



UNIVERSITÄT  
HOHENHEIM



UNIVERSITÄT  
HOHENHEIM

# FRÜHZEITIGES ERKENNEN VON PROZESSÜBERLASTUNGEN MIT HILFE EINER HOCHAUFLÖSENDEN GASQUALITÄTSANALYSE

01.02.2024 - Leoni Neubauer  
Biogasinfortage 2024, Ulm



# INHALT

I. Motivation

II. Projektidee

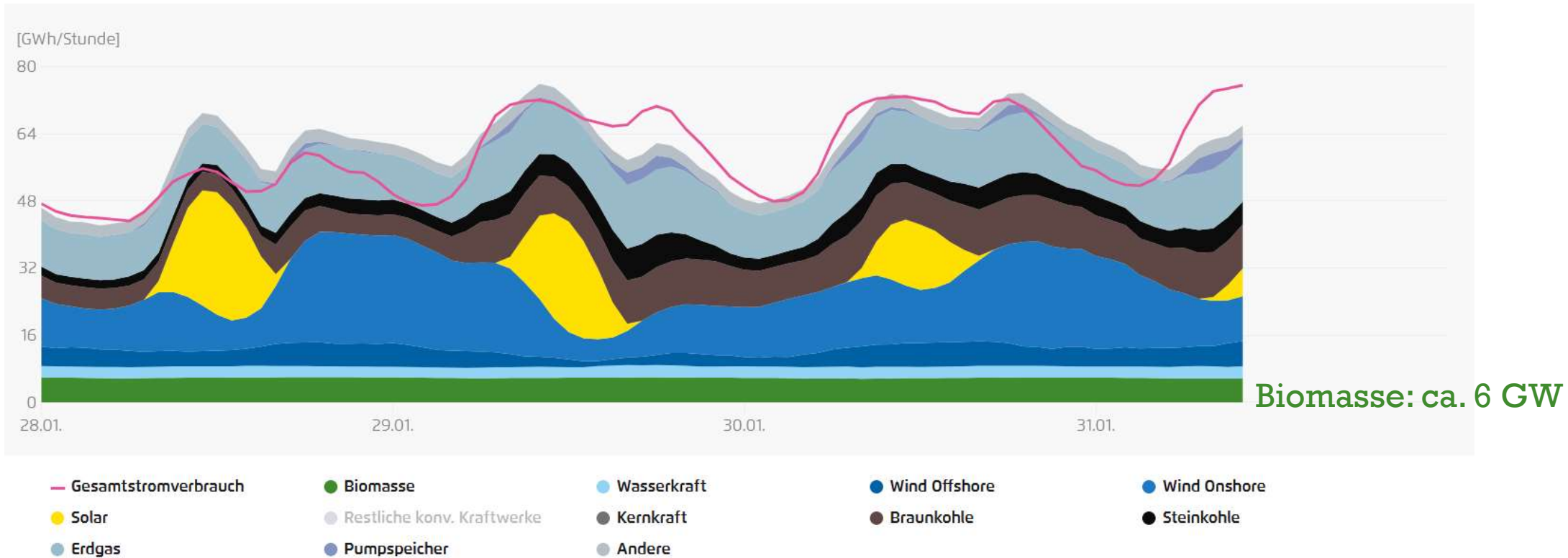
III. Aktuelle Ergebnisse

I. Laborexperiment

II. Praxisversuch

IV. Ausblic

# MOTIVATION



Agora Energiewende, Stand: 31.01.2024, 14:26

- Energie aus Solar und Wind schwankend
- schwankender Energiebedarf

# MOTIVATION



- Gasspeicher
- angepasste Fütterungspläne

Modellierung der Gasbildungskinetik

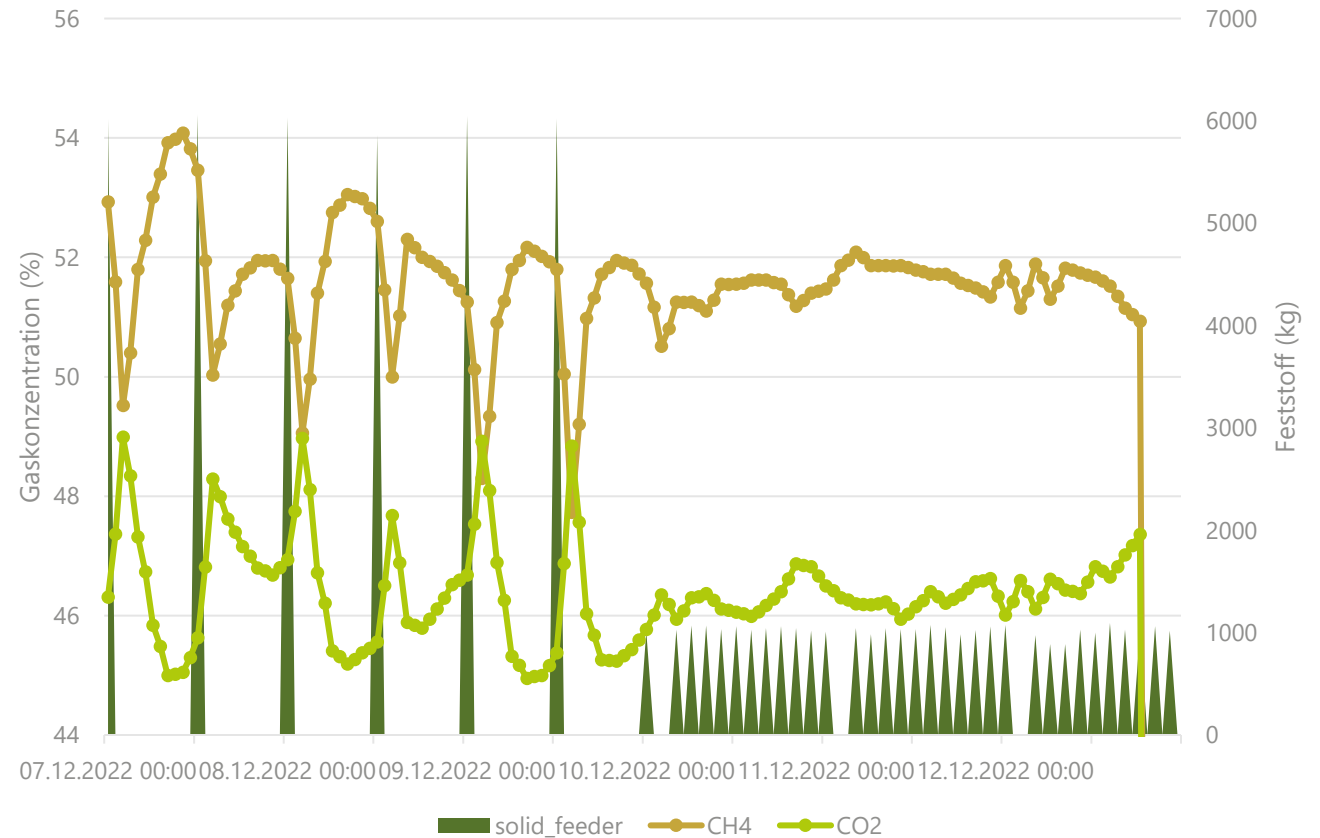
- Stoßfütterungen
- lastflexibler Betrieb
- schwankende Prozessgesundheit

# MOTIVATION

Gibt es messbare Parameter in der Gasphase die Prozessstörung (frühzeitig) ankündigen?



