungen enthalten. Diese Ergebnisse unterstreichen das Kaskadennutzungspotenzial der untersuchten Biomassen im Bioraffineriekonzept.

Das methodische Kernstück der Arbeit bildet eine statistische Versuchsplanung nach dem Design-of-Experiments-(DoE)-Ansatz. Die Partikelgröße erweist sich dabei unter anderem als interessante Stellgröße und sollte in zukünftigen Arbeiten noch genauer spezifiziert und klassifiziert werden. Mittels OFAT-Screenings werden zunächst die dominanten Haupteffekte identifiziert: Temperatur und Ethanolkonzentration sind die primären Einflussfaktoren auf Delignifizierung und Lignineigenschaften. Im Gegensatz dazu zeigt die Reaktionszeit im untersuchten Parameterraum keinen signifikanten reproduzierbaren Einfluss auf Delignifizierungsgrad und Ligninfunktionalität. Aufbauend auf dem Screening werden zentral zusammengesetzte Versuchspläne implementiert, die quadratische Modelle mit hohen Bestimmtheitsmaßen von bis zu 0,98 liefern.

Die Temperatur stellt den dominierenden Faktor für die Delignifizierung dar. Höhere Temperaturen im Bereich von 190 – 200 °C maximieren die β -O-4'-Spaltung und damit die Delignifizierungsausbeute, während bei Temperaturen oberhalb von 210 °C Rekondensationsreaktionen einsetzen und das Molekulargewicht wieder ansteigt. Die Ethanolkonzentration zeigt ein optimales Verfahrensfenster bei etwa 60 v%, in dem eine ausgewogene Balance zwischen Ligninlöslichkeit, Lösemittelpenetration und β -O-4'-Bindungsspaltung erreicht wird. Das Fest:Flüssig-Verhältnis beeinflusst Delignifizierung und Molekulargewicht gegenläufig: hohe Fest:Flüssig-Verhältnisse von 1:4 maximieren Delignifizierung und Gesamtphenolgehalt, während niedrige Verhältnisse von 1:12 zu höheren

Molekulargewichten führen. Dies verdeutlicht einen anwendungsspezifischen Trade-off in der Prozessführung.

Die Partikelgröße zeigt substratabhängige Effekte. Während bei Rebschnitt keine signifikanten Partikelgrößeneffekte beobachtet werden, führt eine feinere Vermahlung bei Traubentrester zu einer bis zu 3,8-fachen Steigerung der Delignifizierung, was auf die dichte Ligninarchitektur dieses Substrats zurückgeführt wird. Die Katalysatorwahl offenbart differenzierte Wirkmechanismen: Basenkatalyse mit Natriumhydroxid ermöglicht maximale Delignifizierung und höchste Gesamtphenolgehalte bei niedrigerem Molekulargewicht, während Säurekatalyse mit Schwefelsäure höhere Molekulargewichte bei reduzierter Delignifizierung liefert.

Ein fundamentaler Befund ist die konsistente inverse Korrelation zwischen hohem M_w und hohem TPC. Bei Ligninfraktionen mit einem M_w von etwa 5000 Da verteilen sich die phenolischen Gruppen auf längere Polymerketten, sodass die Phenoldichte sinkt. Fragmentierte, niedermolekulare Lignine akkumulieren hingegen phenolische Endgruppen durch Etherspaltung, was zu erhöhten Phenolgehalten führt. Dieser Trade-off spiegelt grundlegende Reaktionsmechanismen der Organosolv-Delignifizierung wider und hat direkte praktische Konsequenzen: Anwendungen, die eine hohe chemische Reaktivität erfordern – wie die oxidative Depolymerisierung zu Aromaten – profitieren von hochphenolischen, niedermolekularen Ligninen. Dagegen erfordern Polymeranwendungen wie Phenol-Formaldehyd-Harze, Epoxidharze, Carbonfasern oder thermoplastische Formulierungen eher hochmolekulare Lignine.

Die entwickelten Response-Surface-Modelle bilden eine quantitative Grundlage für die rationale Prozessführung und ermöglichen die gezielte Herstellung von Ligninen mit definierten Eigenschaften für spezifische Anwendungen, wie z.B. hochmolekulare Fraktionen für Carbonfasern und Epoxidharze oder niedermolekulare, phenolreiche Fraktionen für Vanillinproduktion oder Phenolsubstitution. Erstmals wird eine systematische, DoE-gestützte Quantifizierung der Korrelationen zwischen Organosolv-Prozessparametern und Lignineigenschaften für mehrere, chemisch unterschiedliche Biomassen erreicht. Die hochsignifikanten Modelle (typischerweise $R^2 > 0,90$) liefern eine mathematisch robuste Basis für rationale Prozessoptimierung (anstelle von Trial-and-Error) und zeigen zugleich, dass jede Biomasse aufgrund ihrer unterschiedlichen H/G/S-Zusammensetzung und teilweise acylierten Struktur biomassenspezifische optimale Prozessfenster erfordert.

Im Ausblick werden zentrale Grenzen der vorliegenden Arbeit sowie prioritäre Forschungsschritte skizziert. Kritisch ist insbesondere die bislang fehlende externe Validierung der Modelle an unabhängigen Experimenten; für eine belastbare Vorhersagekraft, insbesondere im Hinblick auf eine industrielle Umsetzung, sind systematische

Bestätigungsexperimente pro Substrat notwendig. Teilmodelle, etwa für Traubentrester und Schilfrohr, zeigen Hinweise auf Overfitting bei der Delignifizierung und sind daher vor allem explorativ zu interpretieren. Zudem beschränken sich die Optimierungen auf Ethanol-Wasser-Systeme; alternative, ebenfalls nachhaltige Lösemittel- und Katalysatorsysteme wurden nicht untersucht. Es fehlen weiterhin mechanistische Struktur-Eigenschafts-Modelle, die einzelne Struktur motive (z. B. β -O-4', Phenylcumarane) mit Prozessparametern verknüpfen, sowie eine techno-ökonomische Bewertung bzw. ökologische Analysen wie Lebenszyklusbetrachtungen im Vergleich zu etablierten Verfahren (Kraft-, Sulfitprozess).

Zukünftige Arbeiten sollten daher in drei Richtungen ansetzen:

(1) Methodische und modellbezogene Vertiefung durch absolute Molekulargewichtsbestimmung (z. B. mittels MALLS oder universeller Kalibrierung), quantitative ^{31}P -NMR zur präzisen Bestimmung phenolischer und aliphatischer Hydroxylgruppen sowie quantitative chromatografische Verfahren für Extraktstoffe, ergänzt durch systematische Modellvalidierung und gegebenenfalls erweiterte Modellierungsansätze (z. B. Machine Learning).

(2) Skalierung und Prozessintegration, etwa durch Pilotstudien zur Erfassung von Wärmetransport, Vermischung, Verweilzeitverteilungen und Lösemittelrückgewinnung, flankiert von In-Line- bzw. Real-Time-Monitoring (z. B. NIR, dielektrische Spektroskopie) zur adaptiven Prozesssteuerung.

(3) Anwendungs- und Systemperspektive, d. h. Validierung der erzeugten Ligninfraktionen in konkreten Downstream-Prozessen (Phenolharze, Depolymerisation, Biomaterialien), gekoppelt mit techno-ökonomischen Analysen und ökologischen Bewertungen unter Berücksichtigung der dokumentierten Batch-zu-Batch-Variabilität der Biomasse.

Zusammenfassend liefert die Arbeit fundamentale Einblicke in Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Organosolv-Ligninen und stellt quantitative Werkzeuge für deren rationale Optimierung bereit. Die systematische DoE-Herangehensweise und die daraus resultierenden Prozessmodelle weisen den Weg zu wissenschaftsgestützten, nachhaltigen Bioraffineriekonzepten, in denen Lignin nicht länger als Abfallprodukt, sondern als wertvoller Rohstoff für Chemikalien und Materialien im Zentrum steht.

5 Experimenteller Teil

5.1 Vorbereitung und Charakterisierung der Biomassen

5.1.1 Biomasse, Vorbehandlung und Fraktionierung

Als Ausgangsmaterial für die Ligningewinnung dienten in dieser Arbeit Weinrebschnitt (Rebsorte *Accent*, Ernte 2020) und Wein-Trester (Rebsorte *Pinot Noir*, Ernte 2021), bereitgestellt vom „Institut für allgemeinen und ökologischen Weinbau“ der Hochschule Geisenheim. Die Biomasseproben wurden zunächst bei 60 °C über 48 h im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Proben wurden am Forschungszentrum Wood K plus in Linz mit einer SM 300 Schneidmühle (Retsch, Maschenweite 2 mm) zerkleinert. Anschließend erfolgte die Fraktionierung mit einem Siebturm (Fritsch, analysette 3). Verwendet wurden Siebe mit Maschenweiten von 2000 µm, 1400 µm, 1000 µm, 710 µm, 500 µm, 355 µm, sowie 250 µm.

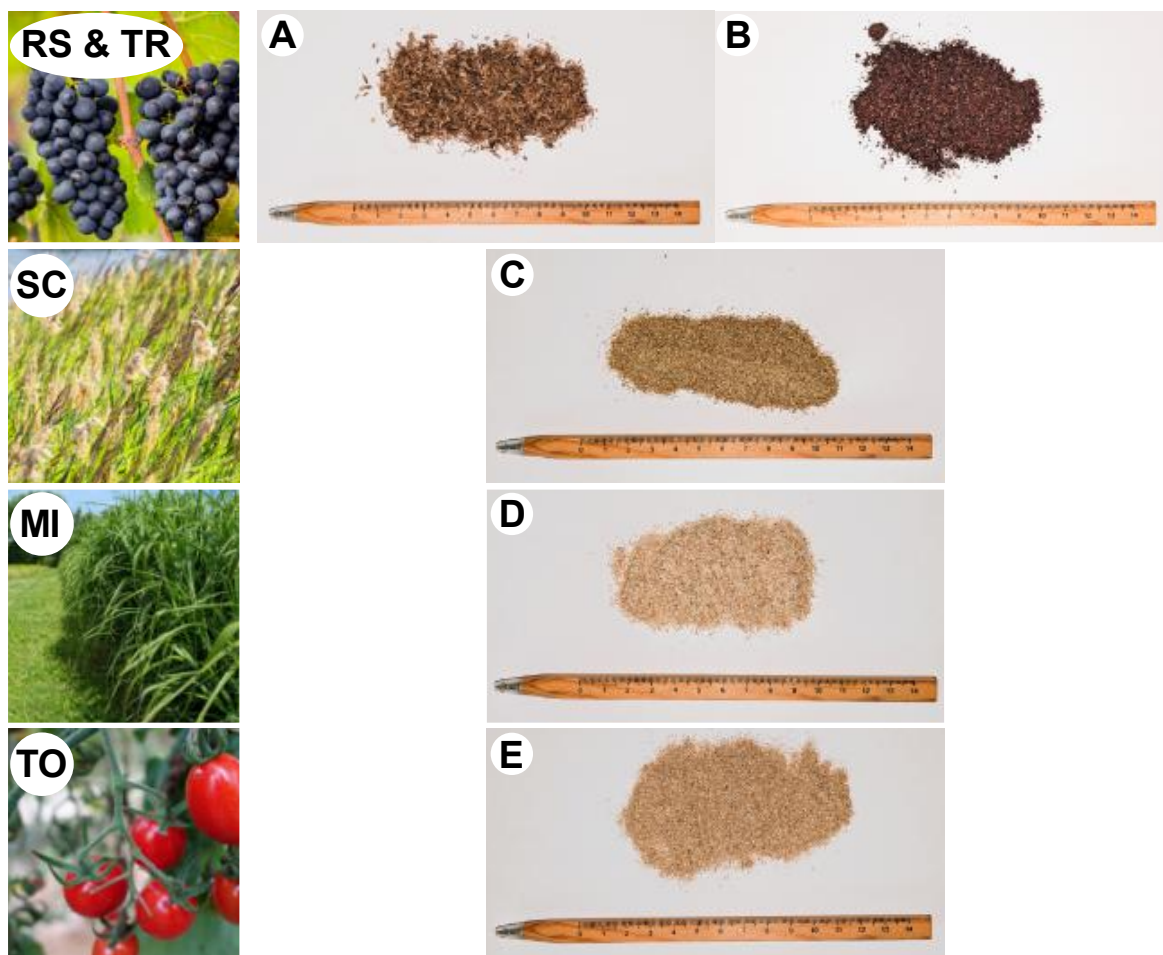


Abbildung 5.1 Übersicht der fünf Biomassen vor und nach mechanischer Zerkleinerung.

Übersicht der eingesetzten Biomassen und der entsprechenden Mahlgüter nach mechanischer Zerkleinerung. (A) Rebschnitt (RS), (B) Traubentrester (TR), (C) Schilfrohr (SC), (D) Miscanthus (MI), (E) Tomatenstängel (TO). Links: lebende Pflanzen bzw. Reststoffe; rechts: gemahlene Fraktionen nach Trocknung und Mahlung mit Maßstab zur Größenreferenz.

Zusätzlich wurden vom Campus Klein-Altendorf der Universität Bonn bereitgestellte Biomassen eingesetzt: Schilfrohr (*Phragmites australis*, Ernte 2023, Malchin), *Miscanthus x giganteus* (Ernte 2023, Rheinbach) und Tomatenstängel (*Solanum lycopersicum*, Ernte 2024, Rheinbach). Nach der Trocknung wurden diese Biomasseproben zunächst mit einer HM 200 Hammermühle (Retsch, Maschenweite 2 mm) vorzerkleinert und anschließend mit einem Siebturm (Retsch, AS 200) unter Verwendung der gleichen Siebgrößen fraktioniert. Die so erhaltenen Siebfraktionen dienten als Grundlage für die weiteren Untersuchungen. Die Verteilungsdichten und Verteilungssummen der einzelnen Fraktionen wurden bestimmt, indem jeweils 100 g des zerkleinerten Materials auf dem Siebturm aufgebracht und die einzelnen Siebschichten nach dem Sieben zurückgewogen wurden. Die Siebung erfolgte für 12 min bei einer Amplitude von 1,2 mm im kontinuierlichen Betrieb. Eine fotografische Übersicht der Ausgangsmaterialien und der korrespondierenden Mahlgüter nach mechanischer Zerkleinerung ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

5.1.2 Strukturelle Zusammensetzung der Biomassen

Die Charakterisierung der eingesetzten Biomassen erfolgte auf Basis standardisierter Laboratory Analytical Procedures (LAPs) des National Renewable Energy Laboratory (NREL). Dabei wurden etablierte Methoden zur Bestimmung der stofflichen Zusammensetzung herangezogen:

- NREL/TP-510-42621 für die Analyse des Gesamtgehalts an Feststoffen in Biomasse sowie des gelösten Feststoffanteils in Prozessflüssigkeiten,^[201]
- NREL/TP-510-42622 zur Ermittlung des Aschegehalts,^[202]
- NREL/TP-510-42618 zur quantitativen Bestimmung struktureller Kohlenhydrate und Lignin.^[108]

In gekürzter Form lassen sich die wesentlichen Arbeitsschritte wie folgt zusammenfassen: Zur Bestimmung des Aschegehalts wurden 3 g getrocknete Proben (24 h, 105 °C) bei 575 °C verascht. Die Lignin- und Polysaccharid-Analysen erfolgten über eine zweistufige Vorhydrolyse mit 72% H₂SO₄ für 1 h bei 30 °C, anschließend Verdünnung durch Zugabe von 84 mL destilliertem Wasser und Autoklavieren für 1 h bei 121 °C. Der unlösliche Rückstand wurde gravimetrisch als säureunlösliches Lignin (Klason Lignin) erfasst, während das Filtrat sowohl zur photometrischen Bestimmung des säurelöslichen Lignins (215 nm, $\epsilon = 110 \text{ L (g}\cdot\text{cm)}^{-1}$) als auch zur Zuckeranalyse mittels HPAEC-PAD (Dionex CarboPac PA1 (2 x 250 mm) von Thermo Scientific) diente. Die Messung wurden unter Einsatz von NaOH-Eluenten (Solvent A = 1,5 mM, Solvent B = 200 mM) mit einem Fluss von 0,6 ml min⁻¹ und pulsamperometrischer Detektion durchgeführt. Zur Qualitätssicherung wurden folgende Kontrollmaßnahmen implementiert: (1) Parallele Analyse von NIST-Referenzmaterialien zur

Methodenvalidierung, (2) Blindwertbestimmung zur Kontamination-Kontrolle, (3) Wiederfindungsexperimente für die Extraktstoffanalytik mit bekannten Standards.

5.1.3 Zweistufige Soxhlet-Extraktion

Die zweistufige Extraktion der Biomasse wurde gemäß den vom NREL veröffentlichten Laboratory Analytical Procedures (TP-510-42619, Determination of Extractives in Biomass) durchgeführt.^[80] Zwei 500 mL Einhalskolben wurden mit Raschigkörpern im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und das Gewicht notiert. 5,00 g der Biomasse wurde in eine Cellulose-Hülse (33 x 94 mm) gegeben, diese ebenfalls gewogen, und in einer Soxhlet-Apparatur (100 mL) zunächst mit etwa 190 ± 5 mL Reinstwasser extrahiert. Dabei wurden 4 – 5 Zyklen pro Stunde erzielt und 24 h refluxiert. Anschließend wurde die Wasserextraktion beendet, das Wasserextrakt entnommen und sofort die Extraktion mit ca. 190 ± 5 mL absolut Ethanol gestartet. Es wurden 6 – 7 Zyklen pro Stunde eingestellt und ebenfalls 24 h refluxiert. Nach Abschluss der Extraktion wurde das Ethanolextrakt und die Extraktionshülse entnommen. Die extrahierte Biomasse wurde mit 100 mL absolut Ethanol gewaschen. Die unlöslichen Rückstände wurden im Trockenschrank (105 °C, 12 h) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend gewogen. Die beiden Extrakte wurden jeweils im Rotationsverdampfer eingedampft und 24 h lang bei 45 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und ausgewogen. Das Ofentrockengewicht der Biomasse nach Extraktion wurde wie folgt berechnet:

$$w\% \text{Biomasse}_{\text{nach Extraktion}} = \frac{(m_{\text{Hülse plus Biomasse nach Extraktion}} - m_{\text{Hülse}})}{m_{\text{Biomasse nach Extraktion}}} \cdot 100\% \quad (5.1)$$

Die Menge an Extraktstoffen in der Biomasse pro Extraktion wurde auf Basis des Ofentrockengewichts der Biomasse berechnet:

$$w\% \text{Extraktstoffe} = \frac{(m_{\text{Kolben plus Extraktstoffe}} - m_{\text{Kolben}})}{m_{\text{Biomasse}_{\text{nach Extraktion}}}} \cdot 100\% \quad (5.2)$$

5.1.4 Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) der Extraktstoffe

Es wurden je 5 mg des getrockneten Wasserextrakts in ein 1,5 mL GC-Vial gegeben und 900 µl wasserfreies Pyridin zugegeben. Für das Ethanolextrakt wurde Dimethylformamid genutzt. Die Lösung wurde dann 1 h lang bei 70 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurden zur Derivatisierung 100 µl *N,O*-Bis(trimethylsilyl)trifluoracetamid hinzugefügt und das Gemisch erneut 1 h bei 70 °C inkubiert. Die entstandenen TMS-Derivate wurden dann mittels Gaschromatographie getrennt und durch Massenspektrometrie identifiziert. Hierzu diente ein Shimadzu QP2010 Gaschromatograph mit einem gekoppelten Shimadzu QP2020-Massenspektrometer. Als Trennsäule wurde eine HP-5MS-Kapillare (60 m x 0,25 mm

Innendurchmesser x 0,25 µm Filmdicke; J&W Scientific, Folsom, CA, USA) verwendet. Der Injektionsport wurde unter den folgenden Bedingungen betrieben: Split-Injektion mit Split-Verhältnis: 1:10, konstanter Säulenfluss: 1,2 mL min⁻¹ mit Helium als Trägergas, Spülfluss: 3,0 mL min⁻¹, Gesamtfluss: 15,2 mL min⁻¹; Injektortemperatur: 250 °C. Säulentemperaturgradientenprofil: 50 °C (15 min), gefolgt von 5°C min⁻¹ bis 300 °C (5 min). Der massenspektrometrische Detektor wurde im EI-Modus betrieben (70 eV Ionisationsenergie bei 1,13 x 10⁻⁷ Pa). Ionenquellentemperatur: 200 °C, Transferleitung: 250 °C. Die Daten wurden im Scan-Modus im Bereich von 45 bis 500 m/z erfasst. Insgesamt wurden 1 µL-Aliquote mit einem AOC 6000-Autosampler injiziert. Zur Identifizierung der Substanzen wurde die NIST/Wiley 2014-Datenbank verwendet. Die Methode wurde von Liftinger *et al.* ausführlich beschrieben.^[203]

5.2 Lignin-Isolation

5.2.1 Organosolv-Prozess

Das autokatalysierte Verfahren wurde in einem 970 mL Edelstahl-Druckautoklaven (Parr 4570 mit 4848 Controller) durchgeführt. Für korrosive Bedingungen (katalysierte Organosolv-Aufschlüsse) wurde ein 1900 ml Hastelloy-Druckautoklav (Parr 4570 mit 4848 Controller) verwendet. Der Aufschluss wurde über die Software SpecView gesteuert. Die getrocknete Biomasse mit spezifischer Partikelgröße wurde mit wässrigem Ethanol (je nach Versuchsplan 20 – 96 v%) vermengt – typischerweise in einem gegebenen Fest:Flüssig-Verhältnis von 1:4 – 1:12. Bei 550 rpm wurde der Aufschluss bei gegebener Temperatur (je nach Versuchsplan 140 – 240 °C) für eine bestimmte Dauer (je nach Versuchsplan 30 – 150 min) gehalten. Danach wurde der feste Rückstand aus dem Autoklav filtriert und mit wässrigem Ethanol der gleichen Konzentration gewaschen. Das Organosolv-Lignin wurde dann mit 4 M HCl (auf pH 2) angesäuert und 12 h bei Raumtemperatur sedimentiert. Das Organosolv-Lignin wurde durch Zentrifugation (4000 rpm, 10 min, RT) abgetrennt, mit destilliertem Wasser gewaschen und 48 h gefriergetrocknet. Abbildung 5.2 zeigt die systematische Abfolge aller Prozessschritte von der Biomasse-Eingabe über die Reaktion bis zur Produktisolation und analytischen Charakterisierung. Die Prozessparameter (Temperatur, Zeit, Ethanolkonzentration, Fest:Flüssig-Verhältnis, Katalysator) sind direkt an den jeweiligen Operationen vermerkt.

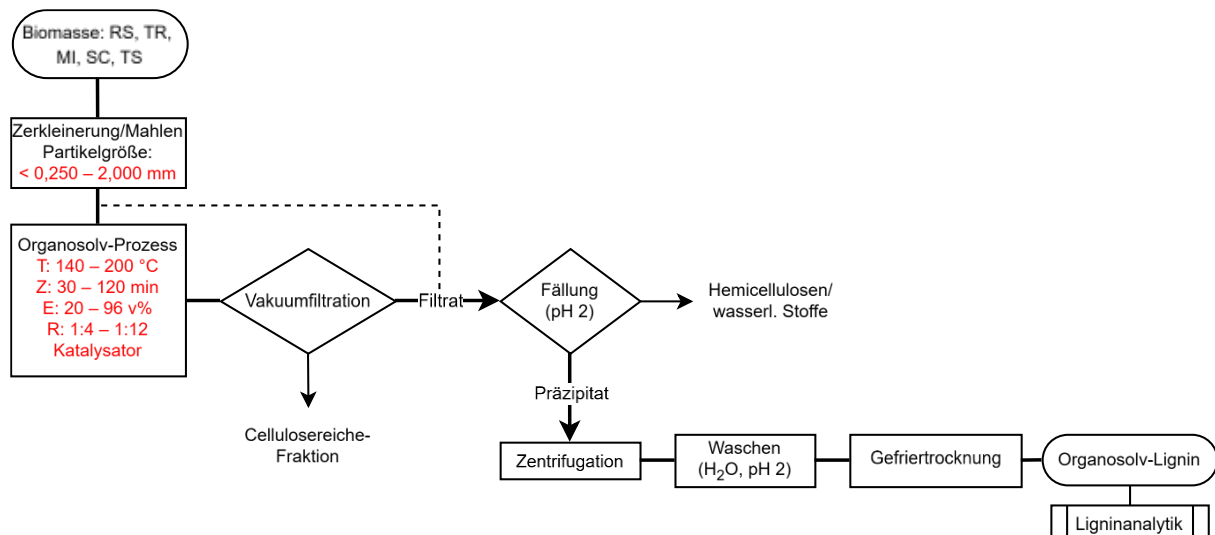


Abbildung 5.2 Prozessflussdiagramm des Organosolv-Prozesses.

