

Andrea Stockl, Hans Oechsner und Thomas Jungbluth

Online-Messung von Fettsäuren in Biogas-Fermentern mit Nah-Infrarot-Reflexions-Spektroskopie (NIRS)

Eine vielversprechende Möglichkeit, den biologischen Prozess im Biogasfermenter zu überwachen, bietet der Einsatz von Messsystemen, die auf den Prinzipien der Nah-Infrarot-Reflexions-Spektroskopie (NIRS) basieren. Eine umfassende Kalibration auf die substratspezifischen Inhaltsstoffe im Fermenter steht jedoch noch aus und ist Ziel der im Folgenden beschriebenen Studie. Zwei Labor-Biogasfermentern wurden flüchtige Fettsäuren appliziert und deren Anstieg im Substrat spektral und laboranalytisch erfasst. Eine Erhöhung der Spektrenaufnahmezeit sollte ein größeres Probenvolumen vor dem Messkopf simulieren und das Kalibrationsmodell verbessern. Mit weniger Ausreißern steigerte sich die Robustheit des Modells zugunsten einer präziseren Schätzung unbekannter Proben.

Schlüsselwörter

NIRS, Biogas, flüchtige Fettsäuren, multivariate Datenanalyse, support vector regression

time was increased to simulate a higher sample volume in front of the sensor and thus improve the calibration model. With a lower number of outliers the robustness of the model increased permitting more precise estimation of unknown samples.

Keywords

NIRS, biogas, volatile fatty acids, multivariate data analysis, support vector regression

Abstract

Stockl, Andrea; Oechsner, Hans and Jungbluth, Thomas

Online measurement of fatty acids in biogas plants with Near Infrared Reflexion Spectroscopy (NIRS)

Landtechnik 65 (2010), no. 4, pp. 264-267, 4 figures, 5 references

A promising possibility for monitoring the biological process in biogas fermenters is offered by applying measurement systems based on the principles of Near Infrared Reflection Spectroscopy (NIRS). Still missing in this respect is a comprehensive calibration of substrate-specific contents within the fermenter and achieving this is the aim of the project described. Volatile fatty acids were introduced into two laboratory-scale biogas fermenters. Their increase in the substrate was measured spectrally and via gas chromatography. The spectra data collection

■ Damit Biogasanlagen möglichst effizient arbeiten, sind sie oft mit Sicherheitssystemen versehen, z.B. Leckageüberwachung, Kondensatabscheider, Unterdruckwächter und vieles mehr. Des Weiteren ist es unabdingbar, einen stabilen biologischen Prozess zu gewährleisten, bei dem die vier Prozessstufen der Biogasbildung ungehindert parallel zueinander ablaufen, um das Potenzial der Methanproduktion bestmöglich ausschöpfen zu können. Aber die Möglichkeiten zur kontinuierlichen Überwachung dieser biologischen Prozesse im Fermenter sind im Vergleich zu den erstgenannten Systemen bisher begrenzt. Hier lautet die grundsätzliche Frage: Woran erkennt man, ob der Prozess im Fermenter unauffällig bis optimal abläuft? Hierfür entnimmt man meist eine Substratprobe aus dem Fermenter und lässt diese im Labor nasschemisch auf den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren und die Pufferkapazität (FOS/TAC) hin untersuchen. Bis zum Eintreffen des Ergebnisses kann sich die Situation jedoch schon längst wieder geändert haben und Prozessstörungen haben eventuell die Methanproduktion im Fermenter zum Erliegen gebracht.