1. Entwicklung Gassensoren
2. Inkludieren der Prozessgesundheit in Modelle zur Berechnung der Fütterungspläne

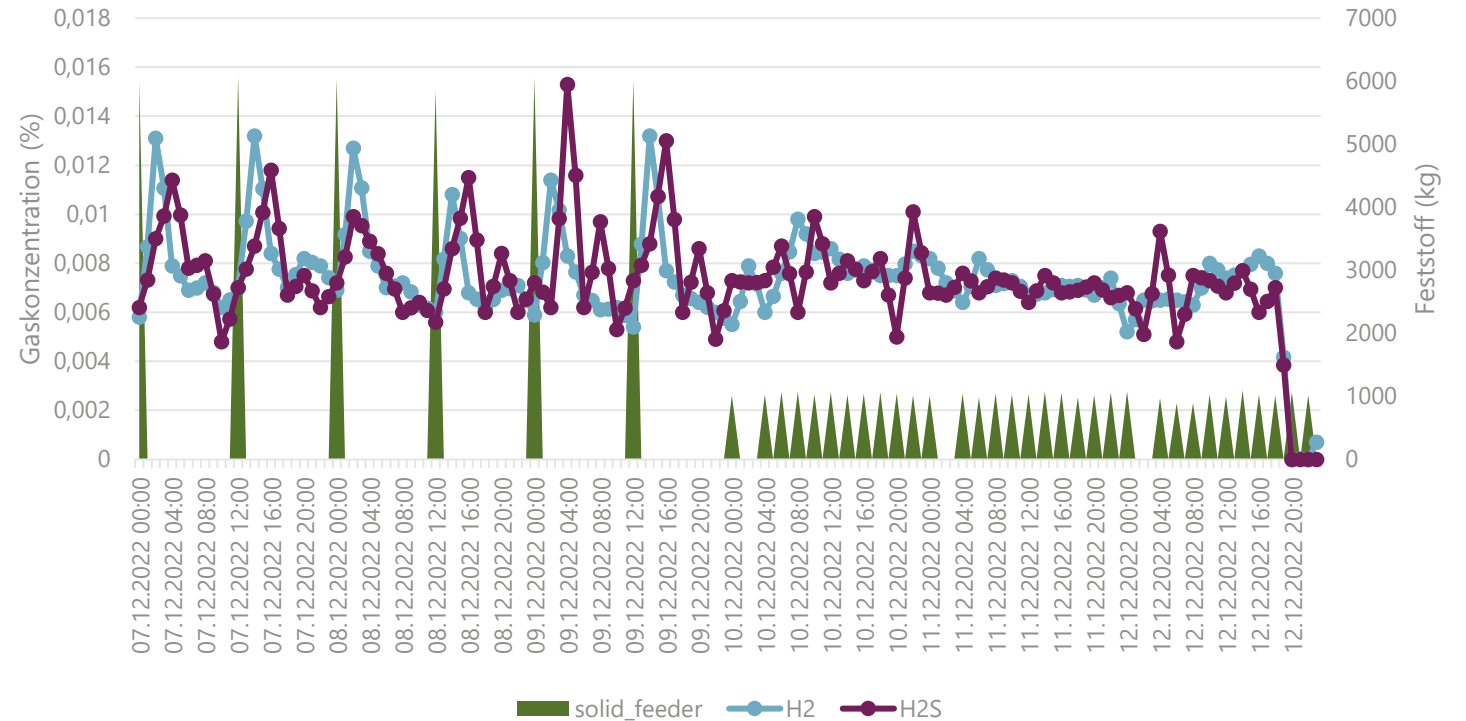


# MOTIVATION

Gibt es messbare Parameter in der Gasphase die Prozessstörung (frühzeitig) ankündigen?



1. Entwicklung Gassensoren
2. Inkludieren der Prozessgesundheit in Modelle zur Berechnung der Fütterungspläne



**PROJEKTIDEE**

A stylized line drawing of a person's profile, facing right. The drawing is composed of several overlapping, slightly offset lines in shades of gray, creating a sense of movement or multiple perspectives. A solid dark blue rectangular area is overlaid on the left side of the image, partially covering the person's face and hair. Inside this blue area, the text 'PROJEKTIDEE' is written in a bold, white, sans-serif font. The background is plain white.

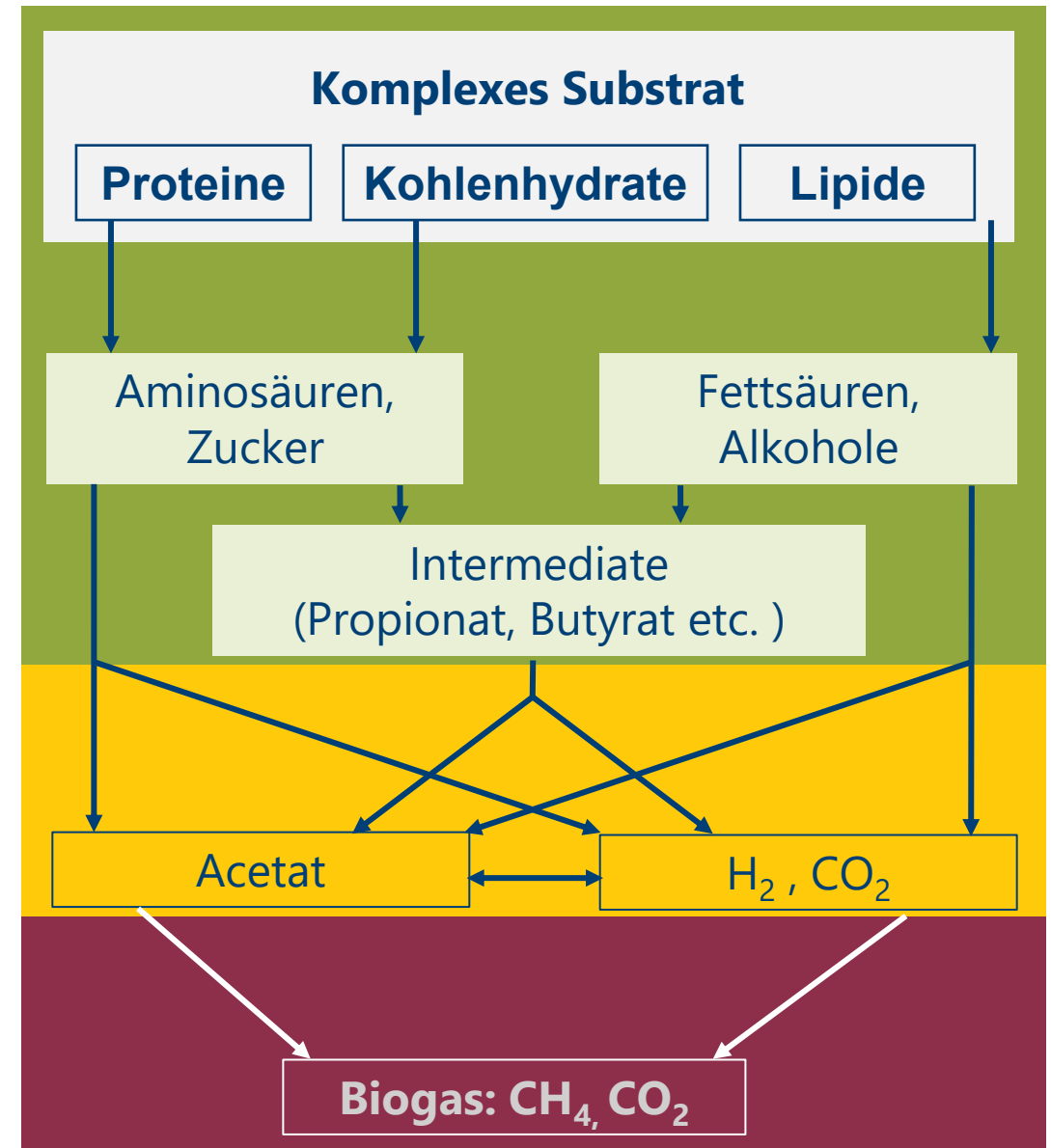


# BIOGASPROZESS

**Biogasprozess:** mikrobieller Abbau von organischer Substanz aus nachwachsenden Rohstoffen, Gülle, Festmist und Bioabfällen.

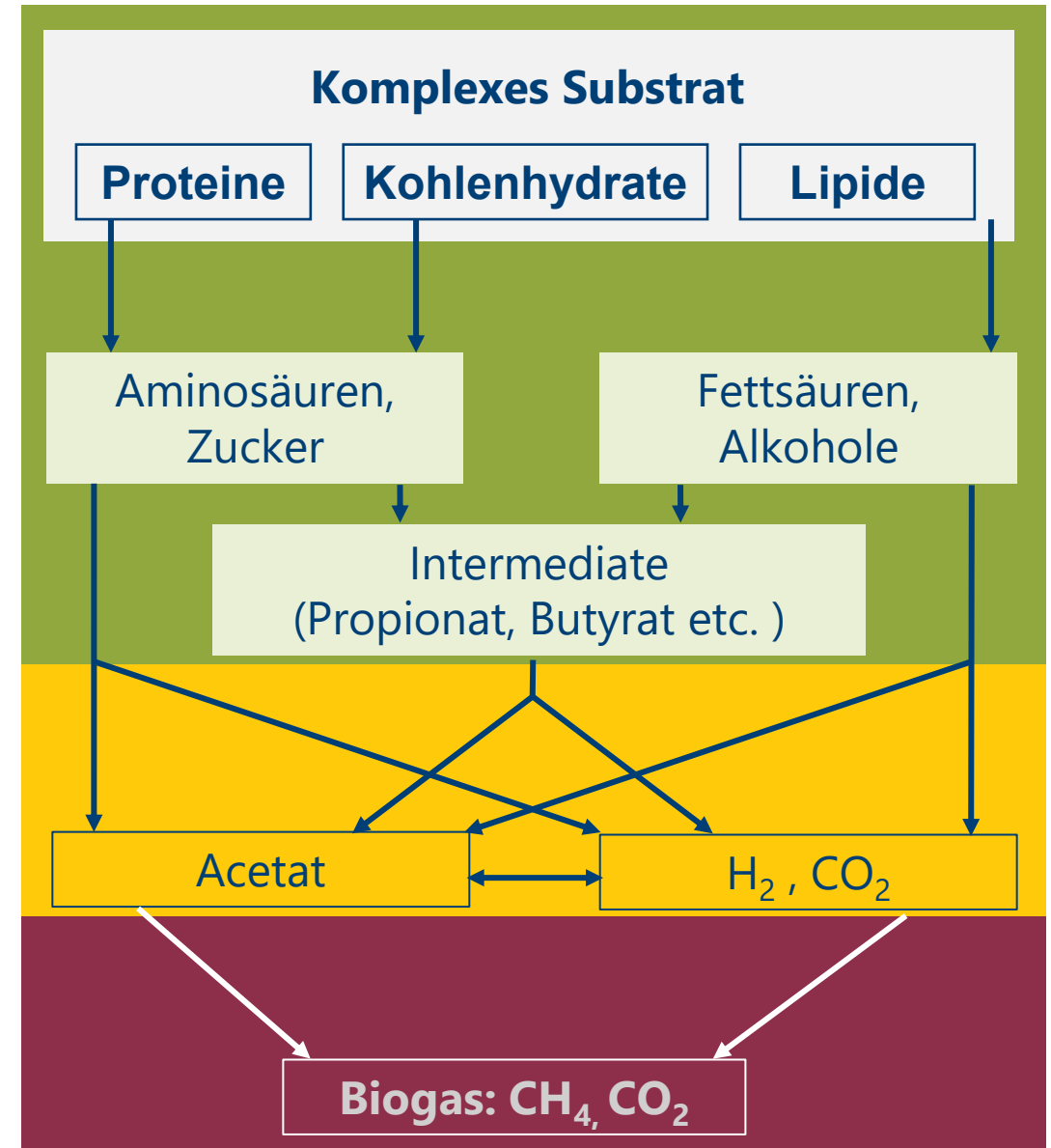
**Ziel:** Produktion von Methan, das als Primärenergieträger in Motoren verbrannt werden kann, um dabei Strom- und Wärme zu erzeugen.