5.2.2 Experimentelle Codierung und Probenbenennung

Zur systematischen Organisation der experimentellen Daten wurde ein standardisiertes Codierungssystem entwickelt, das eine eindeutige Identifikation aller Versuchsvarianten ermöglicht. Die Kodierung folgt etablierten Prinzipien der experimentellen Designnotation und gewährleistet die vollständige Rückverfolgbarkeit aller Proben.^[204] Die Kodierung folgt dabei folgendem Schema:

[Biomasse]-[Versuchstyp]-[Laufnummer][Replikat]

Die Biomasse wird durch Abkürzungen gekennzeichnet (RS für Rebschnitt, TR für Traubentrester, SC für Schilfrohr, MI für Miscanthus, TO für Tomatenstängel). Der Versuchstyp klassifiziert das experimentelle Design: Systematisches Screening (P für Partikelgröße, E für Ethanolkonzentration, T für Temperatur, K für Katalysator), faktorielle Designs (P für Partikelgröße/FF für Fest:Flüssig-Verhältnis) und Response Surface-Analysen (ET für Ethanol/Temperatur, ETZ für Ethanol/Temperatur/Zeit). Die Laufnummer erfolgt fortlaufend numerisch, während das Replikat durch die Buchstaben a, b, c gekennzeichnet wird, da jeder Organosolv-Aufschluss im Triplikat durchgeführt wurde.

5.3 Analytische Methoden zur Charakterisierung der Lignine

5.3.1 Folin-Ciocalteu-Assay (Gesamtphenolgehalt)

Insgesamt wurden 20,00 mg Lignin in einen 50 mL-Messkolben eingewogen und in 0,1 M NaOH gelöst. In doppelter Ausführung wurden 2 mL dieser Lösung und 3 mL des Folin-Ciocalteu-Reagenzes in einen 50 mL-Messkolben gegeben, mit ca. 25 mL VE-Wasser verdünnt und unter mehrmaligem Schwenken 5 min lang stehen gelassen. Anschließend wurden 10 mL einer 20 w% Na₂CO₃-Lösung hinzugefügt, der Kolben mit VE-Wasser auf 50 mL

aufgefüllt und geschüttelt. Die Reaktionszeit betrug 2 h, wobei die Kolben alle 20 min geschüttelt wurden. Die Probenlösungen standen 2 h lang bei Raumtemperatur. Der Gesamtphenolgehalt (TPC) wurde durch Absorption bei einer Wellenlänge von 760 nm in Polystyrenküvetten bestimmt. Als Standard wurde Vanillin verwendet; zur Quantifizierung wurde messtätig eine neue 5-Punkte-Kalibrierungskurve ($R^2 > 0,995$) von 0,026; 0,052; 0,065; 0,078 und 0,091 mmol/L verwendet. Die Reproduzierbarkeit liegt bei RSD < 5% bei Wiederholungsmessungen. Die Netto-Absorption $\Delta A = A_{\text{Lignin}} - A_{\text{Blank}}$ wurde in Konzentration umgerechnet gemäß

$$c_{\text{Vanillin}} = \frac{\Delta A - b_{\text{cal}}}{m_{\text{cal}}} \quad (5.3)$$

mit m_{cal} als Steigung der Vanillin-Kalibriergerade. Die Probenverdünnung (Faktor 25) und das Gesamtvolumen (10 mL) wurden durch den Konversionsfaktor

$$K = V_1 \cdot V_2 \cdot \frac{1}{MW_{\text{Vanillin}}} \cdot n_{\text{OH}} \cdot 1000 \quad (5.4)$$

Berücksichtigt (für Vanillin: $V_1 = 25$ mL; $V_2 = 10$ mL; $MW = 152,15$ g/mol; $n_{\text{OH}} = 1$). Damit ergibt sich der Gesamtphenolgehalt in mmol pro Gramm Trockenmasse zu

$$\text{TPC} = \frac{c_{\text{Vanillin}} \cdot K}{m_{\text{Lignin}}} \quad (5.5)$$

5.3.2 Gelpermeationschromatographie (GPC/SEC)

Die Molekulargewichtsverteilung der isolierten Lignine wurde mittels wässriger Gelpermeationschromatographie (Größenausschluss-Chromatographie, SEC) analysiert. Dafür wurden die Ligninproben in 0,1 M NaOH als Eluent gelöst (2,5 g/L). Gegebenenfalls unlösliche Partikel wurden durch Filtration (0,2 μm Nylon-Filter) entfernt. Um mögliche Retentionszeit-Drift im Chromatographen auszugleichen, wurde jeder Probe ein interner Standard (Ethylenglykol; 0,1 w%) zugesetzt. Die Messungen erfolgten an einem PSS-Security GPC-System (Polymer Standards Service), bestehend aus einem Agilent 1260 Infinity HPLC-System mit UV-Detektor ($\lambda = 280$ nm) und PSS MCx Säulen. Eingesetzt wurden eine Vorsäule (PSS MCx, 8 x 50 mm) sowie zwei Trennsäulen in Reihe (PSS MCx, 8 x 300 mm, Porengrößen 1000 Å und 100 000 Å), geeignet für einen Molmassen-Bereich von ca. 100 bis 1×10^6 Da. Der Eluent (0,1 M NaOH) wurde mit einer Flussrate von 0,8 mL min^{-1} durch die Säulen gepumpt. Das Injektionsvolumen betrug 10 μL pro Probenlauf. Zur Kalibration der Säule wurde ein Gemisch aus Polystyrensulfonat-Standards bekannter Molmassen verwendet. Es wurden 14 Standards (Na-Polystyrensulfonat) mit Molmassen von 891 Da bis 976 kDa bei 1 g L^{-1} in 0,1 M NaOH gemessen und eine Kalibrationskurve höheren Grades (5.

Grad, $R^2 = 0,999$) erstellt. Aus den Elutionsvolumina der Ligninproben wurden somit das Zahlenmittel M_n , das Gewichtsmittel M_w , sowie der Polydispersitätsindex ($PDI = M_w/M_n$) berechnet. Alle Werte wurden als Mittelwert \pm Standardabweichung der jeweiligen Triplettmessungen angegeben.

5.3.3 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)

Die strukturelle Charakterisierung der isolierten Organosolv-Lignine erfolgte mittels „attenuated total reflection-Fourier-transform infrared“ (ATR-FTIR) Spektroskopie. Die Spektren wurden mit einem Nicolet iS20 FTIR-Spektrometer (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) unter Verwendung einer ATR-Einheit mit ZnSe-Kristall aufgenommen. Die Ligninproben wurden ohne weitere Vorbereitung direkt auf den ATR-Kristall aufgebracht und durch den Anpressdruck des Spektrometers fixiert. Zur Sicherstellung der spektralen Qualität wurden 32 Scans pro Probe mit einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} im Wellenzahlbereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ akkumuliert. Die Hintergrundkorrektur erfolgte am Messtag durch Aufnahme eines Referenzspektrums der ATR-Einheit. Die Spektrenaufnahme und -bearbeitung erfolgte mit der OMNIC™ Series Software (Thermo Fisher Scientific). Alle Spektren wurden im Triplikat aufgenommen, wobei für jede Ligninprobe drei separate Aliquote vermessen wurden, um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu gewährleisten.

5.3.4 Methoxy-/Ethoxygehalt mittels Headspace-GC/MS

Die quantitative Bestimmung der Methoxy- und Ethoxygruppen ausgewählter Lignine erfolgte angelehnt an die Methodik von Sumerski *et al.*^[205] Für die Analyse wurden 10 mg Lignin mit 1 mL HI in einem Headspace-Vial vermischt und für 3 h bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ im Ofen gelagert. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur wurden 9 mL NaOH (2 M) zugegeben. Die quantitative Bestimmung der entstehenden Methylid- und Ethylid-Verbindungen erfolgte mittels Headspace-Gaschromatographie-Massenspektrometrie unter spezifizierten analytischen Bedingungen. Das verwendete analytische System umfasste einen AOC 6000 Autosampler mit 2,5 mL Spritzenvolumen zur automatisierten Headspace-Injektion bei einer Heiztemperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ mit 5 min Heizzeit. Die Sprizentemperatur wurde bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten, während das Injektionsvolumen $100 \text{ }\mu\text{L}$ betrug. Die gaschromatographische Trennung erfolgte auf einem Shimadzu GC 2010 Plus System mit Helium als Trägergas bei einem Säulenfluss von $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, einem Purge-Fluss von $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ und einem Gesamtfluss von $14,0 \text{ mL min}^{-1}$. Das Splitverhältnis wurde auf 1:10 eingestellt, und die Injektortemperatur betrug $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Die chromatographische Trennung wurde auf einer HP5-MS Kapillarsäule (J&W Scientific, Folsom, CA, USA) mit einer Länge von 60 m, einem Innendurchmesser von $0,25 \text{ mm}$ und einer Filmdicke von $0,25 \text{ }\mu\text{m}$ durchgeführt. Das Temperaturprogramm des Säulenofens startete bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Haltezeit von 2 min, gefolgt von einer Heizrate von $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ auf $150 \text{ }^\circ\text{C}$ mit

abschließender isothermer Haltung für 5 min. Die massenspektrometrische Detektion erfolgte mittels Shimadzu Dual Stage TMP Massenspektrometer (QP2020) mit Elektronenstoß-Ionisation bei einer Ionisationsenergie von 70 eV und einer Ionenquellentemperatur von 250 °C. Die Temperatur der Transferline wurde auf 200 °C und die des Quadrupols auf 180 °C eingestellt. Zur Kalibrierung dienten Vanillin und Ethylvanillin als Referenzstandards. Die Methode wurde jeweils im Triplikат durchgeführt.

5.3.5 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

50 mg Lignin wurden in 900 µL DMSO-d₆ + 0,03 v% TMS gelöst. Die NMR-Messungen wurden mit einem Bruker Avance III 600 MHz Spektrometer (Bruker Biospin, Rheinstetten, Deutschland) mit einer BBO-Kryosonde, ausgestattet mit einem automatischen Bruker-Probenwechsler (BACS 120), bei 297 K durchgeführt. Die 2D-HSQC-Spektren wurden mit den folgenden Parametern aufgenommen: NS = 16, DS = 16, TD = 4096 (F2) und 256 (F1), RG = 2050, AQ = 0,2840 (F2) und 0,0044 (F1), SW = 12,00 ppm (F2) und 190 ppm (F1). Der Transmitter-Offset wurde für ¹H auf 5,0 und für ¹³C auf 80 ppm eingestellt. Die Daten wurden unter der Kontrolle von ICON-NMR (Bruker Biospin, Rheinstetten, Deutschland) automatisch aufgezeichnet. Alle NMR-Spektren wurden manuell mit Topspin 4.1.4 (Bruker Biospin, Rheinstetten, Deutschland) phasengleich und basenkoriigiert. Zu diesem Zweck wurden die Achsen zunächst mit dem DMSO-Signal (F1: 39,5 ppm; F2: 2,49 ppm) kalibriert und die Signale integriert. Die C_{2,6} – H_{2,6} Korrelationen der H- und S-Einheiten und die C₂ – H₂ Korrelation der G-Einheiten wurden zur Berechnung der Monolignolfractionen verwendet (siehe Tabelle 5-1). Die Bindungstypen **A**) β-Arylether, **B**) Phenylcumarane, **C**) Resinole wurden anhand ihrer C_α – H_α Korrelationen berechnet, um mögliche Störungen durch homonukleare ¹H – ¹H Kopplungen zu vermeiden. Für *p*-Cumarate (pCA) und Ferulate (Fa) wurde die C_{2,6} – H_{2,6} Korrelation und für die Cinnamylalkohol(-l)-Endgruppen die C_{α/β} – H_{α/β} Korrelation verwendet, da keine exakte Unterscheidung zwischen dem α- und dem β-Signal möglich ist. Die Korrelation (C_{α/β} – H_{α/β}) wurde auch für die undefinierten ungesättigten Seitenketten (U1) verwendet. Alle Integrale wurden auf die jeweilige Protonenzahl normiert. Die Ergebnisse wurden als Anzahl X (Bindungstyp oder Unterstruktur) pro 100 aromatische Verbindungen angegeben und gemäß folgender Formel berechnet:

$$\text{ArX} = \frac{\int X}{100\text{Ar}} = \frac{\int X}{\int H + \int G + \int S} \cdot 100 \quad (5.6)$$

Tabelle 5-1 Integration der HSQC-Spektren der Lignine.^[206,207]

Monolignol/Verknüpfung	Chemische Verschiebung der integrierten Signale δ_C/δ_H [ppm]	Integral ausgedrückt pro Anzahl der Korrelationen
H	128,5/7,2	$\int(H_{2,6}/2)$
G	114,5/6,7	$\int(G_5)$
S	103,8/6,6	$\int(S_{2,6}/2)$
A	71,3/4,8	$\int(A_\alpha)$
B	87,4/5,4	$\int(B_\alpha)$
C	85,6/4,6	$\int(C_\alpha)$
pCa	144,6/7,5	$\int(pCa_{2,6}/2)$
Fa	111,1/7,3	$\int(Fa_2)$
I	120,9/5,3	$\int(I_{2,6}/2)$
Ungesättigte Seitenkette	128,8/5,2	$\int(U_1)$

5.4 Versuchsplanung und statistische Auswertung

Die Planung der Versuchsreihen erfolgte gemäß einem statistischen Versuchsplan (Design of Experiments, DoE), um den Einfluss unterschiedlicher Faktoren auf den Organosolv-Aufschluss systematisch zu analysieren. Die Auswertung des Versuchsplans sowie die Berechnung der Effekte und Interaktionen der Faktoren wurden unter Verwendung der Software Minitab 2018 (Minitab Inc., State College, Pennsylvania, USA) durchgeführt. Darüber hinaus erfolgte die weitere statistische Datenanalyse wie beispielsweise Regressionsauswertungen, Signifikanztests und grafische Darstellung der Ergebnisse mit OriginPro 2016 (OriginLab, Northampton, MA, USA).

Als initiale Screening-Methode wurde für vier potenziell kritische Parameter eine systematische OFAT-Analyse durchgeführt. Die untersuchten Parameter umfassten den Temperatureffekt durch systematische Variation von 150 °C bis 240 °C bei konstanten Begleitparametern, der Ethanolkonzentration durch Variation von 50 v% bis 96 v% bei konstanter Temperatur und Zeit, den Partikelgrößeneffekt durch Untersuchung verschiedener Siebfraktionen von < 0,25 bis 2,0 mm sowie den Katalysatoreffekt durch vergleichende Analyse von Säure- und Base-Katalysatoren. Für die systematische Untersuchung kategorialer Faktoren wurde ein vollständig balanciertes 3x2-faktorielles Design implementiert, das das Fest:Flüssig-Verhältnis in drei Stufen (1:4, 1:8, 1:12 (m/v)) und die Partikelgröße in zwei kategorialen Stufen (0,50 – 0,25 mm sowie 1,00 – 0,50 mm) untersuchte. Das Design umfasste zwölf experimentelle Läufe mit vollständiger zweifacher Replikation aller sechs

Faktorkombinationen, wobei die Randomisierung der Versuchsreihenfolge zur Eliminierung systematischer Störeffekte erfolgte.

Für die Prozessoptimierung wurden multiple CCD-Designs für verschiedene Biomassen implementiert, entsprechend den etablierten Standards der Response Surface Methode. Ein rotierbares 2^2 -CCD wurde zur Optimierung der kritischen Prozessparameter Temperatur und Ethanolkonzentration durchgeführt und umfasste acht faktorielle Punkte (2^2 mit Replikationen), vier axiale Punkte ($\alpha = 1,414$ für Rotierbarkeit) sowie sechs Zentrumswiederholungen, was einem Gesamtumfang von 18 experimentellen Läufen in zwei orthogonalen Blöcken entspricht. Die Faktorlevels erstreckten sich für die Temperatur von 150 – 240 °C und für die Ethanolkonzentration von 50 – 96 v%.

Ein erweitertes 2^3 -CCD mit drei Faktoren wurde für die umfassende Prozessoptimierung implementiert und bestand aus 24 faktoriellen Punkten (inklusive Replikationen), sechs axialen Punkten ($\alpha = 1,682$ für 3-Faktor-Rotierbarkeit) sowie zwölf Zentrumswiederholungen, was einem Gesamtumfang von 42 experimentellen Läufen in vier orthogonalen Blöcken entspricht. Die Faktorlevels umfassten die Temperatur von 150 – 240 °C, die Prozesszeit von 30 – 150 min sowie die Ethanolkonzentration von 70 – 96 v%.

6 Literaturverzeichnis

- [1] T. De Saegher, M. Deroma, B. Atanasova, K. M. Van Geem, J. De Clercq, J. Lauwaert, A. Verberckmoes, “Maximizing the valorization potential of lignin through optimization of the Soda pulping conditions” *Separation and Purification Technology* **2025**, 354, 128900.
- [2] D. B. Sulis, N. Lavoine, H. Sederoff, X. Jiang, B. M. Marques, K. Lan, C. Cofre-Vega, R. Barrangou, J. P. Wang, “Advances in lignocellulosic feedstocks for bioenergy and bioproducts” *Nat Commun* **2025**, 16, 1244.
- [3] B. K. Nahak, S. Preetam, D. Sharma, S. K. Shukla, M. Syväjärvi, D.-C. Toncu, A. Tiwari, “Advancements in net-zero pertinency of lignocellulosic biomass for climate neutral energy production” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2022**, 161, 112393.
- [4] P. Moodley, R. C. Ray, E. B. G. Kana, EBSCOhost, Eds. , *Advances in lignocellulosic biofuel production systems*, Woodhead Publishing, Oxford, **2023**.
- [5] Bundesnetzagentur, *Growth in re-new-able en-er-gy in 2024*, **2025**.
- [6] IEA - International Energy Agency, *Bioenergy*, **2025**.
- [7] A. Giuliano, H. Stichinothe, N. Pierro, I. De Bari, *Integration of biorefineries and green hydrogen*, IEA Bioenergy, **2025**.
- [8] H. Y. Leong, C.-K. Chang, K. S. Khoo, K. W. Chew, S. R. Chia, J. W. Lim, J.-S. Chang, P. L. Show, “Waste biorefinery towards a sustainable circular bioeconomy: a solution to global issues” *Biotechnol Biofuels* **2021**, 14, 87.
- [9] P. Paulsen Thoresen, *Structure and property oriented organosolv lignin extraction*, Luleå University Of Technology, Luleå, **2024**.
- [10] D. Nebeská, J. Trögl, J. Slavík, P. Vráblík, E. Wildová in *Systemische Nachhaltigkeit* (Ed.: M. Kramer), Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2025**, pp. 259–274.
- [11] N. M. Clauser, G. González, C. M. Mendieta, J. Kruyeniski, M. C. Area, M. E. Vallejos, “Biomass Waste as Sustainable Raw Material for Energy and Fuels” *Sustainability* **2021**, 13, 794.
- [12] U. Javourez, S. K. Karan, L. Hamelin, “Residual biomasses at scale: Ensuring future bioeconomy uses outperform current baseline” *Science of The Total Environment* **2024**, 949, 174481.
- [13] H. Bluhm, J. Rupp, “Landwirtschaft und Energiewende: Neue Synergien für mehr Klimaschutz” *ÖW* **2024**, 39, 14–15.
- [14] H. R. Heinimann, A. Teischinger in *Forst- und Holzwirtschaft im Wandel*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2024**, pp. 197–324.
- [15] J. Li, D. Guan, S. Xia, Y. Fan, K. Zhao, Z. Zhao, A. Zheng, “Recent advances, challenges, and opportunities in lignin valorization for value-Added chemicals, biofuels, and polymeric materials” *Energy Conversion and Management* **2024**, 322, 119123.
- [16] F. G. Calvo-Flores, F. J. Martin-Martinez, “Biorefineries: Achievements and challenges for a bio-based economy” *Front. Chem.* **2022**, 10, 973417.
- [17] A. Zimmermann, M. Scherzinger, J. Gescher, M. Kaltschmitt in *Energie aus Biomasse* (Eds.: M. Kaltschmitt, M. Scherzinger, J. Gescher), Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2024**, pp. 43–118.
- [18] T. K. Bedru, B. T. Meshesha, S. A. Mohammed, A. G. Demesa, M. Jayakumar, “Efficient Biomass Fractionation via Organosolv for Sustainable Bioenergy Production: A Comprehensive Review” *International Journal of Chemical Engineering* **2025**, 2025, 3120449.
- [19] A. A. Vaidya, K. D. Murton, D. A. Smith, G. Dedual, “A review on organosolv pretreatment of softwood with a focus on enzymatic hydrolysis of cellulose” *Biomass Conv. Bioref.* **2022**, 12, 5427–5442.
- [20] E. R. Huerta, M. Muddasar, M. N. Collins, “Enzymatic hydrolysis lignin and kraft lignin from birch wood: a source of functional bio-based materials” *Wood Sci Technol* **2024**, 58, 423–440.

- [21] G. Tofani, E. Jasiukaitytė-Grojzdek, M. Grilc, B. Likožar, "Organosolv biorefinery: resource-based process optimisation, pilot technology scale-up and economics" *Green Chem.* **2024**, *26*, 186–201.
- [22] P. Azadi, O. R. Inderwildi, R. Farnood, D. A. King, "Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review" *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *21*, 506–523.
- [23] A. T. Smit, A. Van Zomeren, K. Dussan, L. A. Riddell, W. J. J. Huijgen, J. W. Dijkstra, P. C. A. Bruijninx, "Biomass Pre-Extraction as a Versatile Strategy to Improve Biorefinery Feedstock Flexibility, Sugar Yields, and Lignin Purity" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 6012–6022.
- [24] S. Hidayati, E. Fony Budiyo, H. Saputra, S. Hadi, A. Heri Iswanto, N. Nurfaejri Solihat, P. Antov, L. Seng Hua, W. Fatriasari, Mohd. Sapuan Salit, "Characterization of Formacell Lignin Derived from Black Liquor as a Potential Green Additive for Advanced Biocomposites" *Journal of Renewable Materials* **2023**, *11*, 2865–2879.
- [25] H. Q. Lê, A. Zaitseva, J. Pokki, M. Ståhl, V. Alopaeus, H. Sixta, "Solubility of Organosolv Lignin in γ -Valerolactone/Water Binary Mixtures" *ChemSusChem* **2016**, *9*, 2939–2947.
- [26] N. Ryan, P. Yaseneva, "A critical review of life cycle assessment studies of woody biomass conversion to sugars" *Phil. Trans. R. Soc. A.* **2021**, *379*, 20200335.
- [27] W. Boerjan, J. Ralph, M. Baucher, "Lignin Biosynthesis" *Annu. Rev. Plant Biol.* **2003**, *54*, 519–546.
- [28] Z. Sun, B. Fridrich, A. De Santi, S. Elangovan, K. Barta, "Bright Side of Lignin Depolymerization: Toward New Platform Chemicals" *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 614–678.
- [29] J. Huang, S. Wu, H. Cheng, M. Lei, J. Liang, H. Tong, "Theoretical study of bond dissociation energies for lignin model compounds" *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **2015**, *43*, 429–436.
- [30] S. Kim, S. C. Chmely, M. R. Nimlos, Y. J. Bomble, T. D. Foust, R. S. Paton, G. T. Beckham, "Computational Study of Bond Dissociation Enthalpies for a Large Range of Native and Modified Lignins" *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2846–2852.
- [31] M. R. Sturgeon, S. Kim, K. Lawrence, R. S. Paton, S. C. Chmely, M. Nimlos, T. D. Foust, G. T. Beckham, "A Mechanistic Investigation of Acid-Catalyzed Cleavage of Aryl-Ether Linkages: Implications for Lignin Depolymerization in Acidic Environments" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 472–485.
- [32] X. Mu, Z. Han, C. Liu, D. Zhang, "Mechanistic Insights into Formaldehyde-Blocked Lignin Condensation: A DFT Study" *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 8640–8648.
- [33] L. Berstis, T. Elder, M. Crowley, G. T. Beckham, "Radical Nature of C-Lignin" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 5327–5335.
- [34] S. Guadix-Montero, M. Sankar, "Review on Catalytic Cleavage of C–C Inter-unit Linkages in Lignin Model Compounds: Towards Lignin Depolymerisation" *Top Catal* **2018**, *61*, 183–198.
- [35] In *Energy and Environment Series*, Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2018**, pp. 108–127.
- [36] C. Heitner, D. Dimmel, J. Schmidt, Eds. , *Lignin and Lignans: Advances in Chemistry*, CRC Press, **2016**.
- [37] J. M. Younker, A. Beste, A. C. Buchanan, "Computational study of bond dissociation enthalpies for lignin model compounds: β -5 Arylcoumaran" *Chemical Physics Letters* **2012**, *545*, 100–106.
- [38] Z. Zhou, F. Lei, P. Li, J. Jiang, "Lignocellulosic biomass to biofuels and biochemicals: A comprehensive review with a focus on ethanol organosolv pretreatment technology" *Biotech & Bioengineering* **2018**, *115*, 2683–2702.
- [39] J. Rumpf, X. T. Do, R. Burger, Y. B. Monakhova, M. Schulze, "Extraction of High-Purity Lignins via Catalyst-free Organosolv Pulping from Low-Input Crops" *Biomacromolecules* **2020**, *21*, 1929–1942.
- [40] X. Zhao, S. Li, R. Wu, D. Liu, "Organosolv fractionating pre-treatment of lignocellulosic biomass for efficient enzymatic saccharification: chemistry, kinetics, and substrate structures" *Biofuels Bioprod Bioref* **2017**, *11*, 567–590.