Eine vielversprechende Möglichkeit, den biologischen Prozess online und ohne Zeitverlust zu überwachen, bietet der Einsatz eines Messsystems, das auf den Prinzipien der Nah-Infrarot-Reflexions-Spektroskopie basiert. Das Online-Monitoring in Biogasanlagen mittels Nah-Infrarot-Reflexions-

Spektroskopie wurde bereits mehrfach beschrieben [1; 2; 3]. Im Rahmen der Zukunftsoffensive IV des Landes Baden-Württemberg wurde die Bioenergieforschungsplattform (Ministerium für Ländlichen Raum, Ernährung und Verbraucherschutz) gegründet. Im Cluster „Unterer Lindenhof“ wird in Kooperation der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie der Universität Hohenheim mit der Universität Stuttgart (ISWA, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft) ein Regelungs- und Steuerungssystem zur Online-Überwachung von NawaRo-Biogasanlagen konzipiert. Ziel des Gesamtprojektes ist es, mithilfe der Nah-Infrarot-Reflexions-Spektroskopie die Prozessstabilität im Fermenter zu überwachen und den Prozess zu steuern, sowie im Fall von Prozessschwankungen regelnd einzugreifen.

Prinzip der Nah-Infrarot-Reflexions-Spektroskopie (NIRS)

NIRS ist eine schnelle und zerstörungsfreie Methode, um substratspezifische Eigenschaften von Proben zu ermitteln. Dazu macht man sich die physikalisch-optischen Merkmale des Substrates zu Nutze. Lichtwellen treffen auf chemische Verbindungen im Gärsubstrat. Das Maß an Absorption, respektive an Reflexion der Lichtwellen lässt mittelbare Rückschlüsse auf die Konzentrationen an Fettsäuren und deren Zusammensetzung zu. Ebenso können Inhaltsstoffe in Silagen und deren TS-Gehalte mittels NIRS ermittelt werden. Über eine Lampe wird Licht durch ein kleines Saphirfenster auf die Probe gestrahlt. Das vom Substrat reflektierte Licht gelangt über den Sensor und den Lichtwellenleiter in den NIR-Detektor (**Abbildung 1**). Im Detektor wird die Intensität des reflektierten Lichtes im nah-infraroten Wellenlängenbereich (760–1700 nm) in einem Diodenzeilenarray gemessen und als Spektrum ausgegeben. Diese Spektren werden in einer Datenbank gespeichert.

Das NIRS-Mess- und Auswertungsprinzip ist in **Abbildung 2** veranschaulicht. Für die NIRS-Kalibrierung werden die vom Messkopf aufgenommenen Spektren und die Analysen der zeitgleich genommenen Proben benötigt. Diese Proben werden



TENIRS-Messkopf vor dem Einbau in eine Substratleitung. Foto: Andrea Stockl
 Fig. 1: TENIRS sensor, ready for mounting in a measuring pipe

im Labor auf die zu kalibrierenden Parameter (alle flüchtigen Fettsäuren – Essigsäure, Propionsäure, Valeriansäure, Buttersäure und Capronsäure sowie FOS/TAC und TS-/oTS-Gehalt) untersucht. Erst die Kombination der Referenzdaten und der dazugehörigen Spektren ergibt über eine statistische Auswertung (Multivariate Datenanalyse) das NIRS-Schätzmodell, z. B. mit „support vector regression“ (SVR). Eine Kalibration muss laufend mit neuen Daten erweitert und verbessert werden, um zuverlässige Schätzungen unbekannter Proben zu gewährleisten. Je mehr Parameter geschätzt werden sollen, umso größer ist die benötigte Datenmenge.

Material und Methoden

Zur Bestimmung des Substratzustandes in Biogasanlagen werden zunächst Online-Messungen mit NIRS an zwei horizontalen, semi-kontinuierlich betriebenen 400-Liter-Versuchsbiogassermentern im Labor durchgeführt. Beide Fermenter sind mit einem NIR-Spektrometer der Firma TENIRS, Kiel ausgestattet. Pro Fermenter ist jeweils ein Sensor frontal über eine 2"-Muffe in direktem Kontakt zum Fermentersubstrat eingeschraubt. Direkt neben dem Sensor befindet sich ein Kugelhahn zur Probenentnahme. Die technisch/biologischen Parameter der Versuchsbiogassermenter sind im Folgenden dargelegt. Ein Fermenter wird bei 52 °C im thermophilen Temperaturbereich betrieben, der zweite zum Vergleich bei 41 °C im mesophilen Temperaturbereich. Beide Fermenter werden einmal täglich mit gleichen Substratmengen an Maissilage, Gülle und Wasser gefüttert. Die hydraulische Verweilzeit beträgt jeweils 35 Tage, bei einer Raumbelastung von 3 kg oTS/(m³ • Tag).