Der Prozess unter anaeroben Bedingungen ab (Vergärung)

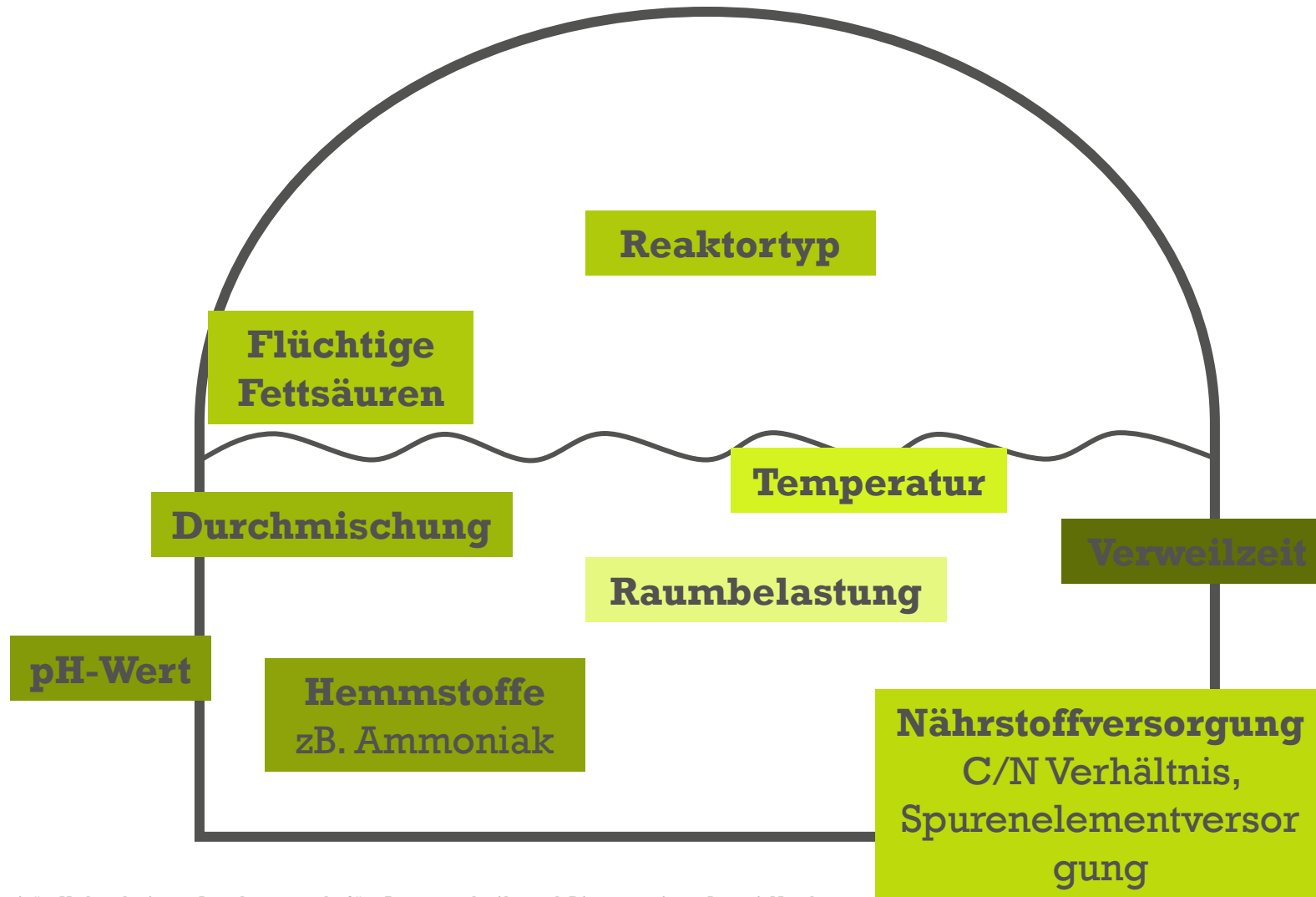


# BIOGASPROZESS

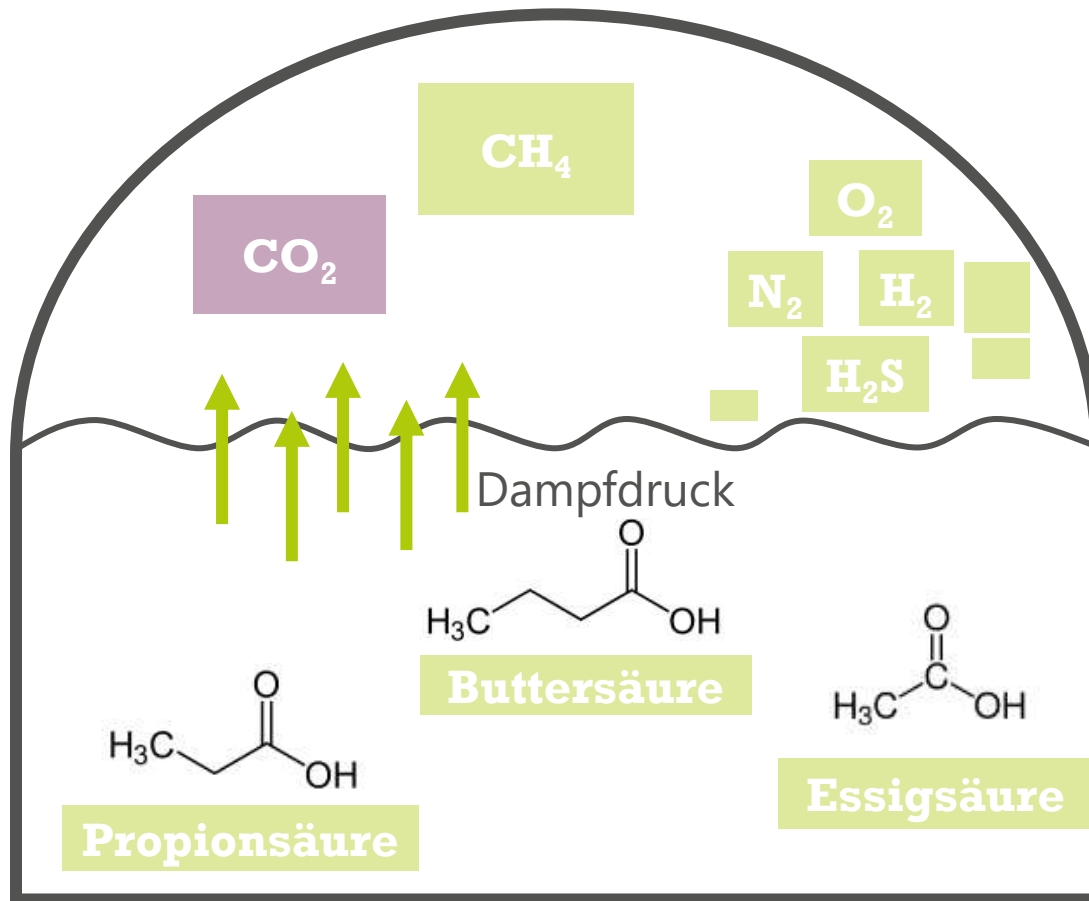
Gaskomponente	Konzentrationsbereich
CH <sub>4</sub>	bis 99%
CO <sub>2</sub>	bis 50%
H <sub>2</sub>	10 ppm bis 50%
H <sub>2</sub> O	7-10%
N <sub>2</sub>	>1%
O <sub>2</sub>	>1%
NH <sub>3</sub>	0-30 ppm
<b>Gesamt-org. Säuren</b>	<b>2,83 mg/m<sup>3</sup></b>
Essigsäure	
Propionsäure	
Buttersäure	
<b>Gesamt-Alkohole</b>	<b>146.59 mg/m<sup>3</sup></b>
Methanol	
Ethanol	
1,2 Propandiol	
1-Propanethiol	
Benzene	0,7 - 1,3 mg/m <sup>3</sup>
Toluene	0,2 - 0,7 mg/m <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> S	10 - 2000ppm