- [41] R. Parthasarathi, R. A. Romero, A. Redondo, S. Gnanakaran, "Theoretical Study of the Remarkably Diverse Linkages in Lignin" *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2660–2666.
- [42] G. Tofani, E. Jasiukaitytė-Grojzdek, M. Grilc, B. Likozar, "Organosolv biorefinery: resource-based process optimisation, pilot technology scale-up and economics" *Green Chem.* **2024**, *26*, 186–201.
- [43] J.-H. Choi, S.-M. Cho, J.-C. Kim, S.-W. Park, Y.-M. Cho, B. Koo, H. W. Kwak, I.-G. Choi, "Thermal Properties of Ethanol Organosolv Lignin Depending on Its Structure" *ACS Omega* **2021**, *6*, 1534–1546.
- [44] F. P. Marques, A. S. Colares, M. N. Cavalcante, J. S. Almeida, D. Lomonaco, L. M. A. Silva, M. De Freitas Rosa, R. C. Leitão, "Optimization by Response Surface Methodology of Ethanosolv Lignin Recovery from Coconut Fiber, Oil Palm Mesocarp Fiber, and Sugarcane Bagasse" *Ind. Eng. Chem. Res.* **2022**, *61*, 4058–4067.
- [45] A. Salanti, M. Orlandi, H. Lange, F. Ferruti, L. Zoia, "Phenolic Group Distribution as a Function of Molecular Weight in Lignins and Their Fractions" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 11680–11691.
- [46] F. Brienza, D. Cannella, D. Montesdeoca, I. Cybulska, D. P. Debecker, "A guide to lignin valorization in biorefineries: traditional, recent, and forthcoming approaches to convert raw lignocellulose into valuable materials and chemicals" *RSC Sustainability* **2024**, *2*, 37–90.
- [47] M. Karlsson, J. Romson, T. Elder, Å. Emmer, M. Lawoko, "Lignin Structure and Reactivity in the Organosolv Process Studied by NMR Spectroscopy, Mass Spectrometry, and Density Functional Theory" *Biomacromolecules* **2023**, *24*, 2314–2326.
- [48] N. Li, Y. Li, C. G. Yoo, X. Yang, X. Lin, J. Ralph, X. Pan, "An uncondensed lignin depolymerized in the solid state and isolated from lignocellulosic biomass: a mechanistic study" *Green Chem.* **2018**, *20*, 4224–4235.
- [49] D. G. Brandner, J. Gracia Vitoria, J. K. Kenny, J. R. Bussard, J. H. Jang, S. P. Woodworth, K. Vanbroekhoven, Y. Román-Leshkov, G. T. Beckham, "Lignin Extraction and Condensation as a Function of Temperature, Residence Time, and Solvent System in Flow-through Reactors" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2025**, *13*, 12573–12582.
- [50] W. Lan, J. S. Luterbacher, "Preventing Lignin Condensation to Facilitate Aromatic Monomer Production" *Chimia* **2019**, *73*, 591.
- [51] D. Papp, G. Carlström, T. Nylander, M. Sandahl, C. Turner, "A Complementary Multitechnique Approach to Assess the Bias in Molecular Weight Determination of Lignin by Derivatization-Free Gel Permeation Chromatography" *Anal. Chem.* **2024**, *96*, 10612–10619.
- [52] C. S. Lancefield, S. Constant, P. de Peinder, P. C. A. Bruijninx, "Linkage Abundance and Molecular Weight Characteristics of Technical Lignins by Attenuated Total Reflection-FTIR Spectroscopy Combined with Multivariate Analysis" *ChemSusChem* **2019**, *12*, 1139–1146.
- [53] J.-L. Wen, S.-L. Sun, B.-L. Xue, R.-C. Sun, "Recent Advances in Characterization of Lignin Polymer by Solution-State Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Methodology" *Materials* **2013**, *6*, 359–391.
- [54] D. C. Makepa, C. H. Chihobo, "Barriers to commercial deployment of biorefineries: A multi-faceted review of obstacles across the innovation chain" *Heliyon* **2024**, *10*, e32649.
- [55] L. G. Nair, K. Agrawal, P. Verma, "Organosolv pretreatment: an in-depth purview of mechanics of the system" *Bioresour. Bioprocess.* **2023**, *10*, 50.
- [56] M. E. Vallejos, F. E. Felissia, M. C. Area, "Hydrothermal treatments applied to agro- and forest-industrial waste to produce high added-value compounds" *BioRes* **2016**, *12*, 2058–2080.
- [57] J. Bergrath, J. Rumpf, R. Burger, X. T. Do, M. Wirtz, M. Schulze, "Beyond Yield Optimization: The Impact of Organosolv Process Parameters on Lignin Structure" *Macro Materials & Eng* **2023**, *308*, 2300093.
- [58] T. M. Santos, V. Rigual, J. C. Domínguez, M. V. Alonso, M. Oliet, F. Rodriguez, "Fractionation of *Pinus radiata* by ethanol-based organosolv process" *Biomass Conv. Bioref.* **2024**, *14*, 451–464.

- [59] J. Wildschut, A. T. Smit, J. H. Reith, W. J. J. Huijgen, "Ethanol-based organosolv fractionation of wheat straw for the production of lignin and enzymatically digestible cellulose" *Bioresource Technology* **2013**, *135*, 58–66.
- [60] J. Krogell, E. Korotkova, K. Eränen, A. Pranovich, T. Salmi, D. Murzin, S. Willför, "Intensification of hemicellulose hot-water extraction from spruce wood in a batch extractor – Effects of wood particle size" *Bioresource Technology* **2013**, *143*, 212–220.
- [61] T. Carr, F. Russo Abegão, K. Boodhoo, "Intensification of evaporative precipitation of lignin in a spinning disc evaporator" *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* **2024**, *199*, 109734.
- [62] X. Pan, C. Arato, N. Gilkes, D. Gregg, W. Mabee, K. Pye, Z. Xiao, X. Zhang, J. Saddler, "Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping: Preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and co-products" *Biotechnol. Bioeng.* **2005**, *90*, 473–481.
- [63] R. Nitzsche, A. Gröngroft, J. Köchermann, K. Meisel, H. Etzold, M. Verges, M. Leschinsky, J. Bachmann, B. Saake, S. Torkler, K. Patzsch, B. Rößiger, D. Pufky-Heinrich, G. Unkelbach, "Platform and fine chemicals from woody biomass: demonstration and assessment of a novel biorefinery" *Biomass Conv. Bioref.* **2021**, *11*, 2369–2385.
- [64] C. Rossberg, R. Janzon, B. Saake, M. Leschinsky, "Effect of process parameters in pilot scale operation on properties of organosolv lignin" *BioRes* **2019**, *14*, 4543–4559.
- [65] P. Schulze, M. Leschinsky, A. Seidel-Morgenstern, H. Lorenz, "Continuous Separation of Lignin from Organosolv Pulping Liquors: Combined Lignin Particle Formation and Solvent Recovery" *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 3797–3810.
- [66] P. Schulze, A. Seidel-Morgenstern, H. Lorenz, M. Leschinsky, G. Unkelbach, "Advanced process for precipitation of lignin from ethanol organosolv spent liquors" *Bioresource Technology* **2016**, *199*, 128–134.
- [67] W. Kim, M. A. Pitt, Z.-L. Lu, M. Steyvers, J. I. Myung, "A Hierarchical Adaptive Approach to Optimal Experimental Design" *Neural Computation* **2014**, *26*, 2465–2492.
- [68] D. W. Templeton, C. J. Scarlata, J. B. Sluiter, E. J. Wolfrum, "Compositional Analysis of Lignocellulosic Feedstocks. 2. Method Uncertainties" *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58*, 9054–9062.
- [69] M. Jesus, A. Romaní, F. Mata, L. Domingues, "Current Options in the Valorisation of Vine Pruning Residue for the Production of Biofuels, Biopolymers, Antioxidants, and Bio-Composites following the Concept of Biorefinery: A Review" *Polymers* **2022**, *14*, 1640.
- [70] R. Mangione, R. Simões, H. Pereira, S. Catarino, J. Ricardo-da-Silva, I. Miranda, S. Ferreira-Dias, "Potential Use of Grape Stems and Pomaces from Two Red Grapevine Cultivars as Source of Oligosaccharides" *Processes* **2022**, *10*, 1896.
- [71] K. J. Abioye, N. Y. Harun, S. Sufian, M. Yusuf, A. H. Jagaba, B. C. Ekeoma, H. Kamyab, S. Sikiru, S. Waqas, H. Ibrahim, "A review of biomass ash related problems: Mechanism, solution, and outlook" *Journal of the Energy Institute* **2024**, *112*, 101490.
- [72] A. Kumar, L. Zhang, J. Liu, W. Fatriasari, B. Yang, **2024**, In Review preprint, DOI: 10.21203/rs.3.rs-4565889/v1.
- [73] K. Karimi, M. J. Taherzadeh, "A critical review of analytical methods in pretreatment of lignocelluloses: Composition, imaging, and crystallinity" *Bioresource Technology* **2016**, *200*, 1008–1018.
- [74] R. C. L. B. Rodrigues, B. Green Rodrigues, E. Vieira Canettieri, E. Acosta Martinez, F. Palladino, A. Wisniewski Jr, D. Rodrigues Jr, "Comprehensive approach of methods for microstructural analysis and analytical tools in lignocellulosic biomass assessment – A review" *Bioresource Technology* **2022**, *348*, 126627.
- [75] Y. Xia, T. Bhattacharjee, J. Klinger, E. Fillerup, J. Aston, V. Thompson in *2023 Omaha, Nebraska July 9-12, 2023*, American Society Of Agricultural And Biological Engineers, **2023**.
- [76] V. Chaloupkova, T. Ivanova, B. Havrland, "Sieve analysis of biomass: accurate method for determination of particle size distribution" **2016**, *Water Resources and Rural Development*.

- [77] M. Gil, E. Teruel, I. Arauzo, "Analysis of standard sieving method for milled biomass through image processing. Effects of particle shape and size for poplar and corn stover" *Fuel* **2014**, *116*, 328–340.
- [78] A. Trubetskaya, G. Beckmann, J. Wadenbäck, J. K. Holm, S. P. Velaga, R. Weber, "One way of representing the size and shape of biomass particles in combustion modeling" *Fuel* **2017**, *206*, 675–683.
- [79] Z. Lu, X. Hu, Y. Lu, "Particle Morphology Analysis of Biomass Material Based on Improved Image Processing Method" *International Journal of Analytical Chemistry* **2017**, *2017*, 1–9.
- [80] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, D. Crocker, *Determination of Extractives in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP). NREL/TP-510-42619*, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, Colorado, USA, **2008**.
- [81] M. Parchami, S. Agnihotri, M. J. Taherzadeh, "Aqueous ethanol organosolv process for the valorization of Brewer's spent grain (BSG)" *Bioresource Technology* **2022**, *362*, 127764.
- [82] H. Keller, J. Senn, G. Reinhardt, S. Gärtner, N. Rettenmaier, *Integrated sustainability assessment of an innovative lignocellulose biorefinery concept based on the acetone organosolv process*, IFEU - Institute For Energy And Environmental Research Heidelberg, Heidelberg, **2022**.
- [83] J. Köchermann, J. Mühlenberg, M. Klemm, "Kinetics of Hydrothermal Furfural Production from Organosolv Hemicellulose and D -Xylose" *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 14417–14427.
- [84] D. R. Knapp, *Handbook of analytical derivatization reactions*, Wiley, New York, NY, **1979**.
- [85] M. Ljoncheva, E. Heath, D. Heath, S. Džeroski, T. Kosjek, "Contaminants of emerging concern: Silylation procedures, evaluation of the stability of silyl derivatives and associated measurement uncertainty" *Science of The Total Environment* **2023**, *899*, 165669.
- [86] S. G. Villas-Bôas, K. F. Smart, S. Sivakumaran, G. A. Lane, "Alkylation or Silylation for Analysis of Amino and Non-Amino Organic Acids by GC-MS?" *Metabolites* **2011**, *1*, 3–20.
- [87] R. Süß, G. Aufischer, L. Zeilerbauer, B. Kamm, G. Meissner, H. Spod, C. Paulik, "Depolymerisation of organosolv lignin by supported Pt metal catalysts" *Catalysis Communications* **2022**, *170*, 106503.
- [88] J. S. Lupoi, S. Singh, R. Parthasarathi, B. A. Simmons, R. J. Henry, "Recent innovations in analytical methods for the qualitative and quantitative assessment of lignin" *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *49*, 871–906.
- [89] K.-T. Wang, C. Jing, C. Wood, A. Nagardeolekar, N. Kohan, P. Dongre, T. Amidon, B. Bujanovic, "Toward Complete Utilization of Miscanthus in a Hot-Water Extraction-Based Biorefinery" *Energies* **2017**, *11*, 39.
- [90] G. R. Caponio, F. Minervini, G. Tamma, G. Gambacorta, M. De Angelis, "Promising Application of Grape Pomace and Its Agri-Food Valorization: Source of Bioactive Molecules with Beneficial Effects" *Sustainability* **2023**, *15*, 9075.
- [91] A. R. Pereira, C. Costa, N. Mateus, V. De Freitas, A. Rodrigues, J. Oliveira, "Exploring the Potential of Vine Shoots as a Source of Valuable Extracts and Stable Lignin Nanoparticles for Multiple Applications" *IJMS* **2023**, *24*, 5165.
- [92] H. An, S. W. Searcy, "Economic and energy evaluation of a logistics system based on biomass modules" *Biomass and Bioenergy* **2012**, *46*, 190–202.
- [93] N. S. Kang, J. H. Lee, "Characterisation of phenolic phytochemicals and quality changes related to the harvest times from the leaves of Korean purple perilla (*Perilla frutescens*)" *Food Chemistry* **2011**, *124*, 556–562.
- [94] A. Felipe Hernández-Pérez, P. V. De Arruda, L. Sene, S. S. Da Silva, A. Kumar Chandel, M. D. G. De Almeida Felipe, "Xylitol bioproduction: state-of-the-art, industrial paradigm shift, and opportunities for integrated biorefineries" *Critical Reviews in Biotechnology* **2019**, *39*, 924–943.

- [95] M. González-Contreras, H. Hernández-Escoto, E. Aguilar-Garnica, “A comprehensive analysis of bioethanol and ethyl lactate joint production in second-generation biorefinery: Simulation, techno-economic, and profitability assessments” *Bioresource Technology* **2023**, *385*, 129470.
- [96] Z. Kraiem, W. Aidi Wannas, A. Zairi, B. Ezzili, “Effect of cutting date and position on rooting ability and fatty acid composition of Carignan (*Vitis vinifera* L.) shoot” *Scientia Horticulturae* **2010**, *125*, 146–150.
- [97] R. E. Ostlund, “PHYTOSTEROLS IN HUMAN NUTRITION” *Annu. Rev. Nutr.* **2002**, *22*, 533–549.
- [98] K. Arand, E. Bieler, M. Dürrenberger, H.-H. Kassemeyer, “Developmental pattern of grapevine (*Vitis vinifera* L.) berry cuticular wax: Differentiation between epicuticular crystals and underlying wax” *PLoS ONE* **2021**, *16*, e0246693.
- [99] J. Benito, G. Marques, F. Barro, A. Gutiérrez, J. C. Del Río, J. Rencoret, “Comprehensive Study of Lipophilic Compounds from Various Cereal Straws (Wheat, Triticale, Rye, and Triticum)—a Promising Source of Valuable Phytochemicals” *J. Agric. Food Chem.* **2025**, acs.jafc.4c12445.
- [100] J. Bergrath, M. B. Williams, H.-W. Kling, M. Schulze, “Polyphenolic Extracts from Vine Biomass: An Antioxidant Interjection” *ACS Omega* **2025**, *10*, 22382–22396.
- [101] N. Brosse, A. Dufour, X. Meng, Q. Sun, A. Ragauskas, “*Miscanthus*: a fast-growing crop for biofuels and chemicals production” *Biofuels Bioprod Bioref* **2012**, *6*, 580–598.
- [102] J. Nayak, A. Basu, P. Dey, R. Kumar, A. Upadhaya, S. Ghosh, B. Bishayee, S. R. Mishra, S. K. Tripathy, S. Banerjee, M. Pal, P. Pal, S. Mishra, B. Basak, B.-H. Jeon, S. Chakraborty, “Transformation of agro-biomass into vanillin through novel membrane integrated value-addition process: a state-of-art review” *Biomass Conv. Bioref.* **2023**, *13*, 14317–14340.
- [103] S. L. Chong, I. S. Tan, H. C. Y. Foo, M. K. Lam, K. T. Lee, “Third-Generation L-Lactic Acid Biorefinery Approaches: Exploring the Viability of Macroalgae Detritus” *Bioenerg. Res.* **2024**, *17*, 2100–2122.
- [104] R. Nitzsche, M. Budzinski, A. Gröngröft, “Techno-economic assessment of a wood-based biorefinery concept for the production of polymer-grade ethylene, organosolv lignin and fuel” *Bioresource Technology* **2016**, *200*, 928–939.
- [105] P. P. Thoresen, L. Matsakas, U. Rova, P. Christakopoulos, “Recent advances in organosolv fractionation: Towards biomass fractionation technology of the future” *Bioresource Technology* **2020**, *306*, 123189.
- [106] M. Karlsson, N. Giummarella, P. A. Lindén, M. Lawoko, “Toward a Consolidated Lignin Biorefinery: Preserving the Lignin Structure through Additive-Free Protection Strategies” *ChemSusChem* **2020**, *13*, 4666–4677.
- [107] D. Tocco, C. Carucci, M. Monduzzi, A. Salis, E. Sanjust, “Recent Developments in the Delignification and Exploitation of Grass Lignocellulosic Biomass” *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 2412–2432.
- [108] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, D. Crocker, *Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP)*. NREL/TP-510-42618, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, Colorado, USA, **2012**.
- [109] J. I. Santos, R. Martín-Sampedro, Ú. Fillat, J. M. Oliva, M. J. Negro, M. Ballesteros, M. E. Eugenio, D. Ibarra, “Evaluating Lignin-Rich Residues from Biochemical Ethanol Production of Wheat Straw and Olive Tree Pruning by FTIR and 2D-NMR” *International Journal of Polymer Science* **2015**, *2015*, 1–11.
- [110] A. Khan, L. W. Evans, D. B. C. Martin, “Visible light-driven ligand-to-metal charge transfer-mediated selective cleavage of β -O-4 lignin model compounds: a greener route to lignin valorization” *Green Chem.* **2025**, *27*, 4664–4678.
- [111] J. Bergrath, F. Zeppetbauer, J. Rumpf, B. Kamm, R. Putz, H. Kling, M. Schulze, “Mechanochemical Tailoring of Lignin Structure: Influence of Different Particle Sizes in the Organosolv Process” *Macromolecular Bioscience* **2024**, 2400090.

- [112] A. A. Shatalov, H. Pereira, "Kinetics of organosolv delignification of fibre crop *Arundo donax* L" *Industrial Crops and Products* **2005**, *21*, 203–210.
- [113] S. Rivas, L. López, C. Vila, J. C. Parajó, "Organosolv processing of vine shoots: Fractionation and conversion of hemicellulosic sugars into platform chemicals by microwave irradiation" *Bioresource Technology* **2021**, *342*, 125967.
- [114] A. Barakat, C. Mayer-Laigle, A. Solhy, R. A. D. Arancon, H. De Vries, R. Luque, "Mechanical pretreatments of lignocellulosic biomass: towards facile and environmentally sound technologies for biofuels production" *RSC Adv.* **2014**, *4*, 48109–48127.
- [115] J. Li, G. Henriksson, G. Gellerstedt, "Lignin depolymerization/repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion" *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 3061–3068.
- [116] Y. Zhu, T.-X. Yang, B.-K. Qi, H. Li, Q.-S. Zhao, B. Zhao, "Acidic and alkaline deep eutectic solvents (DESSs) pretreatment of grapevine: Component analysis, characterization, lignin structural analysis, and antioxidant properties" *International Journal of Biological Macromolecules* **2023**, *236*, 123977.
- [117] J. R. Meyer, H. Li, J. Zhang, M. B. Foston, "Kinetics of Secondary Reactions Affecting the Organosolv Lignin Structure" *ChemSusChem* **2020**, *13*, 4557–4566.
- [118] A. Ovejero-Pérez, V. Rigual, J. C. Domínguez, M. V. Alonso, M. Oliet, F. Rodriguez, "Effect of autohydrolysis and ionosolv treatments on eucalyptus fractionation and recovered lignin properties" *RSC Adv.* **2023**, *13*, 10338–10348.
- [119] F. P. Bouxin, A. McVeigh, F. Tran, N. J. Westwood, M. C. Jarvis, S. D. Jackson, "Catalytic depolymerisation of isolated lignins to fine chemicals using a Pt/alumina catalyst: part 1—impact of the lignin structure" *Green Chem.* **2015**, *17*, 1235–1242.
- [120] C. Zhao, J. Huang, L. Yang, F. Yue, F. Lu, "Revealing Structural Differences between Alkaline and Kraft Lignins by HSQC NMR" *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 5707–5714.
- [121] S. O. Prozil, D. V. Evtuguin, A. M. S. Silva, L. P. C. Lopes, "Structural Characterization of Lignin from Grape Stalks (*Vitis vinifera* L.)" *J. Agric. Food Chem.* **2014**, *62*, 5420–5428.
- [122] R. Rinaldi, R. Jastrzebski, M. T. Clough, J. Ralph, M. Kennema, P. C. A. Bruijninx, B. M. Weckhuysen, "Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis" *Angew Chem Int Ed* **2016**, *55*, 8164–8215.
- [123] A. Fujimoto, Y. Matsumoto, H.-M. Chang, G. Meshitsuka, "Quantitative evaluation of milling effects on lignin structure during the isolation process of milled wood lignin" *J Wood Sci* **2005**, *51*, 89–91.
- [124] M. Marinović, P. Nousiainen, A. Dilokpimol, J. Kontro, R. Moore, J. Sipilä, R. P. De Vries, M. R. Mäkelä, K. Hildén, "Selective Cleavage of Lignin β -O-4 Aryl Ether Bond by β -Etherase of the White-Rot Fungus *Dichomitus squalens*" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, *6*, 2878–2882.
- [125] C. W. Lahive, C. S. Lancefield, A. Codina, P. C. J. Kamer, N. J. Westwood, "Revealing the fate of the phenylcoumaran linkage during lignin oxidation reactions" *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 1976–1982.
- [126] S. Constant, H. L. J. Wienk, A. E. Frissen, P. D. Peinder, R. Boelens, D. S. Van Es, R. J. H. Grisel, B. M. Weckhuysen, W. J. J. Huijgen, R. J. A. Gosselink, P. C. A. Bruijninx, "New insights into the structure and composition of technical lignins: a comparative characterisation study" *Green Chem.* **2016**, *18*, 2651–2665.
- [127] C. S. Lancefield, H. L. J. Wienk, R. Boelens, B. M. Weckhuysen, P. C. A. Bruijninx, "Identification of a diagnostic structural motif reveals a new reaction intermediate and condensation pathway in kraft lignin formation" *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6348–6360.
- [128] N. Giummarella, C. Gioia, M. Lawoko, "A one-pot biomimetic synthesis of selectively functionalized lignins from monomers: a green functionalization platform" *Green Chem.* **2018**, *20*, 2651–2662.
- [129] A. Avella, M. Ruda, C. Gioia, V. Sessini, T. Roulin, C. Carrick, J. Verendel, G. Lo Re, "Lignin valorization in thermoplastic biomaterials: from reactive melt processing to recyclable and biodegradable packaging" *Chemical Engineering Journal* **2023**, *463*, 142245.