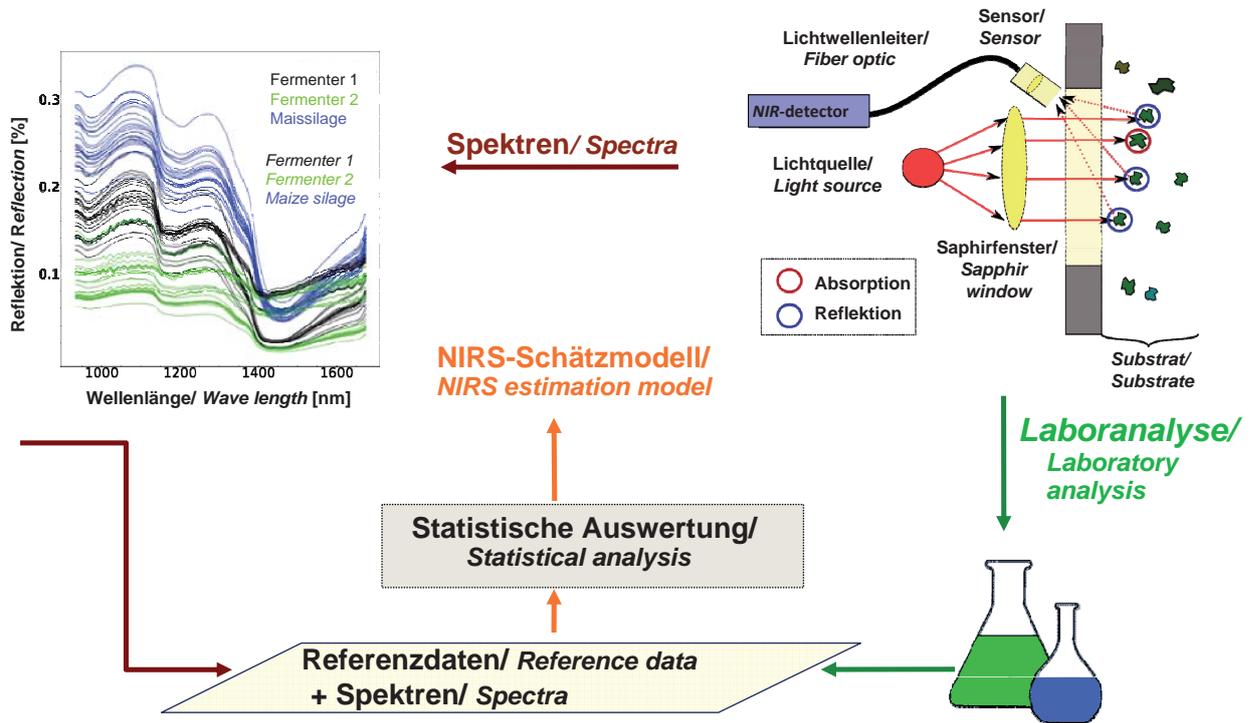
Versuchsablauf

Zur Kalibration des NIRS-Messsystems auf Säuren im Fermentersubstrat wurde den Fermentern in mehreren Versuchen Essigsäure, Propionsäure sowie beide Säuren in Kombination und Acetat zugegeben, um Ausgangswerte verschiedener Konzentrationsniveaus von 1 bis 10 g/kg Säure zu erzielen. Der Abbau der Säure wurde über mehrere Tage durch stündliche bis dreistündliche Probenentnahme mit zeitgleicher Aufzeichnung der Spektren dokumentiert. Die entnommenen Proben wurden im Labor auf den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren sowie den FOS/TAC-Wert hin untersucht. Die Datenauswertung erfolgte mit „support vector regression“ (SVR) mit radialer Kernelfunktion [4].