# EINFLUSSFAKTOREN BIOGASPROZESS



# PROJEKTIDEE



Auch beispielsweise Fettsäuren sollten, mit geeigneter Gasmesstechnik, in der Gasphase detektierbar sein

**Prozessstörungen frühzeitig in der Gasphase erkennbar machen**  
→ **Neuartige hochauflösende Gasanalyse**

# PROJEKTIDEE

## I<sup>2</sup>-Sens

Entwicklung innovativer und intelligenter Sensorsysteme zur Gewährleistung der biologischen Prozessstabilität beim lastflexiblen Betrieb von Biogasanlagen



### Entwicklung neuer Messtechnik

Photoakustische NDIR Spektroskopie

Raman Spektrometer



### Modelle zur Vorhersage Prozessgesundheit

Mathematische Modelle

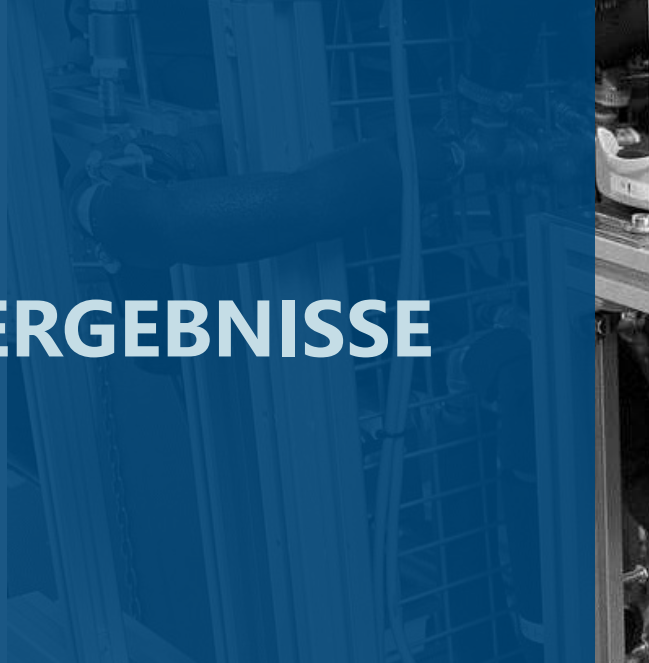
Frühwarnsystem

Fütterung → Prozessgesundheit

Integration in bestehende Modelle zur Prädiktion Biogasproduktion



# AKTUELLE ERGEBNISSE



# EXPERIMENT ÜBERFÜTTERUNG

Gezielte Überfütterung von  
Laborreaktoren (Festbett)

2 Stoßfütterungen pro Tag (3h)

Gasanalyse: Gaschromatographie  
(40min)