- [130] F. M. Harth, B. Hočevár, T. R. Kozmelj, E. Jasiukaitytė-Grojzdek, J. Blüm, M. Fiedel, B. Likozar, M. Grilc, "Selective demethylation reactions of biomass-derived aromatic ether polymers for bio-based lignin chemicals" *Green Chem.* **2023**, *25*, 10117–10143.
- [131] B. M. Bujanovic, K. Hirth, S. Ralph, R. S. Reiner, P. Dongre, C. Mickles, S. D. Karlen, C. Baez, C. Clemons, "Use of Renewable Alcohols in Autocatalytic Production of Aspen Organosolv Lignins" *ACS Omega* **2024**, *9*, 38227–38247.
- [132] E. Jasiukaitytė-Grojzdek, T. Ročnik Kozmelj, G. Tofani, B. Segers, P. Nimmegeers, P. Billen, R. Pogorevc, B. Likozar, M. Grilc, "Design of Organosolv Lignin Fractionation: Influence of Temperature, Antisolvent, and Source on Molecular Weight, Structure, and Functionality of Lignin Fragments" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2025**, *13*, 3452–3466.
- [133] L. A. Riddell, P. De Peinder, V. Polizzi, K. Vanbroekhoven, F. Meirer, P. C. A. Bruijninx, "Predicting Molecular Weight Characteristics of Reductively Depolymerized Lignins by ATR-FTIR and Chemometrics" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2024**, *12*, 8968–8977.
- [134] W. Li, X. Tan, C. Miao, Z. Zhang, Y. Wang, A. J. Ragauskas, X. Zhuang, "Mild organosolv pretreatment of sugarcane bagasse with acetone/phenoxyethanol/water for enhanced sugar production" *Green Chem.* **2023**, *25*, 1169–1178.
- [135] A. N. Tabish, M. Irfan, M. Irshad, M. A. Hussain, H. Zeb, S. Jahangir, A. Shahzad, M. H. Siddiqi, M. A. Mujtaba, Y. Fouad, M. A. Kalam, "Optimization of waste biomass demineralization through response surface methodology and enhancement of thermochemical and fusion properties" *Sci Rep* **2024**, *14*, 27246.
- [136] B. Rietzler, M. Karlsson, I. Kwan, M. Lawoko, M. Ek, "Fundamental Insights on the Physical and Chemical Properties of Organosolv Lignin from Norway Spruce Bark" *Biomacromolecules* **2022**, *23*, 3349–3358.
- [137] E. Sheridan, S. Filonenko, A. Volikov, J. A. Sirviö, M. Antonietti, "A systematic study on the processes of lignin extraction and nanodispersion to control properties and functionality" *Green Chem.* **2024**, *26*, 2967–2984.
- [138] G. M. Tessera, N. G. Habtu, M. K. Abera, "Process Optimization for Aqueous Ethanosolv Pretreatment of Coffee Husk Biomass Using Response Surface Methodology" *Journal of Natural Fibers* **2023**, *20*, 2257886.
- [139] S. G. Karp, A. L. Woiciechowski, V. T. Soccol, C. R. Soccol, "Pretreatment strategies for delignification of sugarcane bagasse: a review" *Braz. arch. biol. technol.* **2013**, *56*, 679–689.
- [140] A. Varilla-Mazaba, J. A. Raggazo-Sánchez, M. Calderón-Santoyo, J. Gómez-Rodríguez, M. G. Aguilar-Uscanga, "Optimization of lignin extraction by response surface methodology from sugarcane bagasse using deep eutectic solvents (DES)" *Industrial Crops and Products* **2022**, *184*, 115040.
- [141] A. P. Appiah, B.-L. Salvador, P. Van Aefst, P. J. Deuss, "Predictive modelling and optimization of lignin extraction efficiency and quality in birch-wood mild ethanosolv fractionation in a semi-continuous flow-through reactor" *Faraday Discuss.* **2025**, 10.1039.D5FD00104H.
- [142] T. Ročnik Kozmelj, E. Jasiukaitytė-Grojzdek, M. Huš, M. Grilc, B. Likozar, "Modeling-Assisted Elucidation of the Organosolv Lignin Depolymerization: Lessons Learned from β -Ether Cleavage over Ni/C" *ACS Catal.* **2025**, *15*, 1182–1194.
- [143] J. K. Kenny, J. W. Medlin, G. T. Beckham, "Quantification of Phenolic Hydroxyl Groups in Lignin via ^{19}F NMR Spectroscopy" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2023**, *11*, 5644–5655.
- [144] B. Atanasova, T. De Saegher, L. I. Garbarino, I. Stals, J. Vercammen, A. Verberckmoes, J. De Clercq, J. W. Thybaut, J. Lauwaert, "Navigating process optimization in organosolv fractionation: a model-driven approach applied to poplar biomass" *Separation and Purification Technology* **2025**, *377*, 134221.
- [145] J. Kim, C. Kim, C. Jeong, S. Won, S.-G. Kim, H. Lim, S. Kim, H. W. Kwak, "Integrated process for lignin depolymerization and nanoparticle production using deep eutectic solvent" *Sci Rep* **2025**, *15*, 11770.
- [146] T.-P. Wang, H. Li, J.-M. Yuan, W.-X. Li, K. Li, Y.-B. Huang, L.-P. Xiao, Q. Lu, "Structures and pyrolytic characteristics of organosolv lignins from typical softwood, hardwood and herbaceous biomass" *Industrial Crops and Products* **2021**, *171*, 113912.

- [147] A. Jankovic, G. Chaudhary, F. Goia, "Designing the design of experiments (DOE) – An investigation on the influence of different factorial designs on the characterization of complex systems" *Energy and Buildings* **2021**, *250*, 111298.
- [148] D. Li, L. Long, S. Ding, "Alkaline organosolv pretreatment of different sorghum stem parts for enhancing the total reducing sugar yields and p-coumaric acid release" *Biotechnol Biofuels* **2020**, *13*, 106.
- [149] J. Löfgren, D. Tarasov, T. Koitto, P. Rinke, M. Balakshin, M. Todorović, "Machine Learning Optimization of Lignin Properties in Green Biorefineries" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 9469–9479.
- [150] M. P. Pandey, C. S. Kim, "Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods" *Chem Eng & Technol* **2011**, *34*, 29–41.
- [151] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen, "The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals" *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3552–3599.
- [152] X. Huang, C. Atay, J. Zhu, S. W. L. Palstra, T. I. Korányi, M. D. Boot, E. J. M. Hensen, "Catalytic Depolymerization of Lignin and Woody Biomass in Supercritical Ethanol: Influence of Reaction Temperature and Feedstock" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 10864–10874.
- [153] D. S. Zijlstra, J. De Korte, E. P. C. De Vries, L. Hameleers, E. Wilbers, E. Jurak, P. J. Deuss, "Highly Efficient Semi-Continuous Extraction and In-Line Purification of High β -O-4 Butanosolv Lignin" *Front. Chem.* **2021**, *9*, 655983.
- [154] M. Hochegger, B. Cottyn-Boitte, L. Cézard, S. Schober, M. Mittelbach, "Influence of Ethanol Organosolv Pulping Conditions on Physicochemical Lignin Properties of European Larch" *International Journal of Chemical Engineering* **2019**, *2019*, 1–10.
- [155] G. E. P. Box, N. R. Draper, *Response Surfaces, Mixtures, and Ridge Analyses*, Wiley, **2007**.
- [156] H. Ghasemzadeh, R. E. Hillman, D. D. Mehta, "Toward Generalizable Machine Learning Models in Speech, Language, and Hearing Sciences: Estimating Sample Size and Reducing Overfitting" *J Speech Lang Hear Res* **2024**, *67*, 753–781.
- [157] H. A. Ruiz, M. Galbe, G. Garrote, D. M. Ramirez-Gutierrez, E. Ximenes, S.-N. Sun, D. Lachos-Perez, R. M. Rodríguez-Jasso, R.-C. Sun, B. Yang, M. R. Ladisch, "Severity factor kinetic model as a strategic parameter of hydrothermal processing (steam explosion and liquid hot water) for biomass fractionation under biorefinery concept" *Bioresource Technology* **2021**, *342*, 125961.
- [158] A. De Santi, S. Monti, G. Barcaro, Z. Zhang, K. Barta, P. J. Deuss, "New Mechanistic Insights into the Lignin β -O-4 Linkage Acidolysis with Ethylene Glycol Stabilization Aided by Multilevel Computational Chemistry" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 2388–2399.
- [159] X. Duan, X. Wang, J. Chen, G. Liu, Y. Liu, "Structural properties and antioxidation activities of lignins isolated from sequential two-step formosolv fractionation" *RSC Adv.* **2022**, *12*, 24242–24251.
- [160] J. A. Godwin, J. P. Babusci, N. M. Wonderling, J. R. Shallenberger, K. Seabright, D. P. Harper, S. C. Chmely, "Catalytic Transfer Hydrogenolysis of Switchgrass Lignin with Ethanol Using Spinel-Type Mixed-Metal Oxide Catalysts Affords Control of the Oxidation State of Isolated Aromatic Products" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2024**, *12*, 2611–2620.
- [161] J. Rumpf, R. Burger, M. Schulze, "Statistical evaluation of DPPH, ABTS, FRAP, and Folin-Ciocalteu assays to assess the antioxidant capacity of lignins" *International Journal of Biological Macromolecules* **2023**, *233*, 123470.
- [162] D. Li, L. Long, S. Ding, "Alkaline organosolv pretreatment of different sorghum stem parts for enhancing the total reducing sugar yields and p-coumaric acid release" *Biotechnol Biofuels* **2020**, *13*, 106.
- [163] M. H. Tanis, E. Vercoutere, M. Galbe, B. Al-Rudainy, O. Wallberg, "A Comparative Study of Lignin Recovery Conditions Using GVL-Organosolv and Lignin Characterization" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2025**, *13*, 8457–8468.

- [164] R. J. Sammons, D. P. Harper, N. Labbé, J. J. Bozell, T. Elder, T. G. Rials, "Characterization of Organosolv Lignins using Thermal and FT-IR Spectroscopic Analysis" *BioResources* **2013**, *8*, 2752–2767.
- [165] P. Joseph, V. Ottesen, M. T. Opedal, S. T. Moe, "Morphology of lignin structures on fiber surfaces after organosolv pretreatment" *Biopolymers* **2022**, *113*, e23520.
- [166] M. A. A. Farid, I. Ibrahim, J. Lease, T. Tsubota, Y. Andou, "Effect of solvent and acid catalyst selection on lignin recovery and purity in autoclave-assisted organosolv extraction" *Bioresource Technology Reports* **2023**, *24*, 101622.
- [167] R. Katahira, A. Mittal, K. McKinney, X. Chen, M. P. Tucker, D. K. Johnson, G. T. Beckham, "Base-Catalyzed Depolymerization of Biorefinery Lignins" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 1474–1486.
- [168] P. Grönquist, M. Frey, T. Keplinger, I. Burgert, "Mesoporosity of Delignified Wood Investigated by Water Vapor Sorption" *ACS Omega* **2019**, *4*, 12425–12431.
- [169] J. T. Lehto, R. J. Alén, "Chemical Pretreatments of Wood Chips Prior to Alkaline Pulping - A Review of Pretreatment Alternatives, Chemical Aspects of the Resulting Liquors, and Pulping Outcomes" *BioResources* **2015**, *10*, 8604–8656.
- [170] A. Alzagameem, B. E. Khaldi-Hansen, D. Büchner, M. Larkins, B. Kamm, S. Witzleben, M. Schulze, "Lignocellulosic Biomass as Source for Lignin-Based Environmentally Benign Antioxidants" *Molecules* **2018**, *23*, 2664.
- [171] T. R. Kozmelj, M. A. Voinov, M. Grilc, A. I. Smirnov, E. Jasiukaitytė-Grojzdek, L. Lucia, B. Likozar, "Lignin Structural Characterization and Its Antioxidant Potential: A Comparative Evaluation by EPR, UV-Vis Spectroscopy, and DPPH Assays" *IJMS* **2024**, *25*, 9044.
- [172] H. Yu, B. Wang, Y. Wang, E. Xu, R. Wang, S. Wu, W. Wu, B. Ji, X. Feng, H. Xu, Y. Zhong, Z. Mao, "Lignin Nanoparticles with High Phenolic Content as Efficient Antioxidant and Sun-Blocker for Food and Cosmetics" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2023**, *11*, 4082–4092.
- [173] J. Long, J. Lu, L. Chen, X. Qiu, Q. Liu, Y. Qin, "Lignin Ultrafiltration Fractionation and Self-Assembly to Monodisperse Nanoparticles for Photonic Materials" *ACS Omega* **2025**, *10*, 6210–6219.
- [174] A. Moreno, M. H. Sipponen, "Overcoming Challenges of Lignin Nanoparticles: Expanding Opportunities for Scalable and Multifunctional Nanomaterials" *Acc. Chem. Res.* **2024**, *57*, 1918–1930.
- [175] C. Gioia, M. Colonna, A. Tagami, L. Medina, O. Sevastyanova, L. A. Berglund, M. Lawoko, "Lignin-Based Epoxy Resins: Unravelling the Relationship between Structure and Material Properties" *Biomacromolecules* **2020**, *21*, 1920–1928.
- [176] M. Alinejad, C. Henry, S. Nikafshar, A. Gondaliya, S. Bagheri, N. Chen, S. Singh, D. Hodge, M. Nejad, "Lignin-Based Polyurethanes: Opportunities for Bio-Based Foams, Elastomers, Coatings and Adhesives" *Polymers* **2019**, *11*, 1202.
- [177] X. Shen, Q. Meng, Q. Mei, H. Liu, J. Yan, J. Song, D. Tan, B. Chen, Z. Zhang, G. Yang, B. Han, "Selective catalytic transformation of lignin with guaiacol as the only liquid product" *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 1347–1352.
- [178] F. Liu, Q. Wang, G. Zhai, H. Xiang, J. Zhou, C. Jia, L. Zhu, Q. Wu, M. Zhu, "Continuously processing waste lignin into high-value carbon nanotube fibers" *Nat Commun* **2022**, *13*, 5755.
- [179] Y. Zhou, Y. Han, G. Li, F. Xiong, F. Chu, "Lignin-based fluorescence hollow nanoparticles: Their preparation, characterization, and encapsulation properties for doxorubicin" *International Journal of Biological Macromolecules* **2020**, *165*, 2136–2142.
- [180] Q. Li, M. Li, H. Lin, C. Hu, P. Truong, T. Zhang, H. Sue, Y. Pu, A. J. Ragauskas, J. S. Yuan, "Non-Solvent Fractionation of Lignin Enhances Carbon Fiber Performance" *ChemSusChem* **2019**, *12*, 3249–3256.
- [181] X. Xiao, B. Chen, Z. Chen, L. Zhu, J. L. Schnoor, "Insight into Multiple and Multilevel Structures of Biochars and Their Potential Environmental Applications: A Critical Review" *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 5027–5047.

- [182] E. Bellineto, N. Fumagalli, M. Astorri, S. Turri, G. Griffini, "Elucidating the Role of Lignin Type and Functionality in the Development of High-Performance Biobased Phenolic Thermoset Resins" *ACS Appl. Polym. Mater.* **2024**, *6*, 1191–1203.
- [183] P. Solt, A.-S. Jääskeläinen, P. Lingenfelter, J. Konnerth, H. W. G. Van Herwijnen, "Impact of Molecular Weight of Kraft Lignin on Adhesive Performance of Lignin-Based Phenol-Formaldehyde Resins*" *Forest Products Journal* **2018**, *68*, 365–371.
- [184] M. Alherech, S. Omolabake, C. M. Holland, G. E. Klinger, E. L. Hegg, S. S. Stahl, "From Lignin to Valuable Aromatic Chemicals: Lignin Depolymerization and Monomer Separation via Centrifugal Partition Chromatography" *ACS Cent. Sci.* **2021**, *7*, 1831–1837.
- [185] K. Li, J. Prothmann, M. Sandahl, S. Blomberg, C. Turner, C. Hulteberg, "Investigating Lignin-Derived Monomers and Oligomers in Low-Molecular-Weight Fractions Separated from Depolymerized Black Liquor Retentate by Membrane Filtration" *Molecules* **2021**, *26*, 2887.
- [186] R. Chaudhary, P. L. Dhepe, "Solid base catalyzed depolymerization of lignin into low molecular weight products" *Green Chem.* **2017**, *19*, 778–788.
- [187] H. Qin, R. Jian, J. Bai, J. Tang, Y. Zhou, B. Zhu, D. Zhao, Z. Ni, L. Wang, W. Liu, Q. Zhou, X. Li, "Influence of Molecular Weight on Structure and Catalytic Characteristics of Ordered Mesoporous Carbon Derived from Lignin" *ACS Omega* **2018**, *3*, 1350–1356.
- [188] J. E. Muretta, J. Uriarte, D. Compton, R. LaDouceur, J. Kirtley, D. Prieto-Centurion, "Effects of lignin syringyl to guaiacyl ratio on cottonwood biochar adsorbent properties and performance" *Sci Rep* **2024**, *14*, 19419.
- [189] M. A. Jedrzejczyk, S. Van Den Bosch, J. Van Aelst, K. Van Aelst, P. D. Kouris, M. Moalin, G. R. M. M. Haenen, M. D. Boot, E. J. M. Hensen, B. Lagrain, B. F. Sels, K. V. Bernaerts, "Lignin-Based Additives for Improved Thermo-Oxidative Stability of Biolubricants" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 12548–12559.
- [190] L. Mu, J. Wu, L. Matsakas, M. Chen, U. Rova, P. Christakopoulos, J. Zhu, Y. Shi, "Two important factors of selecting lignin as efficient lubricating additives in poly (ethylene glycol): Hydrogen bond and molecular weight" *International Journal of Biological Macromolecules* **2019**, *129*, 564–570.
- [191] Y. Wang, S. Sun, F. Li, X. Cao, R. Sun, "Production of vanillin from lignin: The relationship between β -O-4 linkages and vanillin yield" *Industrial Crops and Products* **2018**, *116*, 116–121.
- [192] A. Rahmani, A. Abdulkhani, A. Ashori, J. Hosseinzadeh, "Development of high-performance biocomposites through lignin modification and fiber reinforcement" *Sci Rep* **2024**, *14*, 28932.
- [193] S.-L. Zou, L.-P. Xiao, X.-Y. Li, W.-Z. Yin, R.-C. Sun, "Lignin-based composites with enhanced mechanical properties by acetone fractionation and epoxidation modification" *iScience* **2023**, *26*, 106187.
- [194] F. G. Calvo-Flores, J. A. Dobado, "Lignin as Renewable Raw Material" *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1227–1235.
- [195] B. M. Upton, A. M. Kasko, "Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective" *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2275–2306.
- [196] D. Diment, O. Tkachenko, P. Schlee, N. Kohlhuber, A. Potthast, T. M. Budnyak, D. Rigo, M. Balakshin, "Study toward a More Reliable Approach to Elucidate the Lignin Structure–Property–Performance Correlation" *Biomacromolecules* **2024**, *25*, 200–212.
- [197] K. Komisarz, T. M. Majka, K. Pielichowski, "Chemical and Physical Modification of Lignin for Green Polymeric Composite Materials" *Materials* **2022**, *16*, 16.
- [198] M. Taifouris, M. El-Halwagi, M. Martin, "Evaluation of the Economic, Environmental, and Social Impact of the Valorization of Grape Pomace from the Wine Industry" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2023**, *11*, 13718–13728.
- [199] K. Filippi, N. Georgaka, M. Alexandri, H. Papapostolou, A. Koutinas, "Valorisation of grape stalks and pomace for the production of bio-based succinic acid by *Actinobacillus succinogenes*" *Industrial Crops and Products* **2021**, *168*, 113578.

- [200] A. Ponnudurai, P. Schulze, A. Seidel-Morgenstern, H. Lorenz, "Fractionation and Absolute Molecular Weight Determination of Organosolv Lignin and Its Fractions: Analysis by a Novel Acetone-Based SEC–MALS Method" *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2023**, *11*, 766–776.
- [201] A. Sluiter, B. Hames, D. Hyman, C. Payne, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, J. Wolfe, *Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples: Laboratory Analytical Procedure (LAP)*. NREL/TP-510-42621, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, Colorado, USA, **2008**.
- [202] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, *Determination of Ash in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP)*. NREL/TP-510-42622, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, Colorado, USA, **2008**.
- [203] E. Liftinger, T. Zweckmair, G. Schild, G. Eilenberger, S. Böhmendorfer, T. Rosenau, A. Potthast, "Analysis of degradation products in rayon spinning baths" *Holzforschung* **2015**, *69*, 695–702.
- [204] J. Klump, K. Lehnert, D. Ulbricht, A. Devaraju, K. Elger, D. Fleischer, S. Ramdeen, L. Wyborn, "Towards Globally Unique Identification of Physical Samples: Governance and Technical Implementation of the IGSN Global Sample Number" *Data Science Journal* **2021**, *20*, 33.
- [205] I. Sumerskii, T. Zweckmair, H. Hettegger, G. Zinovyev, M. Bacher, T. Rosenau, A. Potthast, "A fast track for the accurate determination of methoxyl and ethoxyl groups in lignin" *RSC Adv.* **2017**, *7*, 22974–22982.
- [206] T.-Q. Yuan, S.-N. Sun, F. Xu, R.-C. Sun, "Characterization of Lignin Structures and Lignin–Carbohydrate Complex (LCC) Linkages by Quantitative¹³C and 2D HSQC NMR Spectroscopy" *J. Agric. Food Chem.* **2011**, *59*, 10604–10614.
- [207] A. Brandt, L. Chen, B. E. Van Dongen, T. Welton, J. P. Hallett, "Structural changes in lignins isolated using an acidic ionic liquid water mixture" *Green Chem.* **2015**, *17*, 5019–5034.