Ergebnisse und Diskussion

Der Übersichtlichkeit halber werden im Folgenden nur die Ergebnisse des thermophilen Fermenters exemplarisch dargestellt. Referenzierte Nullwerte des Labors wurden möglicherweise aufgrund überlagernder Substrateffekte mit dem NIRS-Messsystem falsch geschätzt. Deshalb sind die meisten Proben, die im Labor unter einer Konzentration von 0,5 g/kg Essigsäure liegen, im Kalibrationsmodell bereits als Ausreißer definiert (Proben links der grünen Linie in **Abbildung 3**). Trotz allem verbleiben zu viele nicht verwertbare Proben als

Abb. 2

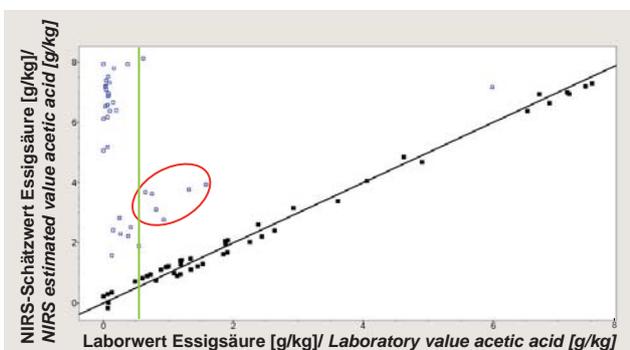


NIRS-Kalibrierung: Entwicklung eines NIRS-Schätzmodells über eine statistische Auswertung mit den Referenzdaten und den dazugehörigen Spektren; TENIRS, 2009 [5], verändert durch A. Stockl
 Fig. 2: NIRS calibration: development of a NIRS estimation model with statistical analysis with reference data and corresponding spectra; TENIRS, 2009 [5], modified by A. Stockl

Ausreißer, um ein gutes Modell zu bekommen (in **Abbildung 3** rot markiert). Ausreißer können verschiedenste Ursachen haben: Fehler in der Probenahme und in der Probenweiterbehandlung oder Störungen in der Spektrenanalyse. Die Anzahl der Ausreißer in einem Kalibrationsmodell sollte allerdings so gering wie möglich sein. Die hohe Zahl an Ausreißern der vorliegenden Kalibration könnte an dem zu geringen vorbeiströmenden Probenvolumen während der Messung vor dem Sa-

phirfenster des Sensors liegen. Um dies zu überprüfen, wurde ein weiteres Kalibrationsmodell für den gleichen Versuch aus den vorhandenen Daten entwickelt, wobei der spektrale Datensatz jeder einzelnen Probe von 2 min (Aufzeichnung von 600 Spektren) auf 12 min (Aufzeichnung von 3600 Spektren) erhöht wurde. Dadurch konnte ein größeres Probenvolumen vor dem Messkopf simuliert werden. Die Kalibration verbesserte sich sichtlich, indem mit weniger Ausreißern ein besser

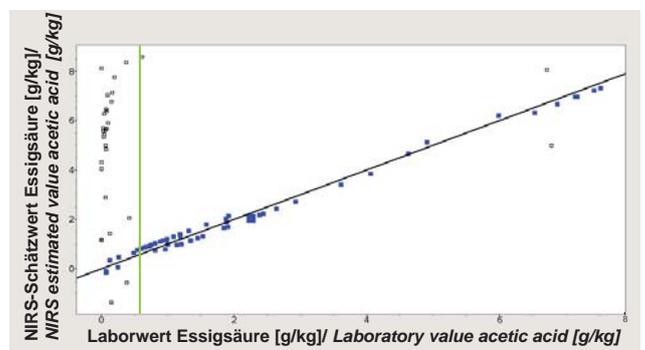
Abb. 3



84 samples; ■ 36 outlier; RMSEP 0,48; RMSEC 0,21; Range/ SEP 15,77

NIRS-Kalibrationsmodell im thermophilen Fermenter für Essigsäure (Auswertung von 600 Spektren für einen Messpunkt über eine Dauer von je zwei Minuten)
 Fig. 3: NIRS calibration model for acetic acid in the thermophilic digester (analysis of 600 spectra for one measuring point each over a period of two minutes)