**Ziel:** Frühindikatoren für  
Prozessstörungen in der Gasphase  
identifizieren

6 Reaktoren

Starke Prozessstörung in Reaktor 4



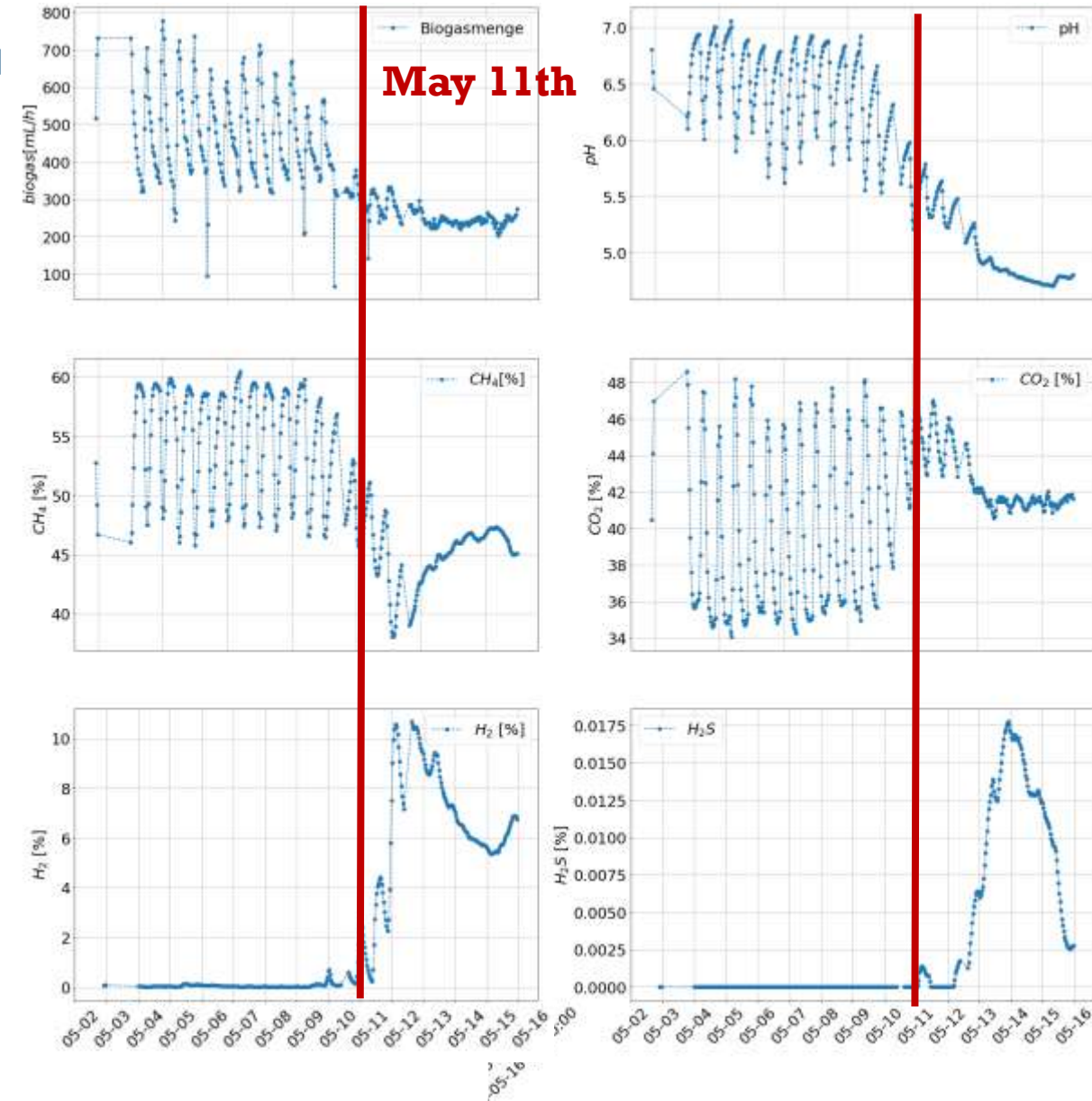
# EXPERIMENT ÜBERFÜTTERUNG

Gezielte Überfütterung von Laborreaktoren

**Ziel:** Frühindikatoren für Prozessstörungen in der Gasphase identifizieren

6 Reaktoren

Starke Prozessstörung in Reaktor 4

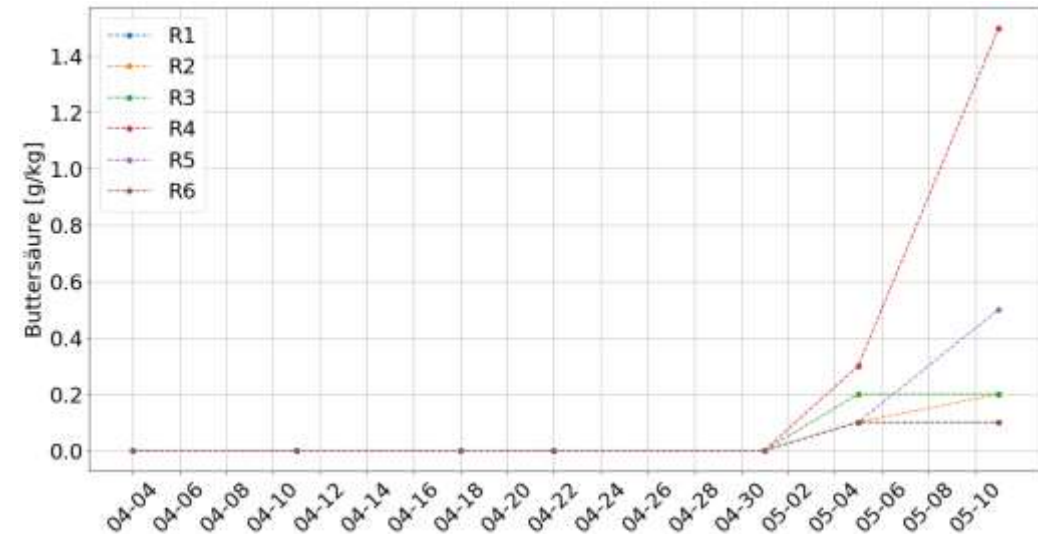
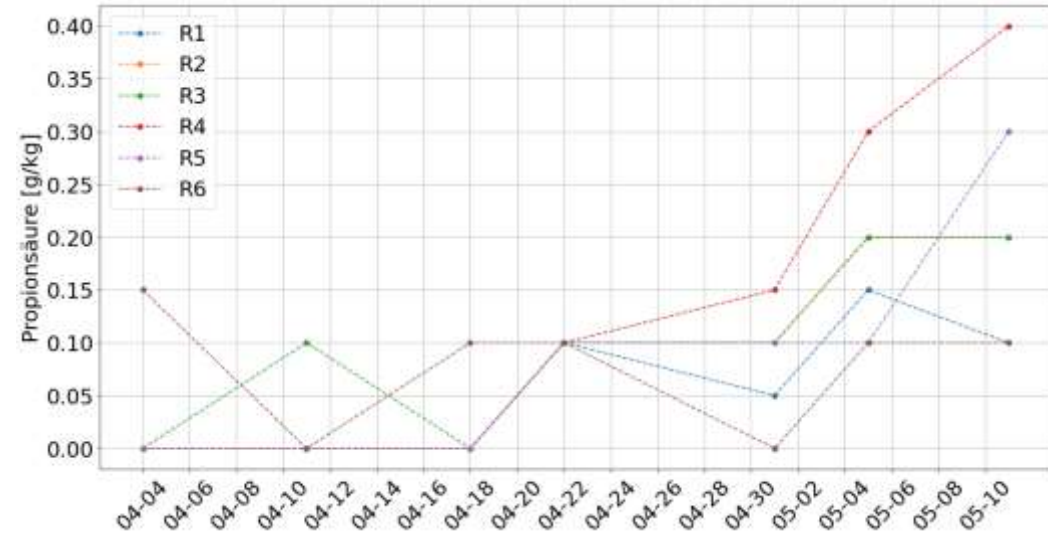
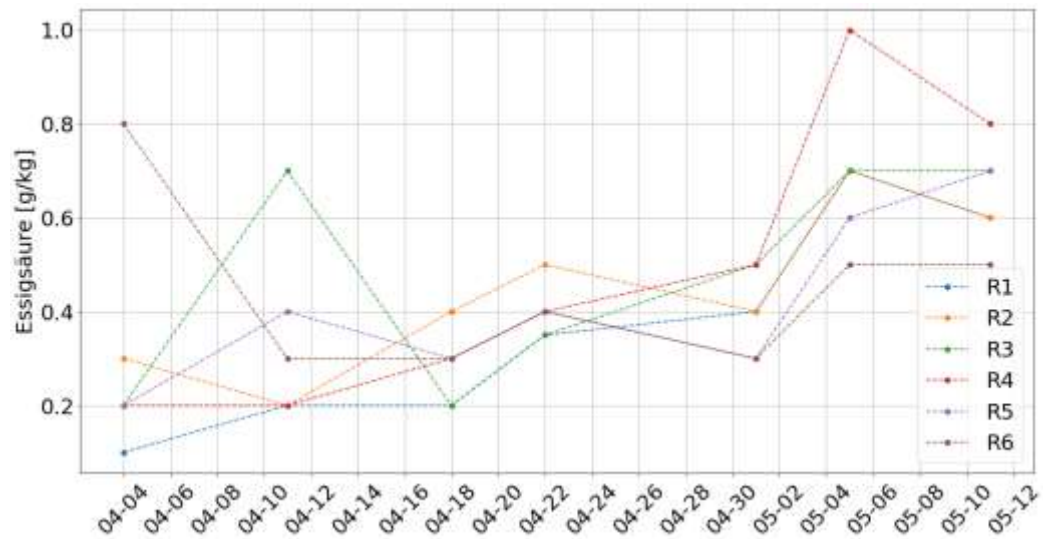




# EXPERIMENT ÜBERFÜTTERUNG

Säuren (Messprinzip: HPLC)

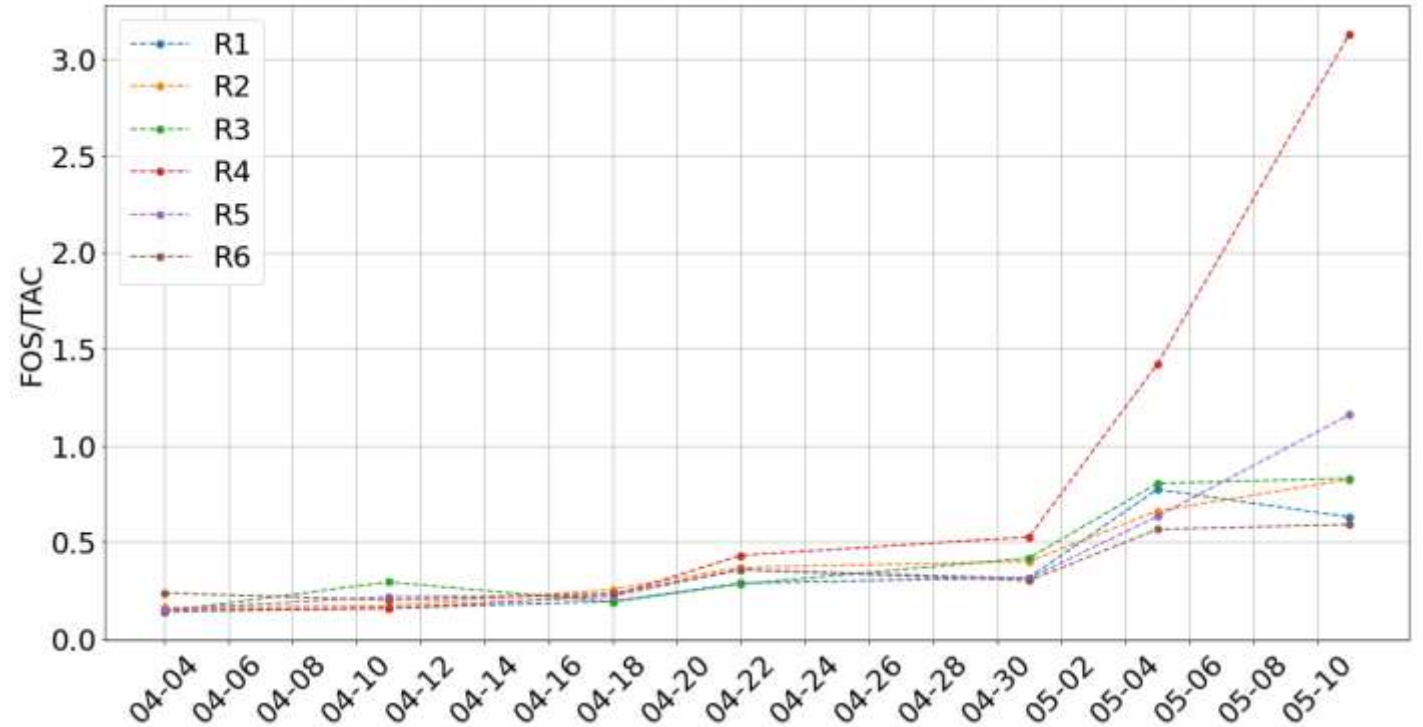
→ früh erhöht



# EXPERIMENT ÜBERFÜTTERUNG

## FOS/TAC

- Erhöht ab Ende April
- In allen Reaktoren erhöht



Probleme in Reaktor 4 ab Ende April. In Gasvolumen & pH erst ca. 10 Tage später

→ Könnte das früher erkannt werden?