7 Anhang

7.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1 Monolignol-Bausteine und Ligninsubstrukturen (H-, G-, S-Einheiten).....	6
Abbildung 2.2 Radikalische Lignifizierung durch Wasserstoffatomtransfer.....	7
Abbildung 3.1 Partikelgrößenverteilung der Biomassen nach Zerkleinerung.	19
Abbildung 3.2 BSTFA-Silylierungsreaktion protischer Gruppen. ^[84]	22
Abbildung 3.3 GC/MS-Chromatogramme der Wasser- und Ethanolextrakte.....	23
Abbildung 3.4 FTIR-Spektren: Organosolv-Ligninen unterschiedlicher Biomassen.....	28
Abbildung 3.5 2D-HSQC-NMR-Spektren: Ligninstruktur motive.	31
Abbildung 3.6 Strukturformeln der Kopplungsmotive.	32
Abbildung 3.7 Quantitative Ligninstrukturanalyse.	33
Abbildung 3.8 FTIR-Spektren: Partikelgrößeneffekt auf funktionelle Lignin-Gruppen.....	36
Abbildung 3.9 Pareto-Diagramm der Prozessparameter (TO).	38
Abbildung 3.10 Wechselwirkungs- und Hauptwirkungsdiagramme (TO-Optimierung).	40
Abbildung 3.11 FTIR-Spektren: Ethanol-Konzentrationseffekt.	42
Abbildung 3.12 FTIR-Spektren: Temperatureinfluss auf Ligninstruktur.....	44
Abbildung 3.13 Response-Surface: Ethanol x Temperatur Trade-off.....	47
Abbildung 3.14 Pareto-Effektdarstellung: 3-Faktor-CCD-Design.....	49
Abbildung 3.15 3D-Response-Surface: Gewichtsmittleres Molekulargewicht.	51
Abbildung 3.16 3D-Response-Surface: Gesamtphenolgehalt.	51
Abbildung 3.17 Mechanistisches Schema: Trade-off.	53
Abbildung 3.18 FTIR-Spektren: Prozessparameter-Variation (CCD, TR).	59
Abbildung 3.19 Katalysatoreinfluss auf Organosolv-Lignin verschiedener Biomassen.....	62
Abbildung 3.20 FTIR-Spektren: Katalysatoreffekt (Sauer vs. Basisch, Schilfrohr).....	63
Abbildung 5.1 Übersicht der fünf Biomassen vor und nach mechanischer Zerkleinerung.	73
Abbildung 5.2 Prozessflussdiagramm des Organosolv-Prozesses.	77
Abbildung 7.1 3D-Konturplot: Delignifizierung (TR, ExT).	117
Abbildung 7.2 3D-Konturplot: Delignifizierung (MI, ExT).	117
Abbildung 7.3 3D-Konturplot: Zahlenmittleres Molekulargewicht (TR, ExT).....	118
Abbildung 7.4 3D-Konturplot: Zahlenmittleres Molekulargewicht (MI, ExT).....	118
Abbildung 7.5 3D-Konturplot: Gewichtsmittleres Molekulargewicht (MI, ExT).	119
Abbildung 7.6 3D-Konturplot: Gesamtphenolgehalt (MI, ExT).....	119

7.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1 Monolignol-Verhältnis (H/G/S) in verschiedenen Biomasse-Typen.	6
Tabelle 2-2 Lignin-Struktur motive: Häufigkeit und Bindungsdissoziationsenergien.	8
Tabelle 3-1 Chemische Zusammensetzung der fünf Biomassen.....	17
Tabelle 3-2 Extrakt ausbeuten und Restbiomasse nach Soxhlet-Extraktion.....	21
Tabelle 3-3 GC/MS: Identifizierte Komponenten aus Rebschnitt-Extrakten.....	22
Tabelle 3-4 NREL-Analyse: Lignin- und Polysaccharid-Gehalt der Organosolv-Fractionen...	27
Tabelle 3-5 HSQC-NMR: Monolignol-Anteile verschiedener Partikelgrößen.	33
Tabelle 3-6 Responsflächenoptimierung: Modellgüten & optimale Prozessparameter.....	54
Tabelle 3-7 Anforderungsprofile von Organosolv-Ligninen für Valorisierungswege.	65
Tabelle 5-1 Integration der HSQC-Spektren der Lignine. ^[206,207]	81
Tabelle 7-1 GC/MS: Identifizierte Hauptkomponenten aus TR-Extrakten.	97
Tabelle 7-2 GC/MS: Identifizierte Hauptkomponenten aus MI-Extrakten.....	98
Tabelle 7-3 OFAT-Daten: Partikelgrößenvariation (RS & TR) – Rohresultate.	99
Tabelle 7-4 OFAT-Daten: Ethanolkonzentration-Variation (RS, TR, SC) – Rohresultate.....	102
Tabelle 7-5 DoE-Daten: TO-Optimierung (PxFF).	103
Tabelle 7-6 DoE-Daten: 2-Faktor-Design RS & SC (ExT).	103
Tabelle 7-7 DoE-Daten: 3-Faktor-CCD TR & MI (ExTxZ) – Rohdaten.....	104
Tabelle 7-8 OFAT-Daten: Katalysatoreffekt (ohne, NaOH, H ₂ SO ₄) – Rohresultate.	106
Tabelle 7-9 Vollständige DoE-Analyse: RS ExT.	107
Tabelle 7-10 Vollständige DoE-Analyse: SC ExT.	109
Tabelle 7-11 Vollständige DoE-Analyse: TR ExTxZ.....	111
Tabelle 7-12 Vollständige DoE-Analyse: MI ExTxZ.	114

7.3 Weitere Anhänge

Tabelle 7-1 GC/MS: Identifizierte Hauptkomponenten aus TR-Extrakten.

Identifizierte Hauptkomponenten der Wasser- und Ethanol-extrakte von Traubentrester mittels GC-MS (TMS-Derivate). Angegeben sind Retentionszeiten, Substanznamen, charakteristische Target-Ionen (m/z, ohne TMS-Markerion m/z 73) und relative Flächenanteile (Area %).

Extrakt	Nr.	Retentionszeit [min]	Substanz	Target Ionen m/z	Area%
H ₂ O	1	35,99	Deoxyglucose	319/217/204	8,64
	2	41,88	Fructofuranose	437/361/204	5,01
	3	49,20	Apfelsäure	233/219/147	5,46
	4	49,57	Glycerol	205/147/216	10,57
	5	49,67	1,3,5-Benzenetriol	166/123/95	5,49
	6	50,22	Dihydroxyaceton	106/147/205	5,03
	7	50,28	Glucopyranose	361/319/204	4,91
	8	51,27	Gallussäure	458/370/193	6,43
	9	51,50	D-Lyxose	307/217/204	5,43
	10	52,88	Syringasäure	452/267/297	5,24
Ethanol	1	27,54	3,5-Octadien-2-ol	82/67/55	3,00
	2	28,91	Stearinsäure	341/356/285	8,32
	3	45,62	Caprylsäure	144/117/87	2,89
	4	46,92	Azelainsäure	174/129/147	2,76
	5	50,72	Catechin	368/355/203	3,55
	6	52,31	Gallussäure	458/370/193	4,50
	7	53,68	Palmitinsäure	313/328/241	27,34
	8	56,67	2-Pentensäure	86/69/55	3,18
	9	56,75	Linolsäure	337/352/277	13,13
	10	57,22	Capronsäure	117/103/60	9,29

Tabelle 7-2 GC/MS: Identifizierte Hauptkomponenten aus MI-Extrakten.

Identifizierte Hauptkomponenten der Wasser- und Ethanolextrakte von Miscanthus mittels GC-MS (TMS-Derivate). Angegeben sind Retentionszeiten, Substanznamen, charakteristische Target-Ionen (m/z, ohne TMS-Markerion m/z 73) und relative Flächenanteile (Area %).

Extrakt	Nr.	Retentionszeit [min]	Substanz	Target Ionen m/z	Area%
H ₂ O	1	33,42	<i>p</i> -Cumarsäure	308/293/219	7,03
	2	35,99	Chinasäure	345/273/191	1,17
	3	47,55	Sorbitol	319/205/147	2,03
	4	49,40	Glycerol	205/147/219	1,47
	5	49,57	D-(-)-Fructofuranose	437/361/204	14,98
	6	51,25	D-xylose	307/217/204	8,03
	7	51,86	Ribitol	319/217/147	2,25
	8	52,08	2-Keto-D-Gluconsäure	292/233/147	1,72
	9	52,87	Glucopyranose	361/319/204	12,79
	10	66,28	Sucrose	437/361/204	44,25
Ethanol	1	50,72	Behensäure (C22:0)	341/356/339	1,76
	2	51,86	<i>p</i> -Cumarsäure	308/293/219	40,89
	3	52,31	Catechin	368/355/203	2,11
	4	53,67	Palmitinsäure	313/328/241	26,07
	5	54,63	Gallussäure	458/370/193	2,68
	6	56,75	Linolsäure	337/352/277	6,12
	7	56,82	Ölsäure	339/264/282	4,92
	8	56,89	Stearinsäure	341/356/285	3,22
	9	57,22	Linolensäure	337/264/292	3,10
	10	64,72	Arachidinsäure (C20:0)	341/356/313	2,01

Tabelle 7-3 OFAT-Daten: Partikelgrößenvariation (RS & TR) – Rohresultate.

Ergebnisse der OFAT-Partikelgrößenuntersuchungen für Rebschnitt-Lignin (RS-P) und Trester-Lignin (TR-P). Enthält Partikelgrößenfraktionen, Delignifizierung, Molekulargewichte (M_n , M_w), Polydispersitätsindex (PDI), Gesamtphenolgehalt (TPC), Lignin-Bindungsmotive (A, B, C, I, Fa, pCa), Methoxygehalt (MeO) und Ethoxygehalt (EtO).

Versuch	Partikelgröße [μm]	Delignifizierung [w%]	M_n [Da]	M_w [Da]	PDI	TPC [mmol/g]	A [pro 100 Ar]	B [pro 100 Ar]	C [pro 100 Ar]	I [pro 100 Ar]	Fa [pro 100 Ar]	pCa [pro 100 Ar]	MeO [mmol/g]	EtO [mmol/g]
RS-P-01a	2,000 – 1,400	5,84	651	3390	5,2	2,35 ± 0,03	14,1	2,7	3,9	1,5	1,7	2,5	3,12	0,37
RS-P-01b	2,000 – 1,400	6,08	650	3320	5,1	2,32 ± 0,03	14,5	3,0	4,2	1,3	1,3	2,3	3,09	0,34
RS-P-01c	2,000 – 1,400	5,55	652	3460	5,3	2,38 ± 0,04	14,3	2,4	4,5	1,4	1,5	2,1	3,04	0,34
RS-P-02a	1400 – 1000	4,18	692	3670	5,3	1,99 ± 0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,74	0,23
RS-P-02b	1400 – 1000	6,57	700	3500	5,0	1,98 ± 0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,59	0,22
RS-P-02c	1400 – 1000	5,99	685	3840	5,6	2,00 ± 0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,60	0,25
RS-P-03a	1000 – 710	7,59	801	4330	5,4	1,81 ± 0,04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,61	0,23
RS-P-03b	1000 – 710	7,30	777	4120	5,3	1,87 ± 0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,59	0,23
RS-P-03c	1000 – 710	6,72	840	4540	5,4	1,84 ± 0,04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,73	0,22
RS-P-04a	710 – 500	6,76	865	4500	5,2	1,37 ± 0,04	16,0	2,2	4,5	2,0	4,3	2,7	3,73	0,57
RS-P-04b	710 – 500	5,45	851	4170	4,9	1,41 ± 0,02	18,2	2,6	4,1	1,9	4,1	2,3	3,78	0,34
RS-P-04c	710 – 500	8,66	878	4830	5,5	1,33 ± 0,04	17,1	3,2	4,3	2,1	4,5	2,5	3,69	0,55
RS-P-05a	500 – 355	5,99	956	5070	5,3	1,26 ± 0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,79	0,48

RS-P-05b	500 – 355	7,10	950	5130	5,4	1,30 ± 0,04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,99	0,61
RS-P-05c	500 – 355	6,67	927	5010	5,4	1,34 ± 0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,84	0,46
RS-P-06a	355 – 250	6,52	1025	5230	5,1	1,28 ± 0,04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,19	0,83
RS-P-06b	355 – 250	7,59	1068	5020	4,7	1,29 ± 0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,10	0,84
RS-P-06c	355 – 250	6,18	1110	5440	4,9	1,27 ± 0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,13	0,83
RS-P-07a	< 250	6,67	1145	5500	4,8	1,24 ± 0,04	17,3	2,1	2,9	2,0	4,4	2,7	4,05	0,75
RS-P-07b	< 250	7,59	978	5090	5,2	1,19 ± 0,04	18,0	1,9	3,1	1,6	4,3	2,3	4,03	0,77
RS-P-07c	< 250	5,99	1343	5910	4,4	1,29 ± 0,05	18,7	1,7	3,0	1,8	4,5	2,5	3,91	0,84
TR-P-01a	2,000 – 1,400	10,48	1389	5140	3,7	1,48 ± 0,03	3,7	2,7	0,5	4,7	n.d.	n.d.	1,90	0,03
TR-P-01b	2,000 – 1,400	9,87	1366	4920	3,6	1,46 ± 0,02	4,7	3,0	0,4	4,8	n.d.	n.d.	1,95	0,02
TR-P-01c	2,000 – 1,400	9,52	1488	5360	3,6	1,38 ± 0,01	3,5	2,7	0,8	4,7	n.d.	n.d.	1,85	0,02
TR-P-02a	1400 – 1000	10,16	1324	4900	3,7	1,49 ± 0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,93	0,03
TR-P-02b	1400 – 1000	14,44	1349	4720	3,5	1,49 ± 0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,00	0,02
TR-P-02c	1400 – 1000	8,19	1351	5540	4,1	1,42 ± 0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,81	0,01
TR-P-03a	1000 – 710	4,41	1331	5590	4,2	1,53 ± 0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,81	0,02
TR-P-03b	1000 – 710	15,05	1343	5640	4,2	1,54 ± 0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,85	0,02

TR-P-03c	1000 – 710	13,71	1231	5540	4,5	1,49 ± 0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,80	0,02
TR-P-04a	710 – 500	12,73	1364	6000	4,4	1,47 ± 0,02	4,5	1,4	0,3	18,9	n.d.	n.d.	1,73	0,03
TR-P-04b	710 – 500	13,17	1323	5820	4,4	1,51 ± 0,03	5,6	0,6	0,1	20,0	n.d.	n.d.	1,76	0,03
TR-P-04c	710 – 500	13,17	1097	6580	6,0	1,48 ± 0,03	3,4	1,0	0,5	17,8	n.d.	n.d.	1,62	0,02
TR-P-05a	500 – 355	18,41	1026	5850	5,7	1,60 ± 0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,75	0,02
TR-P-05b	500 – 355	13,33	1160	7310	6,3	1,63 ± 0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,50	0,02
TR-P-05c	500 – 355	16,83	1124	6970	6,2	1,55 ± 0,02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,58	0,03
TR-P-06a	355 – 250	20,41	1177	7530	6,4	1,66 ± 0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,48	0,03
TR-P-06b	355 – 250	13,33	1068	6410	6,0	1,62 ± 0,03	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,65	0,01
TR-P-06c	355 – 250	14,29	997	8970	9,0	1,66 ± 0,01	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,31	0,02
TR-P-07a	< 250	21,59	961	8170	8,5	1,58 ± 0,02	7,7	0,1	0,0	26,7	n.d.	n.d.	1,40	0,02
TR-P-07b	< 250	18,73	1028	9770	9,5	1,60 ± 0,02	6,3	0,2	0,2	30,1	n.d.	n.d.	1,25	0,02
TR-P-07c	< 250	10,48	1488	5360	3,6	1,68 ± 0,02	7,0	0,0	0,1	26,9	n.d.	n.d.	1,85	0,02

Tabelle 7-4 OFAT-Daten: Ethanolkonzentration-Variation (RS, TR, SC) – Rohresultate.

Ergebnisse der OFAT-Experimente zur Ethanolkonzentration bei Rebschnitt (RS), Traubentrester (TR) und Schilfrohr (SC). Enthält Versuchsbezeichnung, Ethanolvolumenanteil, Temperatur, Reaktionszeit, Delignifizierung, Molekulargewichte (M_n , M_w), Polydispersitätsindex (PDI) und Gesamtphenolgehalt (TPC). RS & TR Partikelgröße < 2000 μm , SC Partikelgröße < 500 μm .

Versuch	V_{EtOH} [v%]	T [°C]	Delignifizierung [w%]	M_n [Da]	M_w [Da]	PDI	TPC [mmol/g]
RS-E-01a	80	170	8,81	1201	4155	3,5	1,37 ± 0,03
RS-E-01b	80	170	7,15	1123	4100	3,6	1,38 ± 0,02
RS-E-01c	80	170	9,59	1190	3993	3,3	1,35 ± 0,04
RS-E-02a	60	170	4,57	1149	2178	1,9	1,34 ± 0,02
RS-E-02b	60	170	10,22	1083	2522	2,3	1,31 ± 0,02
RS-E-02c	60	170	11,39	1125	2228	2,0	1,35 ± 0,04
RS-E-03a	40	170	3,31	1060	2050	1,9	1,29 ± 0,03
RS-E-03b	40	170	1,22	988	2021	2,0	1,24 ± 0,02
RS-E-03c	40	170	3,36	1005	2033	2,0	1,30 ± 0,02
RS-E-04a	20	170	1,02	899	1947	2,2	1,75 ± 0,02
RS-E-04b	20	170	0,92	912	1845	2,1	1,77 ± 0,02
RS-E-04c	20	170	1,41	922	1833	2,0	1,70 ± 0,02
TR-E-01a	80	170	9,37	1401	5427	3,9	1,85 ± 0,05
TR-E-01b	80	170	15,08	1397	5009	3,6	1,89 ± 0,06
TR-E-01c	80	170	19,27	1421	5811	4,1	1,80 ± 0,09
TR-E-02a	60	170	21,40	1432	3004	2,1	2,15 ± 0,03
TR-E-02b	60	170	13,59	1469	3132	2,1	2,06 ± 0,08
TR-E-02c	60	170	17,33	1397	3377	2,4	2,17 ± 0,02
TR-E-03a	40	170	3,71	1001	1940	1,9	2,39 ± 0,03
TR-E-03b	40	170	6,51	941	2001	2,1	2,41 ± 0,06
TR-E-03c	40	170	5,56	944	2011	2,1	2,37 ± 0,03
TR-E-04a	20	170	0,29	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
TR-E-04b	20	170	0,44	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
TR-E-04c	20	170	0,41	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SC-T-01a	80	150	25,19	880	2399	2,7	1,45 ± 0,04
SC-T-01b	80	150	18,83	915	2351	2,6	1,48 ± 0,02
SC-T-01c	80	150	26,10	905	2302	2,5	1,42 ± 0,07
SC-T-02a	80	170	53,51	960	3298	3,1	1,30 ± 0,06
SC-T-02b	80	170	51,95	980	3050	3,2	1,26 ± 0,02
SC-T-02c	80	170	48,31	950	2951	3,0	1,26 ± 0,09
SC-T-03a	80	190	78,05	1020	3789	3,7	1,20 ± 0,10
SC-T-03b	80	190	76,75	1040	3699	3,6	1,22 ± 0,05
SC-T-03c	80	190	77,79	1010	3600	3,5	1,25 ± 0,07
SC-T-04a	80	210	91,04	1080	3487	3,1	1,30 ± 0,06
SC-T-04b	80	210	87,27	1105	3278	3,0	1,32 ± 0,04
SC-T-04c	80	210	89,74	1074	3209	3,0	1,34 ± 0,09

Tabelle 7-5 DoE-Daten: TO-Optimierung (PxFF).

Ergebnisse der Prozessoptimierungsversuche (TO-PR) für Tomatenstängel unter Variation von Partikelgröße und Fest:Flüssig-Verhältnis. Angegeben sind Delignifizierung, Molekulargewichte, Polydispersitätsindex und Gesamtphenolgehalt.

Versuch	Partikelgröße [µm]	Fest:Flüssig	Delignifizierung [w%]	M _n [Da]	M _w [Da]	PDI	TPC [mmol/g]
TO-PR-01	1000 – 500	1:4	30,53	881	2715	3,1	2,34 ± 0,06
TO-PR-02	1000 – 500	1:12	8,54	1300	6977	5,4	1,57 ± 0,05
TO-PR-03	500 – 250	1:12	14,68	1282	6955	5,4	1,43 ± 0,03
TO-PR-04	1000 – 500	1:8	22,81	1100	4066	3,7	1,56 ± 0,05
TO-PR-05	1000 – 500	1:4	11,58	910	2904	3,2	2,11 ± 0,05
TO-PR-06	1000 – 500	1:8	19,12	1100	4056	3,7	1,84 ± 0,04
TO-PR-07	500 – 250	1:8	22,28	1064	4454	4,2	1,57 ± 0,07
TO-PR-08	1000 – 500	1:12	10,41	1327	7395	5,6	1,39 ± 0,05
TO-PR-09	500 – 250	1:8	18,42	1059	4223	4,0	1,60 ± 0,04
TO-PR-10	500 – 250	1:4	46,61	899	3211	3,6	2,13 ± 0,02
TO-PR-11	500 – 250	1:12	4,74	1244	7489	6,1	1,47 ± 0,06
TO-PR-12	500 – 250	1:4	46,96	941	3044	3,2	2,18 ± 0,05

Tabelle 7-6 DoE-Daten: 2-Faktor-Design RS & SC (Ext).

Ergebnisse der DoE zur Prozessoptimierung bei Rebschnitt (RE-ET) und Schilfrohr (SC-ET) unter Variation von Ethanolkonzentration und Temperatur. Enthält Delignifizierung, Molekulargewichte, Polydispersitätsindex und Gesamtphenolgehalt. RS Partikelgröße < 2000 µm, SC Partikelgröße < 500 µm.

Versuch	V _{EIOH} [% v/v]	T [°C]	Delignifizierung [w%]	M _n [Da]	M _w [Da]	PDI	TPC [mmol/g]
RS-ET-01	50	150	5,45	1154	2681	2,3	1,23 ± 0,01
RS-ET-02	73	195	24,09	1103	2806	2,5	1,80 ± 0,02
RS-ET-03	73	195	25,99	1229	3746	3,0	2,09 ± 0,01
RS-ET-04	96	240	20,39	1036	4932	4,8	1,28 ± 0,02
RS-ET-05	50	240	37,03	901	2999	3,3	2,40 ± 0,03
RS-ET-06	96	150	4,28	1306	8718	6,7	1,27 ± 0,02
RS-ET-07	96	240	17,08	995	4928	5,0	1,28 ± 0,02
RS-ET-08	73	195	21,41	1164	2996	2,6	2,40 ± 0,03
RS-ET-09	50	240	33,92	1002	3473	3,5	2,21 ± 0,02
RS-ET-10	96	150	3,70	1264	9525	7,5	1,27 ± 0,03
RS-ET-11	50	150	5,40	1198	2484	2,1	1,24 ± 0,02
RS-ET-12	73	195	21,80	1122	2868	2,6	2,40 ± 0,03
RS-ET-13	96	195	10,17	1037	3513	3,4	2,19 ± 0,02
RS-ET-14	73	195	22,97	1131	2967	2,6	2,17 ± 0,02
RS-ET-15	50	195	25,94	1093	2732	2,5	1,23 ± 0,03
RS-ET-16	73	150	8,03	1225	5884	4,8	1,29 ± 0,02
RS-ET-17	73	195	24,91	1145	3049	2,7	2,39 ± 0,01
RS-ET-18	73	240	26,47	1132	4069	3,6	1,77 ± 0,03
SC-ET-01	50	150	3,64	850	2201	2,6	2,15 ± 0,05
SC-ET-02	73	195	48,57	856	1824	2,1	2,42 ± 0,07
SC-ET-03	73	195	54,29	880	1894	2,2	2,37 ± 0,06
SC-ET-04	96	240	65,19	785	1836	2,3	2,41 ± 0,09
SC-ET-05	50	240	13,38	662	999	1,5	3,30 ± 0,05
SC-ET-06	96	150	12,86	778	2495	3,2	1,96 ± 0,05
SC-ET-07	96	240	69,35	761	1719	2,3	2,51 ± 0,08
SC-ET-08	73	195	54,03	818	1603	2,0	2,55 ± 0,03

SC-ET-09	50	240	57,01	694	1081	1,6	3,19 ± 0,10
SC-ET-10	96	150	11,56	849	3352	3,9	1,53 ± 0,05
SC-ET-11	50	150	11,43	836	2468	3,0	1,98 ± 0,05
SC-ET-12	73	195	75,19	833	1989	2,4	2,29 ± 0,03
SC-ET-13	96	195	38,44	770	1789	2,3	2,45 ± 0,07
SC-ET-14	73	195	78,83	910	2309	2,5	2,08 ± 0,05
SC-ET-15	50	195	81,04	853	1646	1,9	2,58 ± 0,04
SC-ET-16	73	150	22,73	867	3114	3,6	1,62 ± 0,01
SC-ET-17	73	195	81,04	912	2066	2,3	2,24 ± 0,05
SC-ET-18	73	240	92,47	870	1881	2,2	2,37 ± 0,06

Tabelle 7-7 DoE-Daten: 3-Faktor-CCD TR & MI (ExTxZ) – Rohdaten.