Abb. 4



84 samples; ■ 30 outlier; RMSEP 0,56; RMSEC 0,20; Range/ SEP 13,18

Verbessertes NIRS-Kalibrationsmodell im thermophilen Fermenter für Essigsäure (Auswertung von 3600 Spektren für einen Messpunkt über eine Dauer von je zwölf Minuten)
 Fig. 4: Improved NIRS calibration model for acetic acid in the thermophilic digester (analysis of 3600 spectra for one measuring point each over a period of twelve minutes)

geeignetes Modell erstellt werden konnte (**Abbildung 4**). Zwar blieb die Ungenauigkeit im Bereich von 0-0,5 g/kg, jedoch erhöhte sich durch die Eliminierung der markierten Ausreißer die Robustheit des Modells.

Schlussfolgerungen

Die Nah-Infrarot-Reflexions-Spektroskopie scheint gut geeignet, um die Gehalte an flüchtigen Fettsäuren zwischen 0,5 und 8 g/kg im Biogasfermenter vorherzusagen. Jedoch ist es unbedingt notwendig, die Kalibrationsmodelle zu verbessern und weiter zu entwickeln. Die vorliegenden Kalibrationen zeigen deutlich, dass die Robustheit des Modells durch die Anzahl der verwendeten Spektren je Messpunkt erhöht werden kann. Dies weist darauf hin, dass das während einer Messung vorbeiströmende Substratvolumen vor dem Sensor einen entscheidenden Einfluss auf die Genauigkeit der Kalibration hat. Möglicherweise kann sich auch die Position des Sensors diesbezüglich auswirken. Daher sind weitere Versuche geplant, um die beste Position des Sensors zu ermitteln und die Fließgeschwindigkeit des Substrates zu variieren, um das bestmögliche Kalibrationsergebnis zu erzielen. Nur mit einer robusten Kalibration können Proben mit unbekannter Konzentration an flüchtigen Fettsäuren über ein weites Konzentrationsspektrum genau bestimmt werden.

Literatur

- [1] Holm-Nielsen, J.; Andree, H.; Lindorfer, H.; Esbensen, K. H. (2007): Transflexive embedded near infrared monitoring for key process intermediates in anaerobic digestion/biogas production. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 15 (2), pp. 123-135
- [2] Jacobi, H. F.; Andree, H.; Thiessen, E.; Hartung, E. (2008): Near-infrared-spectroscopy-online-monitoring of the biogas process. *Agricultural and Biosystems Engineering for a Sustainable World. International Conference on Agricultural Engineering*, Hersonissos, Crete, Greece, 23-25 June, 2008, OP-410
- [3] Jacobi, H. F.; Moschner, C. R.; Hartung, E. (2009): Use of near infrared spectroscopy in monitoring of volatile fatty acids in anaerobic digestion. *Water Science and Technology* 60 (2), pp. 339-346
- [4] Gunn, S. R. (1998): Support Vector Machines for Classification and Regression. www.svms.org/tutorials/Gunn1998.pdf, Zugriff am 16.06.2010
- [5] Andree, H. (2009): Online-Prozessanalyse mit NIRS. Vortrag gehalten auf der VDI Energietechnik Fachtagung Biogas am 24. und 25. Juni 2009, Stuttgart

Autoren

Dipl.-Ing. agr. Andrea Stockl ist Doktorandin an der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie Baden-Württemberg der Universität Hohenheim (Leiter: **Dr. Hans Oechsner**), Garbenstrasse 9, 70599 Stuttgart, E-Mail: andrea.stockl@uni-hohenheim.de

Prof. Dr. Thomas Jungbluth ist Leiter des Fachgebietes Verfahrenstechnik der Tierhaltungssysteme des Instituts für Agrartechnik der Universität Hohenheim und betreut die Promotion.

Förderung

Die vorliegende Untersuchung wurde gefördert durch das Ministerium für Ländlichen Raum, Ernährung und Verbraucherschutz mit Mitteln der Landesstiftung Baden-Württemberg im Rahmen der Bioenergieforschungsplattform Baden-Württemberg.