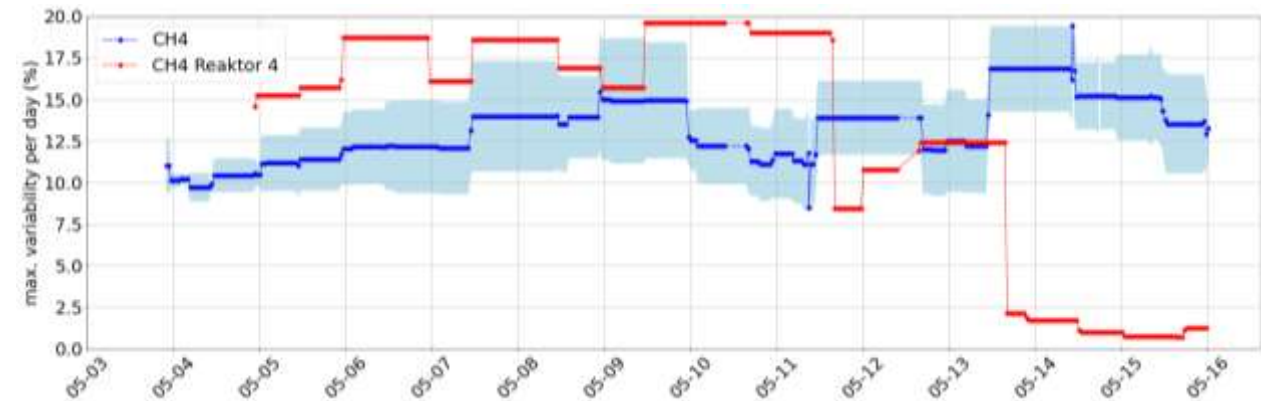
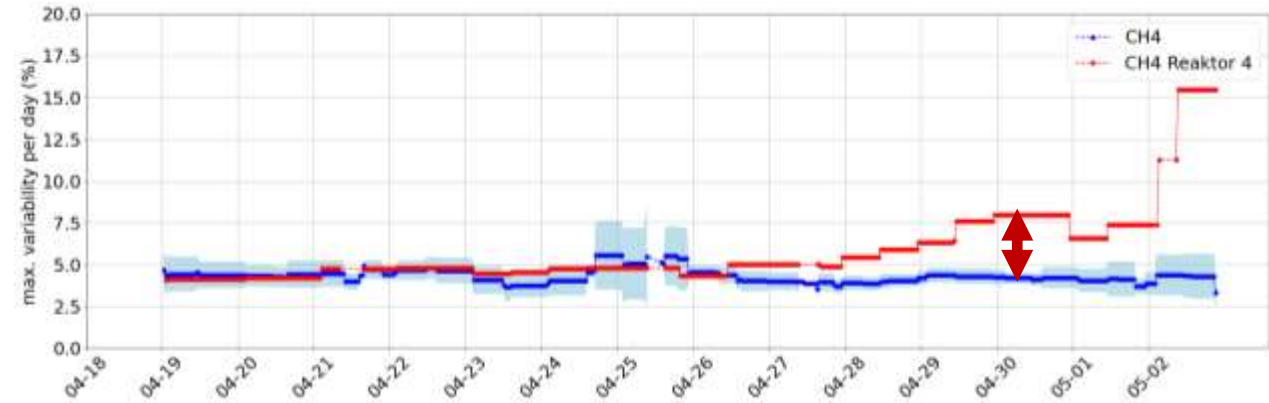
# EXPERIMENT ÜBERFÜTTERUNG

6 Reaktoren

Prozessstörung in Reaktor 4

$$\dot{\varphi}_i = \left( \frac{|\varphi_i - \varphi_{i-2}|}{\varphi_i} \right)_{max_{24h}} \cdot 100\%$$

Gasqualitäts-  
variabilität



Variabilität im frühzeitig CH<sub>4</sub> erhöht

# EXPERIMENT ÜBERFÜTTERUNG

Ändert sich die Antwort in der Gasphase auf eine Fütterung wenn eine Prozessstörung vorliegt?

**Annahme:** im gesunden Prozess verläuft die Antwort auf eine Fütterung immer gleich

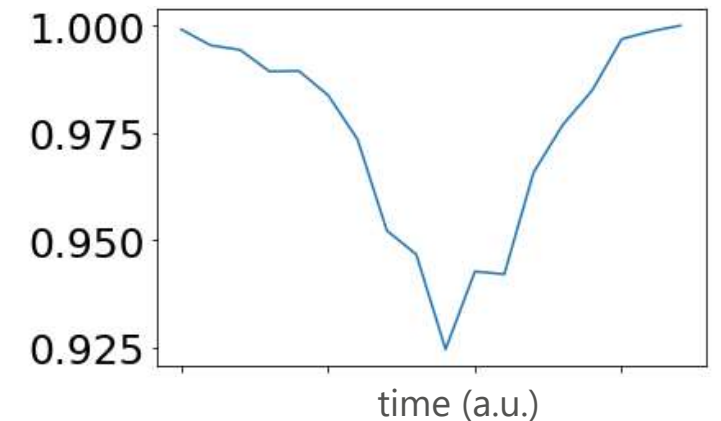
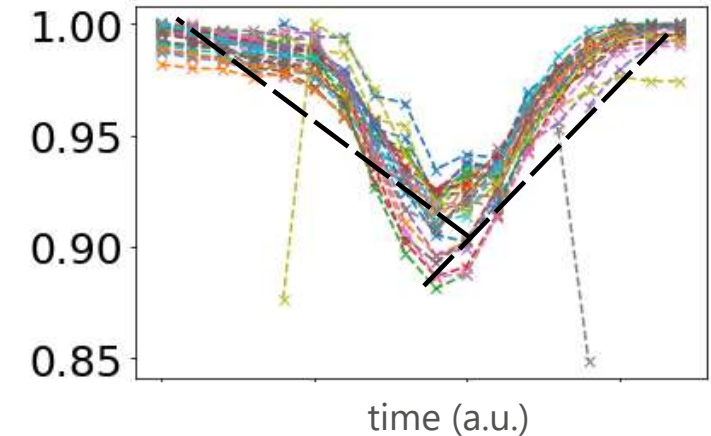


Definition Referenzantwort: normalisierter Durchschnitt der ersten 3 Tage des Experiments jedes Reaktors



Vergleich mit den folgenden Antwortpeaks

RMSE, **Korrelation**, linearer Fit des Anstiegs und Abfalls der Gaskomponenten



Phase 1, Reaktor 4,  
normalisierte Peaks  $\text{CH}_4$

# EXPERIMENT ÜBERFÜTTERUNG

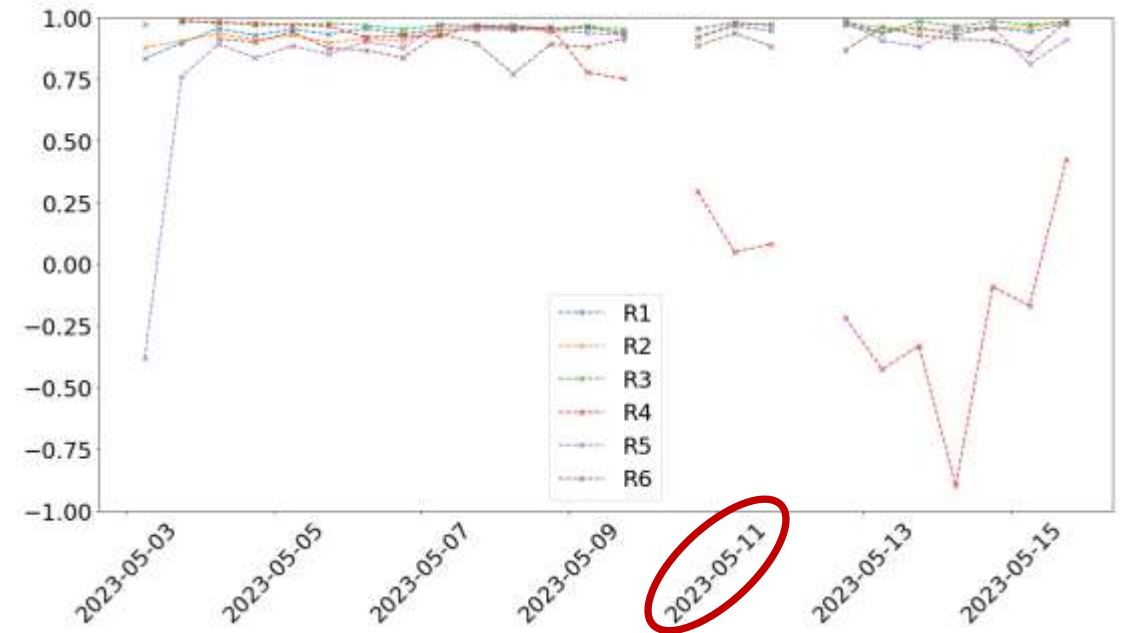
$$r = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(N - 1)s_x s_y}$$