Ergebnisse der zentralen zusammengesetzten Designs (CCD) für Traubentrester (TR-ETZ) und Miscanthus (MI-ETZ) unter Variation von Ethanolkonzentration, Temperatur und Reaktionszeit. Dargestellt sind Delignifizierung, Molekulargewichte, Polydispersitätsindex und Gesamtphenolgehalt. TR Partikelgröße < 2000 µm, MI Partikelgröße < 500 µm.

Versuch	V _{EtOH} [v%]	T [°C]	t [min]	Delignifizierung [w%]	M _n [Da]	M _w [Da]	PDI	TPC [mmol/g]
TR-ETZ-01	90	150	120	7,37	1347	11990	8,9	1,37 ± 0,10
TR-ETZ-02	70	240	60	8,97	1111	2460	2,2	2,61 ± 0,07
TR-ETZ-03	80	195	90	10,58	1178	2037	1,7	2,41 ± 0,18
TR-ETZ-04	80	195	90	21,72	1328	4224	3,2	2,36 ± 0,05
TR-ETZ-05	80	195	90	17,11	1260	3443	2,7	2,61 ± 0,03
TR-ETZ-06	90	240	120	16,32	1146	6017	5,3	1,34 ± 0,01
TR-ETZ-07	70	240	120	3,68	1223	5300	4,3	1,91 ± 0,01
TR-ETZ-08	70	150	60	11,67	1346	3550	2,6	3,16 ± 0,04
TR-ETZ-09	90	150	60	6,92	1347	10960	8,1	1,49 ± 0,01
TR-ETZ-10	70	150	120	15,32	1364	3686	2,7	2,46 ± 0,10
TR-ETZ-11	90	240	60	14,44	1135	8081	7,1	0,94 ± 0,08
TR-ETZ-12	70	150	120	23,65	1363	3450	2,5	2,53 ± 0,01
TR-ETZ-13	80	195	90	22,80	1310	3445	2,6	2,60 ± 0,07
TR-ETZ-14	70	240	60	15,59	1205	3689	3,1	2,31 ± 0,05
TR-ETZ-15	70	240	120	16,95	1320	6134	4,6	1,76 ± 0,03
TR-ETZ-16	90	240	120	2,22	1232	9455	7,7	1,19 ± 0,01
TR-ETZ-17	70	150	60	12,32	1338	3530	2,6	2,77 ± 0,01
TR-ETZ-18	90	150	60	7,84	1301	10450	8,0	1,22 ± 0,05
TR-ETZ-19	90	240	60	5,40	1159	9677	8,3	0,94 ± 0,02
TR-ETZ-20	80	195	90	14,19	1196	4256	3,6	2,59 ± 0,08
TR-ETZ-21	90	150	120	10,48	1262	10400	8,2	1,31 ± 0,03
TR-ETZ-22	80	195	90	16,98	1273	3600	2,8	2,65 ± 0,05
TR-ETZ-23	80	195	90	19,05	1252	3544	2,8	2,63 ± 0,05
TR-ETZ-24	90	240	60	9,75	1105	8337	7,5	1,10 ± 0,04
TR-ETZ-25	90	150	60	7,21	1267	12820	10,1	1,04 ± 0,07
TR-ETZ-26	70	240	60	14,38	1192	4289	3,6	2,17 ± 0,05
TR-ETZ-27	80	195	90	11,71	1263	3636	2,9	2,57 ± 0,04
TR-ETZ-28	70	240	120	16,76	1339	6230	4,7	1,99 ± 0,02
TR-ETZ-29	90	150	120	7,90	1286	9675	7,5	1,39 ± 0,06
TR-ETZ-30	80	195	90	25,81	1257	3415	2,7	2,39 ± 0,05
TR-ETZ-31	90	240	120	6,70	1226	8602	7,0	1,19 ± 0,05
TR-ETZ-32	70	150	60	14,03	1322	3645	2,8	2,72 ± 0,02

TR-ETZ-33	70	150	120	21,27	1417	4772	3,4	2,62 ± 0,17
TR-ETZ-34	80	195	90	18,98	1373	4047	2,9	0,80 ± 0,02
TR-ETZ-35	80	195	60	18,57	1400	3767	2,7	1,65 ± 0,02
TR-ETZ-36	80	150	90	15,14	1424	9142	6,4	1,39 ± 0,01
TR-ETZ-37	80	240	90	8,16	1265	7892	6,2	1,62 ± 0,01
TR-ETZ-38	80	195	90	21,08	1352	4461	3,3	1,51 ± 0,06
TR-ETZ-39	80	195	90	19,33	1324	3389	2,6	1,99 ± 0,03
TR-ETZ-40	80	195	120	21,02	1325	4632	3,5	0,87 ± 0,00
TR-ETZ-41	70	195	90	20,32	1361	3300	2,4	1,18 ± 0,02
TR-ETZ-42	90	195	90	17,62	1259	6545	5,2	1,43 ± 0,01
MI-ETZ-01	73	190	90	30,21	848	1720	2,0	2,43 ± 0,10
MI-ETZ-02	96	240	150	38,71	833	3912	4,7	1,29 ± 0,05
MI-ETZ-03	96	140	150	5,67	765	4210	5,5	0,94 ± 0,05
MI-ETZ-04	50	140	150	6,87	861	1716	2,0	2,44 ± 0,03
MI-ETZ-05	73	190	90	52,53	704	1500	2,1	2,17 ± 0,06
MI-ETZ-06	96	140	30	25,24	881	3987	4,5	1,00 ± 0,03
MI-ETZ-07	73	190	90	27,73	884	1423	1,6	2,05 ± 0,04
MI-ETZ-08	50	240	150	57,85	823	1564	1,9	2,41 ± 0,03
MI-ETZ-09	96	240	30	36,05	809	3899	4,8	1,22 ± 0,02
MI-ETZ-10	50	240	30	64,72	823	1421	1,7	2,39 ± 0,06
MI-ETZ-11	50	140	30	8,76	868	1504	1,7	2,51 ± 0,04
MI-ETZ-12	50	140	150	9,96	829	1761	2,1	2,47 ± 0,03
MI-ETZ-13	96	240	150	48,84	875	4211	4,8	1,36 ± 0,04
MI-ETZ-14	50	240	30	71,76	827	1497	1,8	2,39 ± 0,03
MI-ETZ-15	96	240	30	24,72	827	4101	5,0	1,03 ± 0,02
MI-ETZ-16	96	140	150	7,12	659	4088	6,2	1,00 ± 0,06
MI-ETZ-17	73	190	90	33,56	545	1398	2,6	2,44 ± 0,04
MI-ETZ-18	50	140	30	5,92	651	2199	3,4	2,52 ± 0,05
MI-ETZ-19	96	140	30	4,03	619	3961	6,4	1,07 ± 0,03
MI-ETZ-20	50	240	150	73,73	534	1487	2,8	2,44 ± 0,03
MI-ETZ-21	73	190	90	31,85	643	1502	2,3	2,51 ± 0,04
MI-ETZ-22	73	190	90	31,50	690	1523	2,2	2,33 ± 0,03
MI-ETZ-23	50	240	30	56,57	650	1479	2,3	2,41 ± 0,02
MI-ETZ-24	96	240	150	37,85	719	4210	5,9	2,57 ± 0,06
MI-ETZ-25	96	140	30	5,92	805	3896	4,8	0,87 ± 0,04
MI-ETZ-26	73	190	90	17,60	743	1422	1,9	2,37 ± 0,03
MI-ETZ-27	73	190	90	35,79	754	1523	2,0	2,39 ± 0,05
MI-ETZ-28	73	190	90	31,42	766	1601	2,1	2,55 ± 0,05
MI-ETZ-29	50	140	30	4,81	782	2046	2,6	2,47 ± 0,04
MI-ETZ-30	50	240	150	56,57	736	1494	2,0	2,58 ± 0,07
MI-ETZ-31	96	140	150	6,18	814	4178	5,1	1,07 ± 0,03
MI-ETZ-32	50	140	150	7,12	817	1972	2,4	2,39 ± 0,02
MI-ETZ-33	96	240	30	41,20	721	4231	5,9	1,04 ± 0,05
MI-ETZ-34	73	190	90	30,11	756	1641	2,2	2,42 ± 0,05
MI-ETZ-35	73	190	90	34,25	723	1473	2,0	2,46 ± 0,04
MI-ETZ-36	73	190	90	25,25	780	2777	3,6	1,36 ± 0,07
MI-ETZ-37	73	190	150	32,77	739	1574	2,1	2,27 ± 0,01
MI-ETZ-38	50	190	90	39,44	740	1523	2,1	2,51 ± 0,01
MI-ETZ-39	96	190	90	7,21	861	3466	4,0	1,28 ± 0,06
MI-ETZ-40	73	240	90	52,97	711	2120	3,0	2,42 ± 0,03

MI-ETZ-41	73	190	30	33,70	801	1494	1,9	2,37 ± 0,00
MI-ETZ-42	73	140	90	34,97	744	1612	2,2	2,50 ± 0,02

Tabelle 7-8 OFAT-Daten: Katalysatoreffekt (ohne, NaOH, H₂SO₄) – Rohresultate.

Ergebnisse der OFAT-Untersuchungen zum Einfluss von Katalysatoren (ohne, 3% NaOH, 0,1% H₂SO₄) auf die Organosolv-Delignifizierung von Rebschnitt (RS), Traubentrestler (TR) und Schilfrohr (SC). Enthält Delignifizierung, Molekulargewichte, Polydispersitätsindex und Gesamtphenolgehalt. RS % TR Partikelgröße < 2000 µm, SC Partikelgröße < 500 µm.

Versuch	Katalysator [w%]	Delignifizierung [w%]	M _n [Da]	M _w [Da]	PDI	TPC [mmol/g]
RS-K-01a	–	10,54	1180	4599	2,4	2,02 ± 0,02
RS-K-01b	–	5,74	1256	4674	3,7	1,99 ± 0,04
RS-K-01c	–	4,87	1210	4789	4,0	2,08 ± 0,02
RS-K-02a	3% NaOH	18,00	1013	2642	2,6	2,38 ± 0,01
RS-K-02b	3% NaOH	20,68	1010	2427	2,4	2,36 ± 0,01
RS-K-02c	3% NaOH	20,68	1080	3034	2,8	2,32 ± 0,05
RS-K-03a	0,1% H ₂ SO ₄	7,47	1278	4370	3,4	2,29 ± 0,03
RS-K-03b	0,1% H ₂ SO ₄	8,15	1236	3903	3,2	2,19 ± 0,03
RS-K-03c	0,1% H ₂ SO ₄	7,10	1215	3973	3,3	2,20 ± 0,02
TR-K-01a	–	15,22	1403	8245	5,9	1,78 ± 0,09
TR-K-01b	–	19,02	1137	4788	4,2	1,63 ± 0,09
TR-K-01c	–	17,02	1358	5657	4,2	1,54 ± 0,02
TR-K-02a	3% NaOH	17,32	1353	4976	3,7	1,79 ± 0,05
TR-K-02b	3% NaOH	21,05	1332	4440	3,3	1,93 ± 0,03
TR-K-02c	3% NaOH	16,22	1524	8645	5,7	2,06 ± 0,07
TR-K-03a	0,1% H ₂ SO ₄	16,21	1522	8540	5,6	1,34 ± 0,03
TR-K-03b	0,1% H ₂ SO ₄	19,94	1517	8692	5,9	1,35 ± 0,02
TR-K-03c	0,1% H ₂ SO ₄	15,22	1403	8245	5,9	1,79 ± 0,05
SC-K-01a	–	28,57	864	1970	2,3	2,49 ± 0,02
SC-K-01b	–	42,34	767	1718	2,2	2,51 ± 0,06
SC-K-01c	–	38,96	780	1723	2,2	2,51 ± 0,03
SC-K-02a	3% NaOH	69,29	895	2311	2,6	2,72 ± 0,04
SC-K-02b	3% NaOH	71,56	904	2114	2,3	3,26 ± 0,03
SC-K-02c	3% NaOH	67,86	916	2375	2,6	2,96 ± 0,02
SC-K-03a	0,1% H ₂ SO ₄	28,57	864	1970	2,3	2,08 ± 0,06
SC-K-03b	0,1% H ₂ SO ₄	42,34	767	1718	2,2	2,21 ± 0,04
SC-K-03c	0,1% H ₂ SO ₄	38,96	780	1723	2,2	2,04 ± 0,04

Tabelle 7-9 Vollständige DoE-Analyse: RS ExT.

Vollständige statistische Auswertung der DoE-Analyse für Rebschnitt-Lignin – Einfluss von Temperatur (T), Ethanolkonzentration (E), deren quadratischen Terme (T², E²) sowie der Wechselwirkung (TxE) auf die Delignifizierung. Angegeben sind die Ergebnisse der Varianzanalyse (DF: Freiheitsgrade, Kor-SS: Korrigierte Quadratsumme, Kor-MS: Korrigiertes Mittelquadrat, F-Wert: Teststatistik der Varianzanalyse, p-Wert: Signifikanzniveau), die geschätzten Regressionskoeffizienten (Koef), die jeweiligen Standardfehler (SE), t-Werte (t-Wert: Teststatistik für den Koeffizienten), p-Werte (Signifikanz der Koeffizienten) und Varianzinflationsfaktoren (VIF: Multikollinearitätsmaß). Resid ist das Residuum (Abweichung vom Modellwert), Std. Resid das standardisierte Residuum. Block bezeichnet den statistischen Versuchsblock. 2-Faktor-WW steht für die Zweifaktor-Wechselwirkung, Fehler und Reiner Fehler bezeichnen den Residualfehler sowie den Fehler aus Replikaten. Die Regressionsgleichung ist hier in nicht kodierten Einheiten angegeben. Alle Abkürzungen sind zudem im Abkürzungsverzeichnis erläutert.

RS-ET-Delignifizierung											
Varianzanalyse						Kodierte Koeffizienten					
Quelle	DF	Kor SS	Kor MS	F-Wert	p-Wert	Term	Koef	SE	t-Wert	p-Wert	VIF
Modell	6	1759,56	293,26	59,91	0,000	Konstante	23,335	0,879	26,64	0,000	
Blöcke	1	10,01	10,01	2,05	0,180	Block 1	0,879	0,614	1,43	0,180	1,32
Linear	2	1438,65	719,32	146,96	0,000	T	10,803	0,700	15,44	0,000	1,00
T	1	1167,03	1167,03	238,43	0,000	E	-5,212	0,700	-7,45	0,000	1,00
E	1	271,62	271,62	55,49	0,000	T ²	-4,63	1,30	-3,56	0,004	1,54
Quadratisch	2	187,12	93,56	19,11	0,000	E ²	-3,82	1,30	-2,94	0,013	1,54
TxT	1	61,93	61,93	12,65	0,004	TxE	-3,826	0,782	-4,89	0,000	1,00
ExE	1	42,30	42,30	8,64	0,013						
2-Faktor-WW	1	117,11	117,11	23,93	0,000	Anpassung und Bewertung für ungewöhnliche Beobachtungen					
TxE	1	117,11	117,11	23,93	0,000	Beobachtung	Delignifizierung [w%]	Anpassung	Resid	Std. Resid	
Fehler	11	53,84	4,89	-	-	RS-ET-13	10,17	13,42	-3,25	-2,10	
Fehlende Anpassung	3	27,83	9,28	2,85	0,105	Regressionsgleichung (in nicht kodierten Einheiten)					
Reiner Fehler	8	26,01	3,25	-	-	Delignifizierung=-185,0+1,401·T+1,550·E-0,002285 T ² -0,00723·E ² -0,003697·TxE					
Gesamt	17	1813,40									

RS-ET-M _n											
Varianzanalyse						Kodierte Koeffizienten					
Quelle	DF	Kor SS	Kor MS	F-Wert	p-Wert	Term	Koef	SE Koef	t-Wert	p-Wert	VIF
Modell		146514	24419	7,87	0,002	Konstante	1151,2	22,1	52,19	0,000	
Blöcke		1241	1241	0,40	0,540	Block 1	9,8	15,5	0,63	0,540	1,32
Linear		125396	62698	20,20	0,000	T	-108,2	17,6	-6,14	0,000	1,00
T		116986	116986	37,68	0,000	E	29,0	17,6	1,65	0,128	1,00
E		8410	8410	2,71	0,128	T ²	30,5	32,8	0,93	0,371	1,54
Quadratisch		20051	10025	3,23	0,079	E ²	-83,0	32,8	-2,53	0,028	1,54
TxT		2699	2699	0,87	0,371	TxE	-11,3	19,7	-0,57	0,579	1,00
ExE		19900	19900	6,41	0,028						

2-Faktor-WW	1013	1013	0,33	0,579	Regressionsgleichung (in nicht kodierten Einheiten) $M_n = 1111 - 7,49 \cdot T + 26,27 \cdot E + 0,0151 T^2 - 0,1568 \cdot E^2 - 0,0109 \cdot T \cdot E$						
TxE	1013	1013	0,33	0,579							
Fehler	34150	3105									
Fehlende Anpassung	18107	6036	3,01	0,095							
Reiner Fehler	16043	2005									
Gesamt	180663										
RS-ET-M_w											
Varianzanalyse						Kodierte Koeffizienten					
Quelle	DF	Kor SS	Kor MS	F-Wert	p-Wert	Term	Koef	SE Koef	t-Wert	p-Wert	VIF
Modell	6	65197102	10866184	21,84	0,000	Konstante	3095	279	11,08	0,000	
Blöcke	1	21320	21320	0,04	0,840	Block 1	41	196	0,21	0,840	1,32
Linear	2	37650889	18825445	37,83	0,000	T	-889	223	-3,99	0,002	1,00
T	1	7904988	7904988	15,89	0,002	E	1725	223	7,73	0,000	1,00
E	1	29745901	29745901	59,78	0,000	T ²	1852	415	4,46	0,001	1,54
Quadratisch	2	12362775	6181388	12,42	0,002	E ²	-2	415	-0,01	0,995	1,54
TxT	1	9914809	9914809	19,92	0,001	TxE	-1211	249	-4,86	0,001	1,00
ExE	1	17	17	0,00	0,995						
2-Faktor-WW	1	11737013	11737013	23,59	0,001	Anpassung und Bewertung für ungewöhnliche Beobachtungen					
TxE	1	11737013	11737013	23,59	0,001	Beobachtung	M _w [Da]	Anpassung	Resid	Std. Resid	
Fehler	11	5473844	497622			RE-ET-13	3513	4777	-1264	-2,56	
Fehlende Anpassung	3	4505974	1501991	12,41	0,002	RE-ET-15	2732	1328	1404	2,85	
Reiner Fehler	8	967870	120984			Regressionsgleichung (in nicht kodierten Einheiten)					
Gesamt	17	70670946				$M_w = 19558 - 290,9 \cdot T + 304 \cdot E + 0,914 T^2 - 0,005 \cdot E^2 - 1,170 \cdot T \cdot E$					
RS-ET-TPC											
Varianzanalyse						Kodierte Koeffizienten					
Quelle	DF	Kor SS	Kor MS	F-Wert	p-Wert	Term	Koef	SE Koef	t-Wert	p-Wert	VIF
Modell	6	2,96867	0,49478	4,09	0,021	Konstante	2,160	0,138	15,68	0,000	
Blöcke	1	0,01702	0,01702	0,14	0,715	Block 1	0,0362	0,0966	0,37	0,715	1,32
Linear	2	0,80077	0,40038	3,31	0,075	T	0,265	0,110	2,41	0,035	1,00
T	1	0,70104	0,70104	5,79	0,035	E	-0,100	0,110	-0,91	0,384	1,00
E	1	0,09973	0,09973	0,82	0,384	T ²	-0,445	0,205	-2,18	0,052	1,54
Quadratisch	2	1,34927	0,67464	5,57	0,021	E ²	-0,265	0,205	-1,29	0,222	1,54
TxT	1	0,57383	0,57383	4,74	0,052	TxE	-0,267	0,123	-2,17	0,053	1,00
ExE	1	0,20273	0,20273	1,67	0,222						
2-Faktor-WW	1	0,56991	0,56991	4,71	0,053	Anpassung und Bewertung für ungewöhnliche Beobachtungen					
TxE	1	0,56991	0,56991	4,71	0,053	Beobachtung	TPC [mmol g ⁻¹]	Anpassung	Resid	Std. Resid	

Fehler	11	1,33211	0,12110			RE-ET-15	1,229	1,959	-0,731	-3,00
Fehlende Anpassung	3	1,09454	0,36485	12,29	0,002	Regressionsgleichung (in nicht kodierten Einheiten)				
Reiner Fehler	8	0,23757	0,02970			TPC=-13,37+0,1105·T+0,1190·E-0,000220·T ² -0,0000500·E ² -0,000258·TxE				
Gesamt	17	4,30078								

Tabelle 7-10 Vollständige DoE-Analyse: SC ExT.

Vollständige statistische Auswertung der DoE-Analyse für Schilfrohr-Lignin – Einfluss von Temperatur (T), Ethanolkonzentration (E), deren quadratischen Terme (T², E²) sowie der Wechselwirkung (TxE) auf die Delignifizierung. Angegeben sind die Ergebnisse der Varianzanalyse (DF: Freiheitsgrade, Kor-SS: Korrigierte Quadratsumme, Kor-MS: Korrigiertes Mittelquadrat, F-Wert: Teststatistik der Varianzanalyse, p-Wert: Signifikanzniveau), die geschätzten Regressionskoeffizienten (Koef), die jeweiligen Standardfehler (SE), t-Werte (t-Wert: Teststatistik für den Koeffizienten), p-Werte (Signifikanz der Koeffizienten) und Varianzinflationsfaktoren (VIF: Multikollinearitätsmaß). Resid ist das Residuum (Abweichung vom Modellwert), Std. Resid das standardisierte Residuum. Block bezeichnet den statistischen Versuchsblock. 2-Faktor-WW steht für die Zweifaktor-Wechselwirkung, Fehler und Reiner Fehler bezeichnen den Residualfehler sowie den Fehler aus Replikaten. Die Regressionsgleichung ist hier in nicht kodierten Einheiten angegeben. Alle Abkürzungen sind zudem im Abkürzungsverzeichnis erläutert.

SC-ET-Delignifizierung											
Varianzanalyse						Kodierte Koeffizienten					
Quelle	DF	Kor SS	Kor MS	F-Wert	p-Wert	Term	Koef	SE Koef	t-Wert	p-Wert	VIF
Modell	6	11603,5	1933,92	7,21	0,003	Konstante	64,27	6,48	9,91	0,000	
Blöcke	1	1264,0	1263,97	4,71	0,053	Block 1	-9,87	4,55	-2,17	0,053	1,32
Linear	2	5627,2	2813,60	10,49	0,003	T	23,52	5,18	4,54	0,001	1,00
T	1	5531,7	5531,66	20,62	0,001	E	3,09	5,18	0,60	0,563	1,00
E	1	95,5	95,54	0,36	0,563	T ²	-13,39	9,63	-1,39	0,192	1,54
Quadratisch	2	1589,0	794,52	2,96	0,094	E ²	-11,25	9,63	-1,17	0,268	1,54
TxT	1	518,5	518,52	1,93	0,192	TxE	6,85	5,79	1,18	0,262	1,00
ExE	1	365,8	365,84	1,36	0,268	Anpassung und Bewertung für ungewöhnliche Beobachtungen					
2-Faktor-WW	1	375,5	375,45	1,40	0,262	Beobachtung	Delignifizierung [w%]	Anpassung	Resid	Std. Resid	
TxE	1	375,5	375,45	1,40	0,262	SC-ET-5	13,38	43,34	-29,96	-2,45	
Fehler	11	2950,7	268,25			SC-ET-13	38,44	65,99	-27,55	-2,40	
Fehlende Anpassung	3	1920,6	640,19	4,97	0,031	Regressionsgleichung (in nicht kodierten Einheiten)					
Reiner Fehler	8	1030,1	128,77			Delignifizierung=-318+2,62·T+1,95·E-0,00661·T ² -0,0213·E ² +0,00662·TxE					
Gesamt	17	14554,2									
SC-ET-M _n											
Varianzanalyse						Kodierte Koeffizienten					
Quelle	DF	Kor SS	Kor MS	F-Wert	p-Wert	Term	Koef	SE Koef	t-Wert	p-Wert	VIF
Modell	6	59847,4	9974,6	5,65	0,007	Konstante	867,0	16,6	52,14	0,000	
Blöcke	1	2517,7	2517,7	1,43	0,257	Block 1	-13,9	11,7	-1,19	0,257	1,32

Linear	2	16907,5	8453,8	4,79	0,032	T	-40,8	13,3	-3,07	0,011	1,00
T	1	16679,1	16679,1	9,45	0,011	E	4,8	13,3	0,36	0,726	1,00
E	1	228,5	228,5	0,13	0,726	T ²	-9,9	24,7	-0,40	0,696	1,54
Quadratisch	2	18716,0	9358,0	5,30	0,024	E ²	-67,0	24,7	-2,71	0,020	1,54
TxT	1	284,8	284,8	0,16	0,696	TxE	31,4	14,9	2,11	0,058	1,00
ExE	1	12991,6	12991,6	7,36	0,020						
2-Faktor-WW	1	7862,6	7862,6	4,46	0,058						
TxE	1	7862,6	7862,6	4,46	0,058						
Fehler	11	19407,4	1764,3								
Fehlende Anpassung	3	9945,2	3315,1	2,80	0,108						
Reiner Fehler	8	9462,2	1182,8								
Gesamt	17	79254,8									

Regressionsgleichung (in nicht kodierten Einheiten)

$$M_n = 598 - 1,21 \cdot T + 12,80 \cdot E - 0,0049 \cdot T^2 - 0,1267 \cdot E^2 + 0,0303 \cdot TxE$$

SC-ET-M_w

Varianzanalyse						Kodierte Koeffizienten					
Quelle	DF	Kor SS	Kor MS	F-Wert	p-Wert	Term	Koef	SE Koef	t-Wert	p-Wert	VIF
Modell	6	5356354	892726	15,11	0,000	Konstante	1931,2	96,2	20,07	0,000	
Blöcke	1	202521	202521	3,43	0,091	Block 1	-125,0	67,5	-1,85	0,091	1,32
Linear	2	4520574	2260287	38,25	0,000	T	-611,4	76,9	-7,95	0,000	1,00
T	1	3738589	3738589	63,26	0,000	E	279,6	76,9	3,64	0,004	1,00
E	1	781985	781985	13,23	0,004	T ²	490	143	3,43	0,006	1,54
Quadratisch	2	713198	356599	6,03	0,017	E ²	-290	143	-2,03	0,068	1,54
TxT	1	694909	694909	11,76	0,006	TxE	37,2	85,9	0,43	0,674	1,00
ExE	1	242917	242917	4,11	0,068						
2-Faktor-WW	1	11056	11056	0,19	0,674						
TxE	1	11056	11056	0,19	0,674						
Fehler	11	650074	59098								
Fehlende Anpassung	3	135032	45011	0,70	0,578						
Reiner Fehler	8	515042	64380								
Gesamt	17	6006428									

Anpassung und Bewertung für ungewöhnliche Beobachtungen

Beobachtung	M _w [Da]	Anpassung	Resid	Std. Resid
SC-ET-6	2495	2861	-366	-2,02
SC-ET-10	3352	2861	491	2,71

Regressionsgleichung (in nicht kodierten Einheiten)

$$M_w = 10490 - 110,6 \cdot T + 85,1 \cdot E + 0,2421 \cdot T^2 - 0,548 \cdot E^2 + 0,0359 \cdot TxE$$

SC-ET-TPC

Varianzanalyse						Kodierte Koeffizienten					
Quelle	DF	Kor SS	Kor MS	F-Wert	p-Wert	Term	Koef	SE Koef	t-Wert	p-Wert	VIF
Modell	6	3,09702	0,51617	21,59	0,000	Konstante	2,3347	0,0612	38,14	0,000	
Blöcke	1	0,10854	0,10854	4,54	0,057	Block 1	0,0915	0,0429	2,13	0,057	1,32
Linear	2	2,59601	1,29800	54,29	0,000	T	0,4533	0,0489	9,27	0,000	1,00
T	1	2,05508	2,05508	85,95	0,000	E	-0,2326	0,0489	-4,76	0,001	1,00

E	1	0,54093	0,54093	22,62	0,001	T ²	-0,2793	0,0909	-3,07	0,011	1,54
Quadratisch	2	0,27347	0,13673	5,72	0,020	E ²	0,2398	0,0909	2,64	0,023	1,54
TxT	1	0,22557	0,22557	9,43	0,011	TxE	-0,1174	0,0547	-2,15	0,055	1,00
ExE	1	0,16625	0,16625	6,95	0,023	Anpassung und Bewertung für ungewöhnliche Beobachtungen					
2-Faktor-WW	1	0,11033	0,11033	4,61	0,055	Beobachtung	TPC [mmol/g]	Anpassung	Resid	Std. Resid	
TxE	1	0,11033	0,11033	4,61	0,055	SC-ET-10	1,5308	1,8182	-0,2874		
Fehler	11	0,26301	0,02391			Regressionsgleichung (in nicht kodierten Einheiten)					
Fehlende Anpassung	3	0,09934	0,03311	1,62	0,260	TPC=-3,34+0,0721·T-0,0542·E-0,000138·T ² +0,000453·E ² -0,000113·TxE					
Reiner Fehler	8	0,16367	0,02046								
Gesamt	17	3,36003									

Tabelle 7-11 Vollständige DoE-Analyse: TR ExTxZ.

Vollständige statistische Auswertung der Design-of-Experiments-Analyse für Trester-Lignin– Einfluss von Temperatur (T), Prozesszeit (Z), Ethanolkonzentration (E), deren quadratischen Termen (T², Z², E²) sowie den jeweiligen Wechselwirkungen (TxZ, TxE, ZxE, zusammengefasst als 2-Faktor-Wechselwirkung) auf Delignifizierung, das zahlenmittlere Molekulargewicht (M_n), das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) und den Gesamtphenolgehalt (TPC). Angegeben sind die Ergebnisse der Varianzanalyse (DF: Freiheitsgrade, Kor-SS: Korrigierte Quadratsumme, Kor-MS: Korrigiertes Mittelquadrat, F-Wert: Teststatistik der Varianzanalyse, p-Wert: Signifikanzniveau), die geschätzten Regressionskoeffizienten (Koeff), die jeweiligen Standardfehler (SE), t-Werte (t-Wert: Teststatistik für den Koeffizienten), p-Werte (Signifikanz der Koeffizienten) und Varianzinflationsfaktoren (VIF: Multikollinearitätsmaß). Resid ist das Residuum (Abweichung vom Modellwert), Std. Resid das standardisierte Residuum. Block bezeichnet den statistischen Versuchsblock. Fehler und Reiner Fehler sind der Residual- und der Replikationsfehler. Die Regressionsgleichung ist in nicht kodierten Einheiten angegeben.

TR-ETZ-Delignifizierung											
Varianzanalyse						Kodierte Koeffizienten					
Quelle	DF	Kor SS	Kor MS	F-Wert	p-Wert	Term	Koef	SE Koef	t-Wert	p-Wert	VIF
Modell	12	844,19	70,349	3,53	0,003	Konstante	18,12	1,24	14,60	0,000	
Blöcke	3	31,32	10,441	0,52	0,669	Block 1	0,45	1,20	0,38	0,708	1,43
Linear	3	228,60	76,200	3,83	0,020	Block 2	-1,41	1,20	-1,18	0,248	1,43
T	1	10,04	10,044	0,50	0,483	Block 3	-0,11	1,20	-0,09	0,929	1,43
Z	1	28,20	28,205	1,42	0,244	T	-0,622	0,875	-0,71	0,483	1,00
E	1	190,35	190,351	9,56	0,004	Z	1,042	0,875	1,19	0,244	1,00
Quadratisch	3	352,34	117,447	5,90	0,003	E	-2,706	0,875	-3,09	0,004	1,00
T ²	1	0,51	0,508	0,03	0,874	T ²	0,42	2,64	0,16	0,874	3,46
Z ²	1	164,21	164,215	8,25	0,008	Z ²	-7,58	2,64	-2,87	0,008	3,46
E ²	1	2,56	2,561	0,13	0,722	E ²	0,95	2,64	0,36	0,722	3,46
2-Faktor-Wechselwirkung	3	96,34	32,112	1,61	0,208	TxZ	-1,329	0,911	-1,46	0,155	1,00
TxZ	1	42,40	42,400	2,13	0,155	TxE	1,210	0,911	1,33	0,194	1,00
TxE	1	35,14	35,138	1,76	0,194	ZxE	-0,885	0,911	-0,97	0,339	1,00
ZxE	1	18,80	18,797	0,94	0,339	Anpassung und Bewertung für ungewöhnliche Beobachtungen					

Fehler	29	577,40	19,911			Beobachtung	Delignifizierung [w%]	Anpassung	Resid	Std. Resid
Fehlende Anpassung	21	370,29	17,633	0,68	0,772	TR-ETZ-06	16,32	7,21	9,11	2,52
Reiner Fehler	8	207,11	25,889			TR-ETZ-07	3,68	11,97	-8,29	-2,29
Gesamt	41	1421,59				Regressionsgleichung (in nicht kodierten Einheiten)				
						Delignifizierung=43-0,221·T+1,978·Z-2,04·E+0,00021·T ² -0,00842·Z ² +0,0095·E ² -0,0000985·TxZ+0,00269·TxE-0,00295·ZxE				

TR-ETZ-M _n						Kodierte Koeffizienten					
Varianzanalyse						Kodierte Koeffizienten					
Quelle	DF	Kor SS	Kor MS	F-Wert	p-Wert	Term	Koef	SE Koef	t-Wert	p-Wert	VIF
Modell	12	203699	16974,9	6,93	0,000	Konstante	1278,0	13,8	92,83	0,000	
Blöcke	3	40753	13584,4	5,55	0,004	Block 1	-17,7	13,3	-1,33	0,193	1,43
Linear	3	141455	47151,8	19,25	0,000	Block 2	-30,5	13,3	-2,30	0,029	1,43
T	1	93001	93001,0	37,96	0,000	Block 3	-14,7	13,3	-1,11	0,278	1,43
Z	1	28182	28182,2	11,50	0,002	T	-59,81	9,71	-6,16	0,000	1,00
E	1	20272	20272,2	8,27	0,007	Z	32,92	9,71	3,39	0,002	1,00
Quadratisch	3	2225	741,7	0,30	0,823	E	-27,92	9,71	-2,88	0,007	1,00
T ²	1	1686	1685,8	0,69	0,414	T ²	24,3	29,3	0,83	0,414	3,46
Z ²	1	9	9,1	0,00	0,952	Z ²	1,8	29,3	0,06	0,952	3,46
E ²	1	949	948,9	0,39	0,539	E ²	-18,2	29,3	-0,62	0,539	3,46
2-Faktor-Wechselwirkung	3	13402	4467,5	1,82	0,165	TxZ	19,2	10,1	1,90	0,067	1,00
TxZ	1	8855	8855,0	3,61	0,067	TxE	-2,0	10,1	-0,19	0,848	1,00
TxE	1	92	92,0	0,04	0,848	ZxE	-13,6	10,1	-1,35	0,188	1,00
ZxE	1	4455	4455,4	1,82	0,188	Regressionsgleichung (in nicht kodierten Einheiten)					
Fehler	29	71045	2449,8			M _n =823-6,94·T+1,60·Z+31,3·E+0,0120·T ² +0,0020·Z ² -0,182·E ² +0,01423·TxZ-0,0044·TxE-0,0454·ZxE					
Fehlende Anpassung	21	42659	2031,4	0,57	0,854						
Reiner Fehler	8	28386	3548,3								
Gesamt	41	274744									

TR-ETZ-M _w						Kodierte Koeffizienten					
Varianzanalyse						Kodierte Koeffizienten					
Quelle	DF	Kor SS	Kor MS	F-Wert	p-Wert	Term	Koef	SE Koef	t-Wert	p-Wert	VIF
Modell	12	339934867	28327906	49,37	0,000	Konstante	3703	211	17,57	0,000	
Blöcke	3	6459380	2153127	3,75	0,022	Block 1	-74	203	-0,37	0,717	1,43
Linear	3	201287126	67095709	116,93	0,000	Block 2	-503	203	-2,48	0,019	1,43
T	1	2590571	2590571	4,51	0,042	Block 3	-154	203	-0,76	0,453	1,43
Z	1	2214529	2214529	3,86	0,059	T	-316	149	-2,12	0,042	1,00
E	1	196482026	196482026	342,41	0,000	Z	292	149	1,96	0,059	1,00

Quadratisch	3	110632102	36877367	64,27	0,000	E	2749	149	18,50	0,000	1,00
T ²	1	42331252	42331252	73,77	0,000	T ²	3848	448	8,59	0,000	3,46
Z ²	1	630841	630841	1,10	0,303	Z ²	-470	448	-1,05	0,303	3,46
E ²	1	183418	183418	0,32	0,576	E ²	253	448	0,57	0,576	3,46
2-Faktor-Wechselwirkung	3	21662201	7220734	12,58	0,000	TxZ	412	155	2,66	0,012	1,00
TxZ	1	4073032	4073032	7,10	0,012	TxE	-746	155	-4,82	0,000	1,00
TxE	1	13342959	13342959	23,25	0,000	ZxE	-421	155	-2,72	0,011	1,00
ZxE	1	4246209	4246209	7,40	0,011	Anpassung und Bewertung für ungewöhnliche Beobachtungen					
Fehler	29	16640750	573819			Beobachtung	M _w [Da]	Anpassung	Resid	Std. Resid	
Fehlende Anpassung	21	13204304	628776	1,46	0,299	TR-ETZ-01	11390	10101	1289	2,10	
Reiner Fehler	8	3436446	429556			TR-ETZ-41	3300	1939	1361	2,50	
Gesamt	41	356575618				Regressionsgleichung (in nicht kodierten Einheiten)					
							$M_w = 35851 - 643,0 \cdot T + 156 \cdot Z + 319 \cdot E + 1,900 \cdot T^2 - 0,522 \cdot Z^2 + 2,53 \cdot E^2 + 0,305 \cdot TxZ - 1,657 \cdot TxE - 1,402 \cdot ZxE$				
TR-ETZ-TPC											
Varianzanalyse						Kodierte Koeffizienten					
Quelle	DF	Kor SS	Kor MS	F-Wert	p-Wert	Term	Koef	SE Koef	t-Wert	p-Wert	VIF
Modell	12	17,7988	1,48324	83,22	0,000	Konstante	2,2847	0,0371	61,53	0,000	
Blöcke	3	5,5174	1,83913	103,19	0,000	Block 1	0,2201	0,0358	6,15	0,000	1,43
Linear	3	10,4185	3,47283	194,86	0,000	Block 2	0,2964	0,0358	8,29	0,000	1,43
T	1	0,9683	0,96832	54,33	0,000	Block 3	0,2263	0,0358	6,33	0,000	1,43
Z	1	0,1012	0,10120	5,68	0,024	T	-0,1930	0,0262	-7,37	0,000	1,00
E	1	9,3490	9,34899	524,56	0,000	Z	-0,0624	0,0262	-2,38	0,024	1,00
Quadratisch	3	3,7999	1,26665	71,07	0,000	E	-0,5996	0,0262	-22,90	0,000	1,00
T ²	1	0,8795	0,87954	49,35	0,000	T ²	-0,5546	0,0790	-7,02	0,000	3,46
Z ²	1	0,0056	0,00560	0,31	0,579	Z ²	-0,0443	0,0790	-0,56	0,579	3,46
E ²	1	0,0411	0,04109	2,31	0,140	E ²	-0,1199	0,0790	-1,52	0,140	3,46
2-Faktor-Wechselwirkung	3	0,7565	0,25218	14,15	0,000	TxZ	0,0009	0,0273	0,03	0,975	1,00
TxZ	1	0,0000	0,00002	0,00	0,975	TxE	0,0984	0,0273	3,61	0,001	1,00
TxE	1	0,2326	0,23261	13,05	0,001	ZxE	0,1477	0,0273	5,42	0,000	1,00
ZxE	1	0,5239	0,52390	29,40	0,000	Anpassung und Bewertung für ungewöhnliche Beobachtungen					
Fehler	29	0,5169	0,01782			Beobachtung	TPC [mmol/g]	Anpassung	Resid	Std. Resid	
Fehlende Anpassung	21	0,4223	0,02011	1,70	0,223	TR-ETZ-02	2,6057	2,3798	0,2258	2,09	
Reiner Fehler	8	0,0945	0,01182			Regressionsgleichung (in nicht kodierten Einheiten)					
Gesamt	41	18,3157				$TPC = -3,41 + 0,0850 \cdot T - 0,0328 \cdot Z + 0,045 \cdot E - 0,0000274 \cdot T^2 - 0,000049 \cdot Z^2 - 0,001199 \cdot E^2 + 0,000001 \cdot TxZ + 0,000219 \cdot TxE + 0,000492 \cdot ZxE$					

Tabelle 7-12 Vollständige DoE-Analyse: MI ExTxZ.

Vollständige statistische Auswertung der Design-of-Experiments-Analyse für MI-Lignin – Einfluss von Temperatur (T), Prozesszeit (Z), Ethanolkonzentration (E), deren quadratischen Termen (T², Z², E²) sowie den jeweiligen Wechselwirkungen (TxZ, TxE, ZxE, zusammengefasst als 2-Faktor-Wechselwirkung) auf Delignifizierung, M_n, das M_w und den TPC. Angegeben sind die Ergebnisse der Varianzanalyse (DF: Freiheitsgrade, Kor-SS: Korrigierte Quadratsumme, Kor-MS: Korrigiertes Mittelquadrat, F-Wert: Teststatistik der Varianzanalyse, p-Wert: Signifikanzniveau), die geschätzten Regressionskoeffizienten (Koeff), die jeweiligen Standardfehler (SE), t-Werte, p-Werte und Varianzinflationsfaktoren. Resid ist das Residuum (Abweichung vom Modellwert), Std. Resid das standardisierte Residuum. Block bezeichnet den statistischen Versuchsblock. Fehler und Reiner Fehler sind der Residual- und der Replikationsfehler. Die Regressionsgleichung ist in nicht kodierten Einheiten angegeben.

MI-ETZ-Delignifizierung											
Varianzanalyse						Kodierte Koeffizienten					
Quelle	DF	Kor SS	Kor MS	F-Wert	p-Wert	Term	Koef	SE Koef	t-Wert	p-Wert	VIF
Modell	12	14290,3	1190,9	23,81	0,000	Konstante	32,60	1,97	16,57	0,000	
Blöcke	3	144,8	48,3	0,96	0,423	Block 1	0,80	1,90	0,42	0,674	1,43
Linear	3	12874,6	4291,5	85,80	0,000	Block 2	1,83	1,90	0,97	0,341	1,43
T	1	11921,8	11921,8	238,35	0,000	Block 3	-3,01	1,90	-1,59	0,123	1,43
Z	1	1,3	1,3	0,03	0,872	T	21,41	1,39	15,44	0,000	1,00
E	1	951,4	951,4	19,02	0,000	Z	0,23	1,39	0,16	0,872	1,00
Quadratisch	3	73,9	24,6	0,49	0,690	E	-6,05	1,39	-4,36	0,000	1,00
T ²	1	22,7	22,7	0,45	0,505	T ²	-2,82	4,18	-0,67	0,505	3,46
Z ²	1	0,3	0,3	0,01	0,939	Z ²	0,32	4,18	0,08	0,939	3,46
E ²	1	0,9	0,9	0,02	0,893	E ²	-0,57	4,18	-0,14	0,893	3,46
2-Faktor-Wechselwirkung	3	1168,9	389,6	7,79	0,001	TxZ	1,26	1,44	0,87	0,389	1,00
TxZ	1	38,3	38,3	0,76	0,389	TxE	-6,86	1,44	-4,75	0,000	1,00
TxE	1	1128,2	1128,2	22,56	0,000	ZxE	0,32	1,44	0,22	0,827	1,00
ZxE	1	2,4	2,4	0,05	0,827	Anpassung und Bewertung für ungewöhnliche Beobachtungen					
Fehler	29	1450,6	50,0			Beobachtung	Delignifizierung [w%]	Anpassung	Resid	Std. Resid	
Fehlende Anpassung	21	880,7	41,9	0,59	0,842	MI-ETZ-05	52,53	34,44	18,09	2,81	
Reiner Fehler	8	569,8	71,2			MI-ETZ-06	25,24	11,49	13,75	2,40	
Gesamt	41	15740,8				MI-ETZ-15	24,72	37,05	-12,33	-2,15	
Regressionsgleichung (in nicht kodierten Einheiten)											
Delignifizierung=-149,6+1,254·T-0,109·Z+1,01·E-0,00113·T ² +0,00009·Z ² -0,00107·E ² +0,000421·TxZ-0,00596·TxE+0,00023·ZxE											
MI-ETZ-M _n											
Varianzanalyse						Kodierte Koeffizienten					
Quelle	DF	Kor SS	Kor MS	F-Wert	p-Wert	Term	Koef	SE Koef	t-Wert	p-Wert	VIF
Modell	12	129115	10759,6	1,77	0,102	Konstante	735,2	21,7	33,91	0,000	
Blöcke	3	92523	30841,2	5,08	0,006	Block 1	-66,6	20,9	-3,19	0,003	1,43
Linear	3	5238	1745,9	0,29	0,834	Block 2	60,8	20,9	2,91	0,007	1,43

T	1	4030	4030,1	0,66	0,422	Block 3	-11,2	20,9	-0,54	0,597	1,43
Z	1	139	138,9	0,02	0,881	T	-12,4	15,3	-0,81	0,422	1,00
E	1	1069	1068,8	0,18	0,678	Z	-2,3	15,3	-0,15	0,881	1,00
Quadratisch	3	13096	4365,4	0,72	0,549	E	6,4	15,3	0,42	0,678	1,00
T ²	1	2286	2285,5	0,38	0,544	T ²	28,3	46,1	0,61	0,544	3,46
Z ²	1	431	430,7	0,07	0,792	Z ²	12,3	46,1	0,27	0,792	3,46
E ²	1	15	14,8	0,00	0,961	E ²	2,3	46,1	0,05	0,961	3,46
2-Faktor-Wechselwirkung	3	21103	7034,2	1,16	0,343	TxZ	-11,4	15,9	-0,72	0,478	1,00
TxZ	1	3144	3144,2	0,52	0,478	TxE	27,4	15,9	1,72	0,096	1,00
TxE	1	17958	17958,0	2,96	0,096	ZxE	0,1	15,9	0,01	0,993	1,00
ZxE	1	0	0,5	0,00	0,993						
Fehler	29	176214	6076,4			Anpassung und Bewertung für ungewöhnliche Beobachtungen					
Fehlende Anpassung	21	146085	6956,4	1,85	0,188	Beobachtung	M _n [Da]	Anpassung	Resid	Std. Resid	
Reiner Fehler	8	30129	3766,2			MI-ETZ-13	875,1	719,2	155,9	2,47	
Gesamt	41	305329				MI-ETZ-14	826,6	679,1	147,5	2,33	
						Regressionsgleichung (in nicht kodierten Einheiten)					
						$M_n = 1490 - 5,94 \cdot T + 0,07 \cdot Z - 4,9 \cdot E + 0,0113 \cdot T^2 + 0,0034 \cdot Z^2 + 0,0043 \cdot E^2 - 0,00382 \cdot TxZ + 0,0238 \cdot TxE + 0,0001 \cdot ZxE$					

MI-ETZ-M _w											
Varianzanalyse						Kodierte Koeffizienten					
Quelle	DF	Kor SS	Kor MS	F-Wert	p-Wert	Term	Koef	SE Koef	t-Wert	p-Wert	VIF
Modell	12	51888110	4324009	70,43	0,000	Konstante	1542,0	68,9	22,37	0,000	
Blöcke	3	204424	68141	1,11	0,361	Block 1	-22,2	66,4	-0,34	0,740	1,43
Linear	3	35061324	11687108	190,35	0,000	Block 2	-101,5	66,4	-1,53	0,137	1,43
T	1	433699	433699	7,06	0,013	Block 3	7,2	66,4	0,11	0,914	1,43
Z	1	16856	16856	0,27	0,604	T	-129,2	48,6	-2,66	0,013	1,00
E	1	34610769	34610769	563,72	0,000	Z	25,5	48,6	0,52	0,604	1,00
Quadratisch	3	14404252	4801417	78,20	0,000	E	1153,8	48,6	23,74	0,000	1,00
T ²	1	3414206	3414206	55,61	0,000	T ²	1093	147	7,46	0,000	3,46
Z ²	1	79016	79016	1,29	0,266	Z ²	-166	147	-1,13	0,266	3,46
E ²	1	578363	578363	9,42	0,005	E ²	450	147	3,07	0,005	3,46
2-Faktor-Wechselwirkung	3	293405	97802	1,59	0,212	TxZ	-3,4	50,6	-0,07	0,947	1,00
TxZ	1	280	280	0,00	0,947	TxE	104,2	50,6	2,06	0,049	1,00
TxE	1	260417	260417	4,24	0,049	ZxE	36,9	50,6	0,73	0,471	1,00
ZxE	1	32708	32708	0,53	0,471						
Fehler	29	1780521	61397			Anpassung und Bewertung für ungewöhnliche Beobachtungen					
Fehlende Anpassung	21	1691810	80562	7,27	0,004	Beobachtung	M _w [Da]	Anpassung	Resid	Std. Resid	
						MI-ETZ-36	2777	3262	-485	-2,73	

Reiner Fehler	8	88711	11089			MI-ETZ-38	1523	955	568	3,20	
Gesamt	41	53668630				MI-ETZ-39	3466	2881	585	3,29	
						MI-ETZ-40	2120	2622	-502	-2,82	
						Regressionsgleichung (in nicht kodierten Einheiten)					
						$M_w = 19681 - 175,2 \cdot T + 7,00 \cdot Z - 93,6 \cdot E + 0,4371 \cdot T^2 - 0,0462 \cdot Z^2 + 0,850 \cdot E^2 - 0,0011 \cdot T \cdot Z + 0,0906 \cdot T \cdot E + 0,0268 \cdot Z \cdot E$					
MI-ETZ-TPC											
Varianzanalyse						Kodierte Koeffizienten					
Quelle	DF	Kor SS	Kor MS	F-Wert	p-Wert	Term	Koef	SE Koef	t-Wert	p-Wert	VIF
Modell	12	14,0928	1,17440	18,86	0,000	Konstante	2,3584	0,0694	33,98	0,000	
Blöcke	3	0,1937	0,06458	1,04	0,391	Block 1	0,0060	0,0669	0,09	0,929	1,43
Linear	3	10,6033	3,53444	56,75	0,000	Block 2	-0,0585	0,0669	-0,87	0,389	1,43
T	1	0,4766	0,47655	7,65	0,010	Block 3	0,1106	0,0669	1,65	0,109	1,43
Z	1	0,1448	0,14475	2,32	0,138	T	0,1354	0,0489	2,77	0,010	1,00
E	1	9,9820	9,98200	160,27	0,000	Z	0,0746	0,0489	1,52	0,138	1,00
Quadratisch	3	2,3436	0,78120	12,54	0,000	E	-0,6196	0,0489	-12,66	0,000	1,00
T ²	1	0,3922	0,39218	6,30	0,018	T ²	-0,370	0,148	-2,51	0,018	3,46
Z ²	1	0,0284	0,02839	0,46	0,505	Z ²	0,100	0,148	0,68	0,505	3,46
E ²	1	0,2328	0,23282	3,74	0,063	E ²	-0,285	0,148	-1,93	0,063	3,46
2-Faktor-Wechselwirkung	3	0,6933	0,23110	3,71	0,023	TxZ	0,0958	0,0509	1,88	0,070	1,00
TxZ	1	0,2204	0,22042	3,54	0,070	TxE	0,1142	0,0509	2,24	0,033	1,00
TxE	1	0,3128	0,31282	5,02	0,033	ZxE	0,0817	0,0509	1,60	0,120	1,00
ZxE	1	0,1601	0,16007	2,57	0,120	Anpassung und Bewertung für ungewöhnliche Beobachtungen					
Fehler	29	1,8061	0,06228			Beobachtung	TPC [mmol/g]	Anpassung	Resid	Std. Resid	
Fehlende Anpassung	21	1,6915	0,08055	5,62	0,008	MI-ETZ-24	2,570	1,795	0,775	3,83	
Reiner Fehler	8	0,1146	0,01433			MI-ETZ-39	1,280	1,794	-0,514	-2,87	
Gesamt	41	15,8989				Regressionsgleichung (in nicht kodierten Einheiten)					
						$TPC = -1,99 + 0,0489 \cdot T - 0,01413 \cdot Z + 0,0276 \cdot E - 0,000148 \cdot T^2 + 0,000028 \cdot Z^2 - 0,000539 \cdot E^2 + 0,000032 \cdot T \cdot Z + 0,000099 \cdot T \cdot E + 0,000059 \cdot Z \cdot E$					

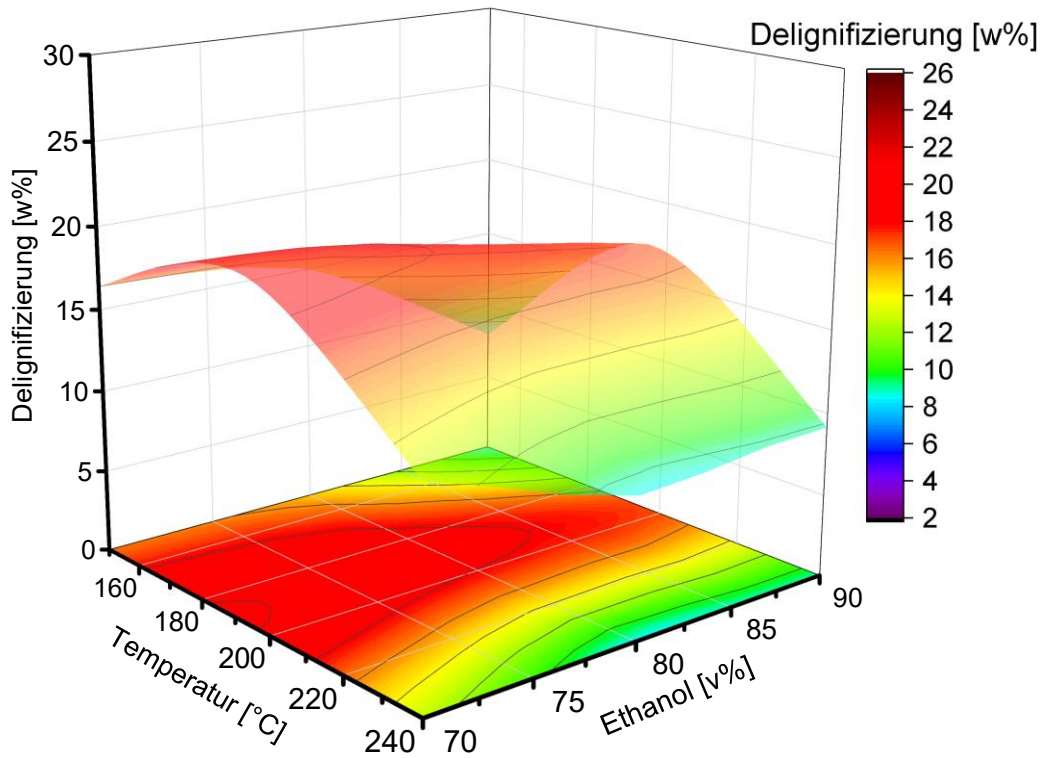


Abbildung 7.1 3D-Konturplot: Delignifizierung (TR, ExT).

Drei-dimensionale Konturplots der Delignifizierung [w%] in Abhängigkeit von Ethanolkonzentration (70 – 96 v%) und Aufschlusstemperatur (150 – 240 °C) für TR. Die Farbcodierung repräsentiert die Delignifizierungsgrad; Konturen kennzeichnen Bereiche konstanter Delignifizierung.

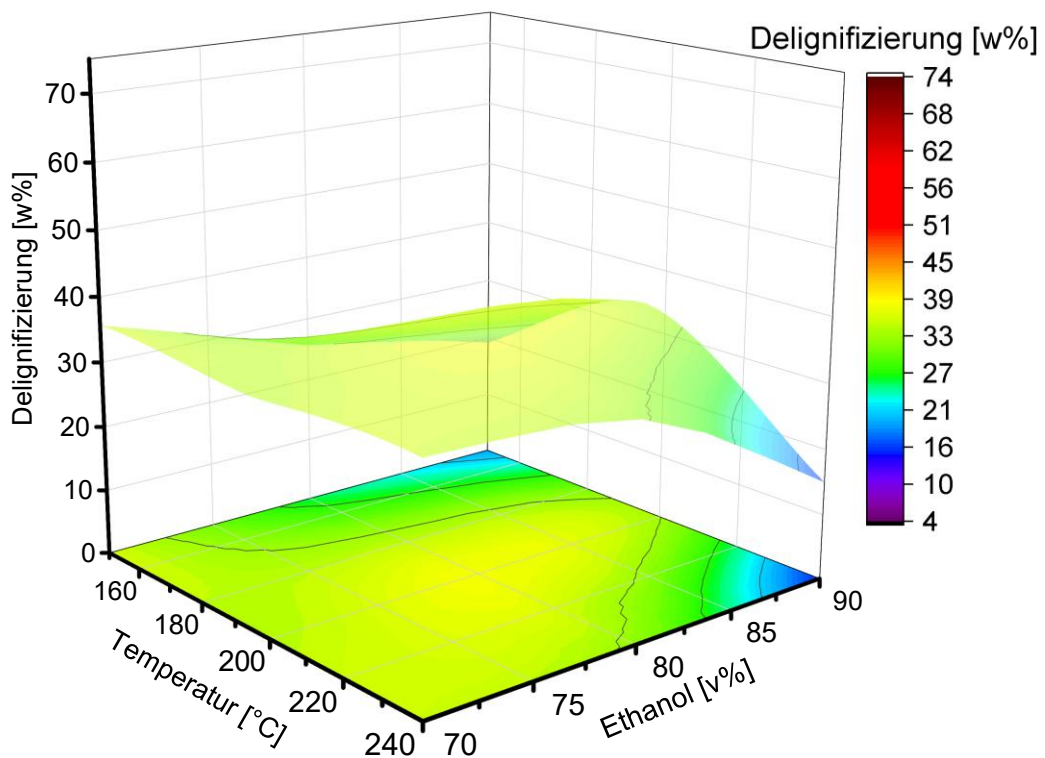


Abbildung 7.2 3D-Konturplot: Delignifizierung (MI, ExT).

Drei-dimensionale Konturplots der Delignifizierung [w%] in Abhängigkeit von Ethanolkonzentration (70 – 96 v%) und Aufschlusstemperatur (150 – 240 °C) für MI. Die Farbcodierung repräsentiert die Delignifizierungsgrad; Konturen kennzeichnen Bereiche konstanter Delignifizierung.

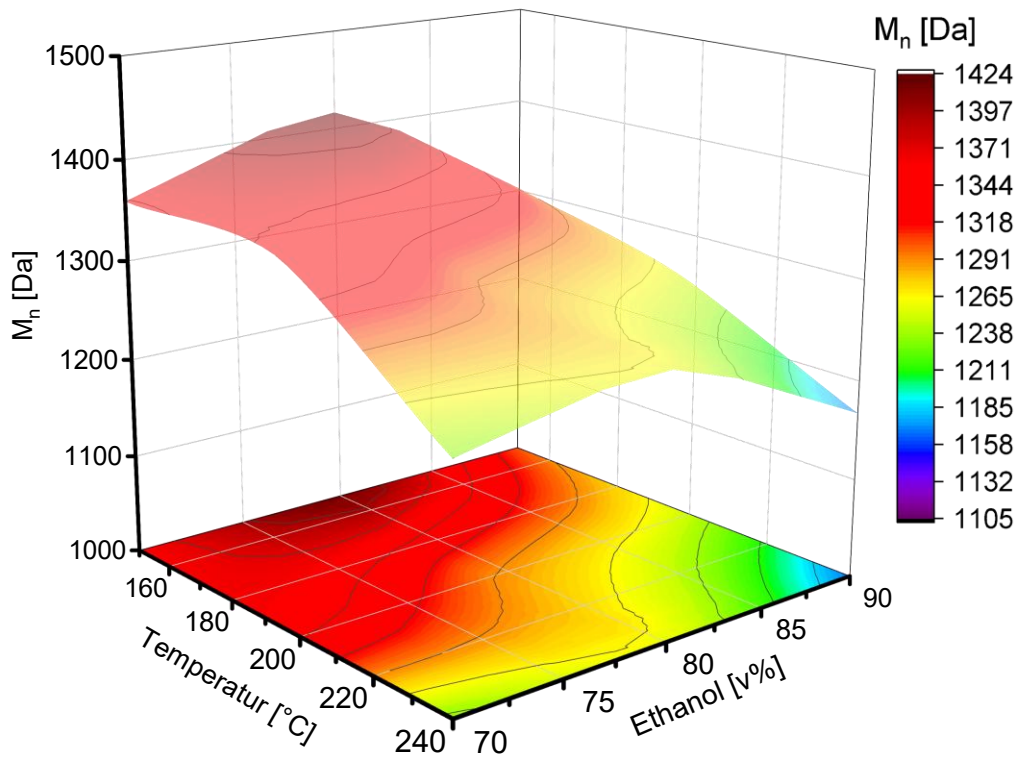


Abbildung 7.3 3D-Konturplot: Zahlenmittleres Molekulargewicht (TR, ExT)

Drei-dimensionale Konturplots des zahlenmittleren Molekulargewichts (M_n) [Da] als Funktion von Ethanolkonzentration (70 – 96 v%) und Aufschlusstemperatur (150 – 240 °C) für TR. Die Farbcodierung kennzeichnet M_n -Werte; Konturen markieren Bereiche gleicher durchschnittlicher Moleküleigenschaften.

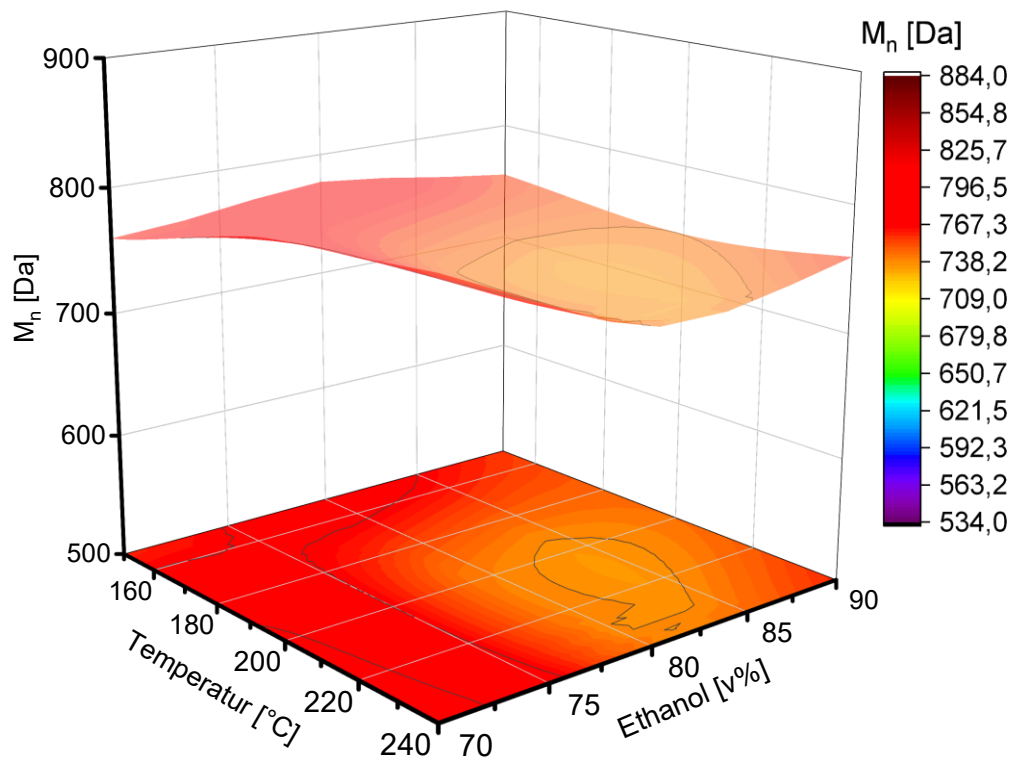


Abbildung 7.4 3D-Konturplot: Zahlenmittleres Molekulargewicht (MI, ExT)

Drei-dimensionale Konturplots des zahlenmittleren Molekulargewichts (M_n) [Da] als Funktion von Ethanolkonzentration (70 – 96 v%) und Aufschlusstemperatur (150 – 240 °C) für MI. Die Farbcodierung kennzeichnet M_n -Werte; Konturen markieren Bereiche gleicher durchschnittlicher Moleküleigenschaften.

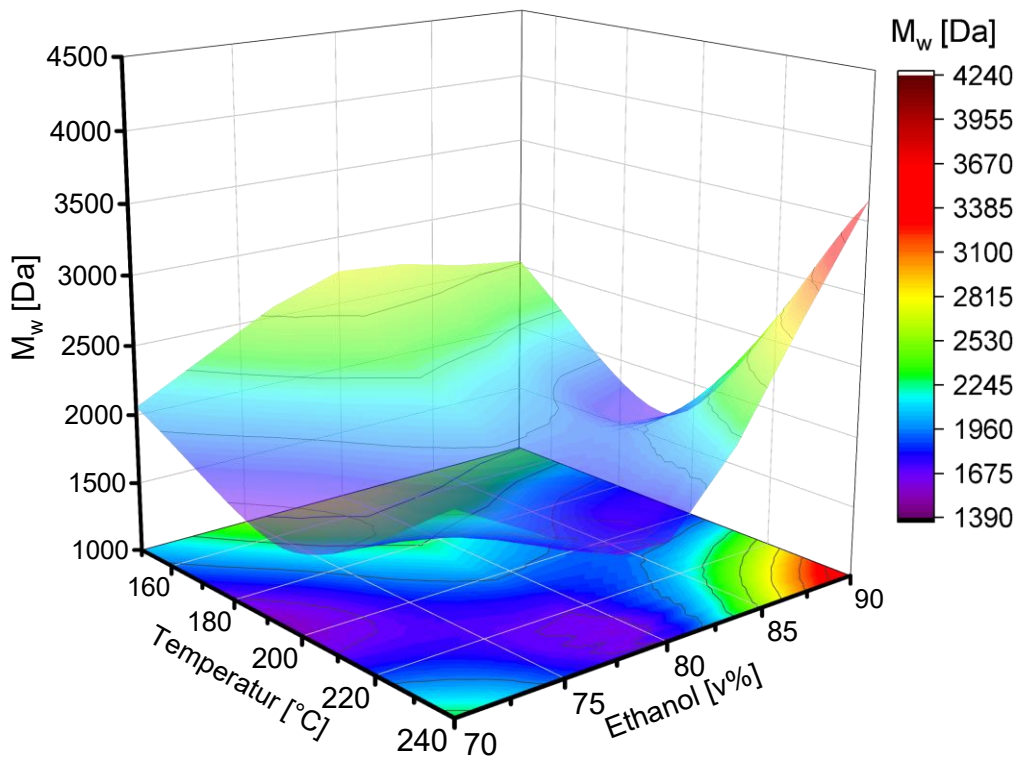


Abbildung 7.5 3D-Konturplot: Gewichtsmittleres Molekulargewicht (MI, ExT).

Drei-dimensionale Konturplots des gewichtsmittleren Molekulargewichts (M_w) [Da] als Funktion von Ethanolkonzentration (70 – 96 v%) und Aufschlusstemperatur (150 – 240 °C) für MI. Die Farbcodierung kennzeichnet M_w -Werte; Konturen markieren Bereiche gleicher durchschnittlicher Moleküleigenschaften.

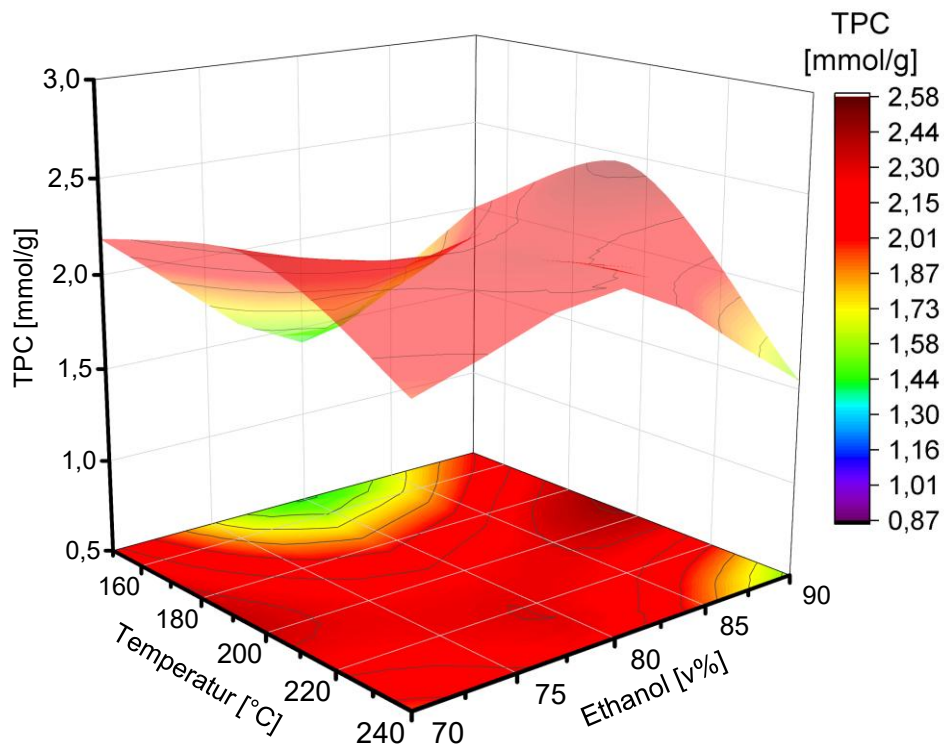


Abbildung 7.6 3D-Konturplot: Gesamtphenolgehalt (MI, ExT).

Drei-dimensionale Konturplots des Gesamtphenolgehaltes (TPC) [mmol/g] als Funktion von Ethanolkonzentration (70 – 96 v%) und Aufschlusstemperatur (150 – 240 °C) für MI. Die Farbcodierung kennzeichnet TPC-Werte; Konturen markieren Bereiche gleicher durchschnittlicher Moleküleigenschaften.

Danksagung

Diese Dissertation wäre ohne die Unterstützung vieler Menschen nicht möglich gewesen. Dafür möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die mich während dieser Zeit begleitet und unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Hans-Willi Kling für die fachliche Betreuung, die hilfreichen Diskussionen und die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen. Seine Unterstützung haben wesentlich zum Gelingen der Dissertation beigetragen.

Ebenso danke ich Prof. Dr. Margit Schulze für die sehr zielführende, herzliche und engagierte Betreuung, ihr Vertrauen sowie die vielen wertvollen und ermutigenden Gespräche, die meine wissenschaftliche Arbeit entscheidend geprägt haben.

Bei meinen Kolleginnen und Kollegen Jessica Rumpf, Markus Witzler, Marc Williams, René Burger, Xuan Tung Do, Jana Hinz, Ali Meshal, Axel Kretschmer, Luise Friedemann, Assal Moghadarian und Philipp Gillemot bedanke ich mich für die schöne Zusammenarbeit, den freundlichen Austausch und das angenehme Miteinander im allzu lustigen Arbeitsalltag.

Für die Möglichkeit der Zusammenarbeit am Wood K Plus Institut in Linz danke ich Prof. Dr. Birgit Kamm, Dr. Robert Putz, Dr. Franz Zeppetbauer, Raphaela Süß und Doris Oberreither. Die fachliche Unterstützung und die wertvollen Einblicke in ihre Forschungsarbeit waren eine große Bereicherung.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich von Herzen für ihre Begleitung und ihre Zuversicht in allen Phasen dieser Arbeit. Ihre Ermutigung, ihr Interesse und die vielen kleinen Aufmunterungen haben mich immer wieder neu motiviert.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit eigenständig verfasst und mich dabei ausschließlich der angegebenen Hilfsmittel und Quellen bedient habe.

Datum, Ort

Jonas Bergrath