x: reference signal  
y: feeding response  
 $s_x, s_y$  : variances

Analyse der Korrelation der Reaktion des  
Reaktors auf Stoßfütterungen

**Annahme:** im gesunden Prozess verläuft die  
Antwort auf eine Fütterung immer gleich

CH<sub>4</sub> Konzentration



# EXPERIMENT ÜBERFÜTTERUNG

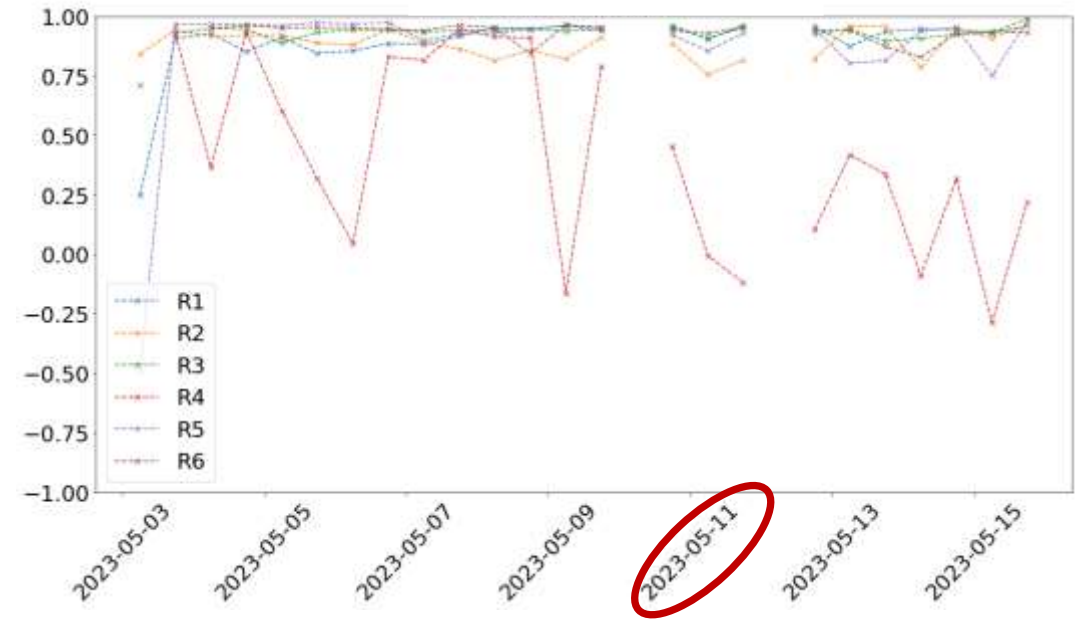
$$r = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(N - 1)s_x s_y}$$

x: reference signal  
y: feeding response  
 $s_x, s_y$  : variances

Analyse der Korrelation der Reaktion des  
Reaktors auf Stoßfütterungen

**Annahme:** im gesunden Prozess verläuft die  
Antwort auf eine Fütterung immer gleich

H<sub>2</sub> Konzentration



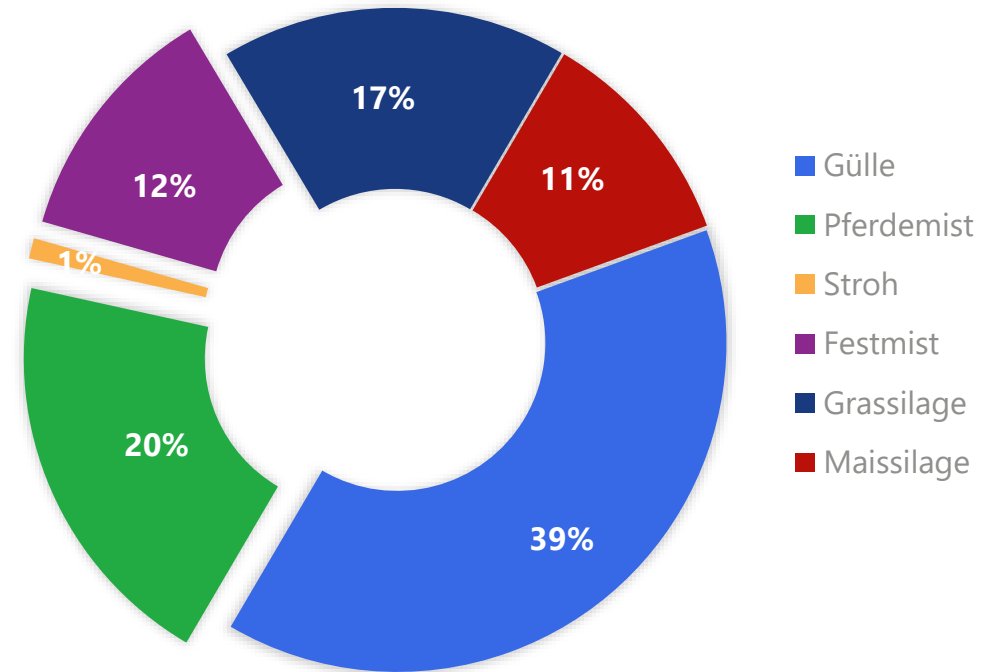
# PRAXISEXPERIMENT

- Unterer Lindenhof, Eningen unter der Achalm
- Phase 1: Mai – Oktober 2023  
„kontinuierliche“ Fütterung
- Phase 2: Oktober – November 2023  
1 Fütterungsintervall pro Tag

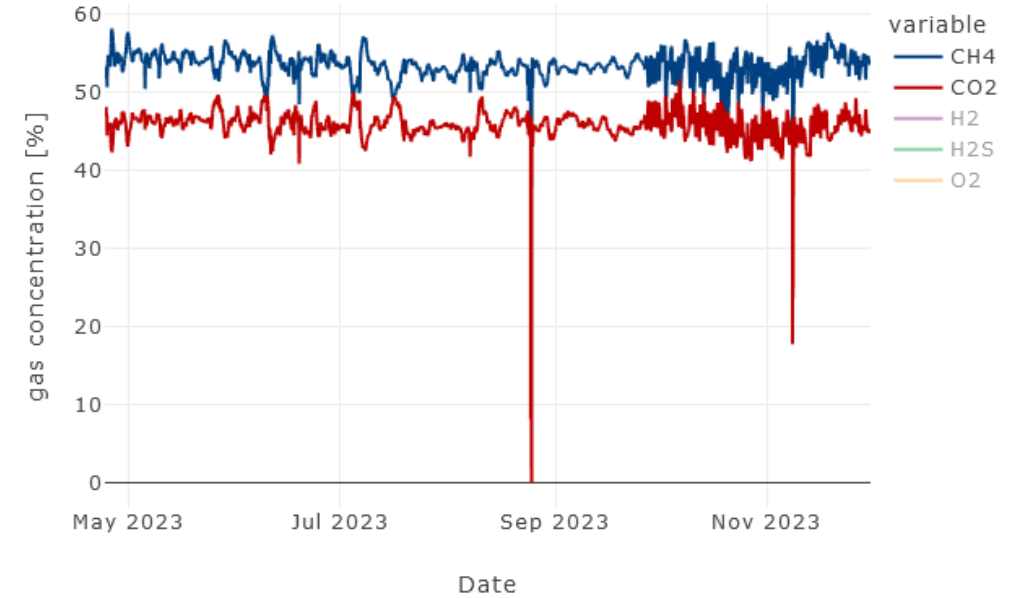
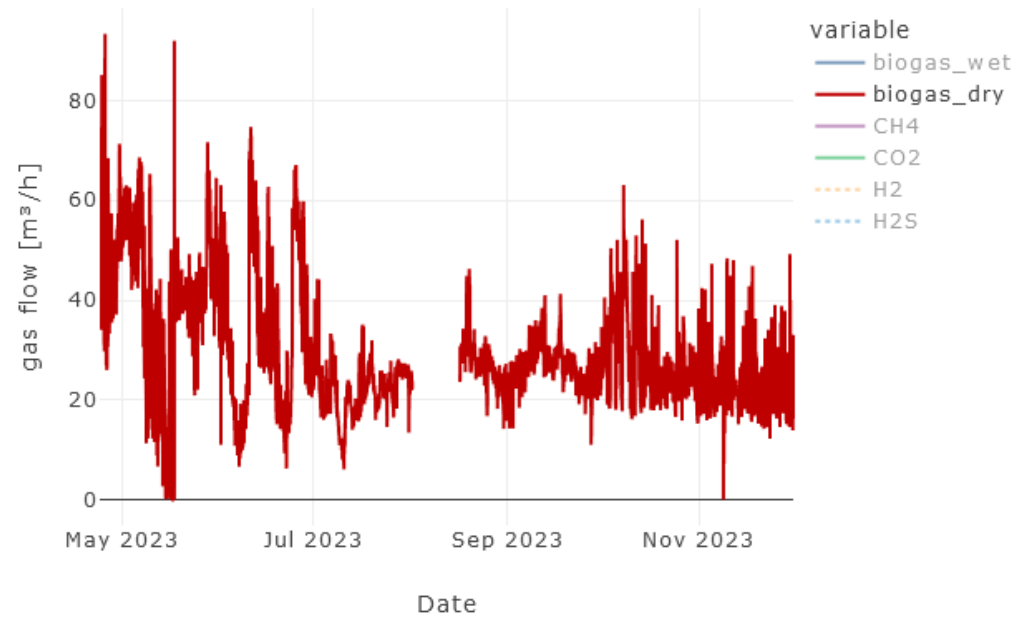
Tägliche Fütterungsmenge:

4000 kg flüssig + 7680 (4800) kg fest

SUBSTRATMISCHUNG



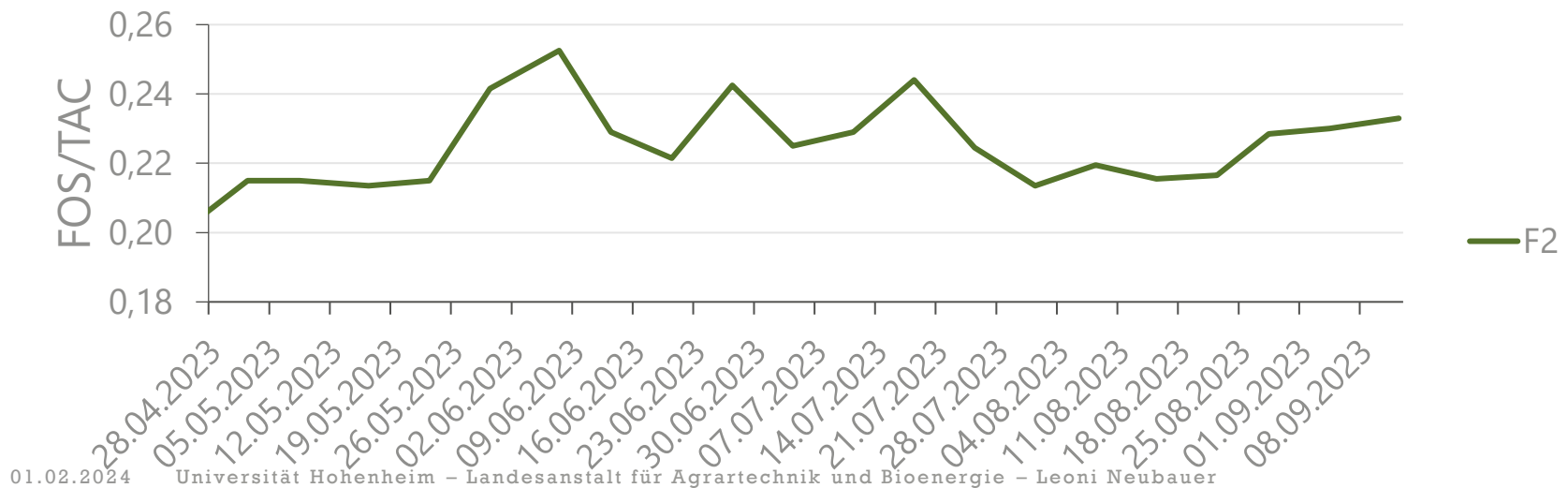
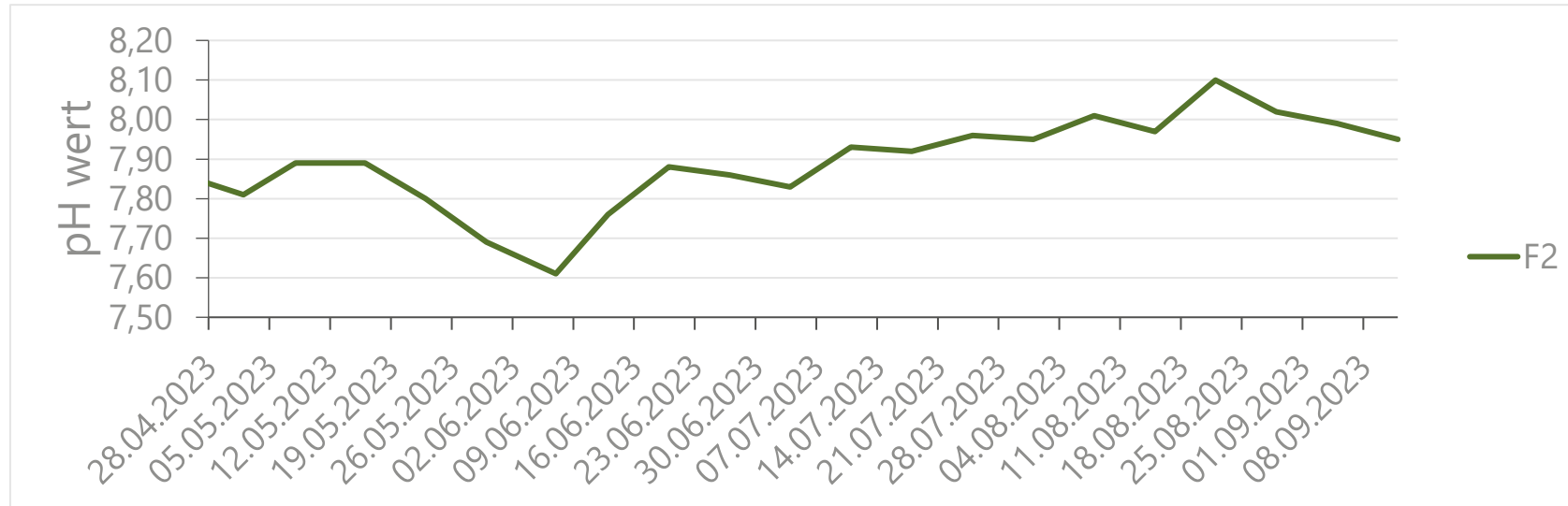
# PRAXISEXPERIMENT



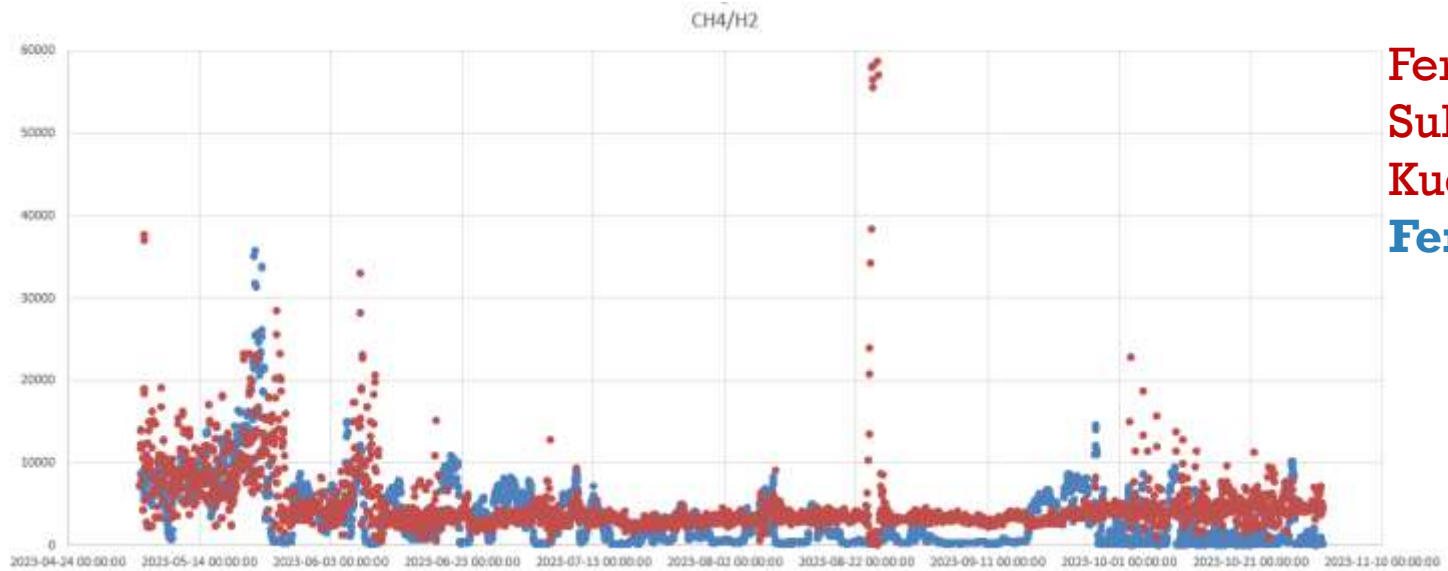
	Methan gemessen	Methan theoretisch (Fütterungsmenge* KTBL Werte)	Differenz	
	m <sup>3</sup>	m <sup>3</sup>	m <sup>3</sup>	%
<b>Fermenter 2</b>	<b>2.155</b>	<b>2.701</b>	<b>-546</b>	<b>-25,3</b>



# PRAXISEXPERIMENT



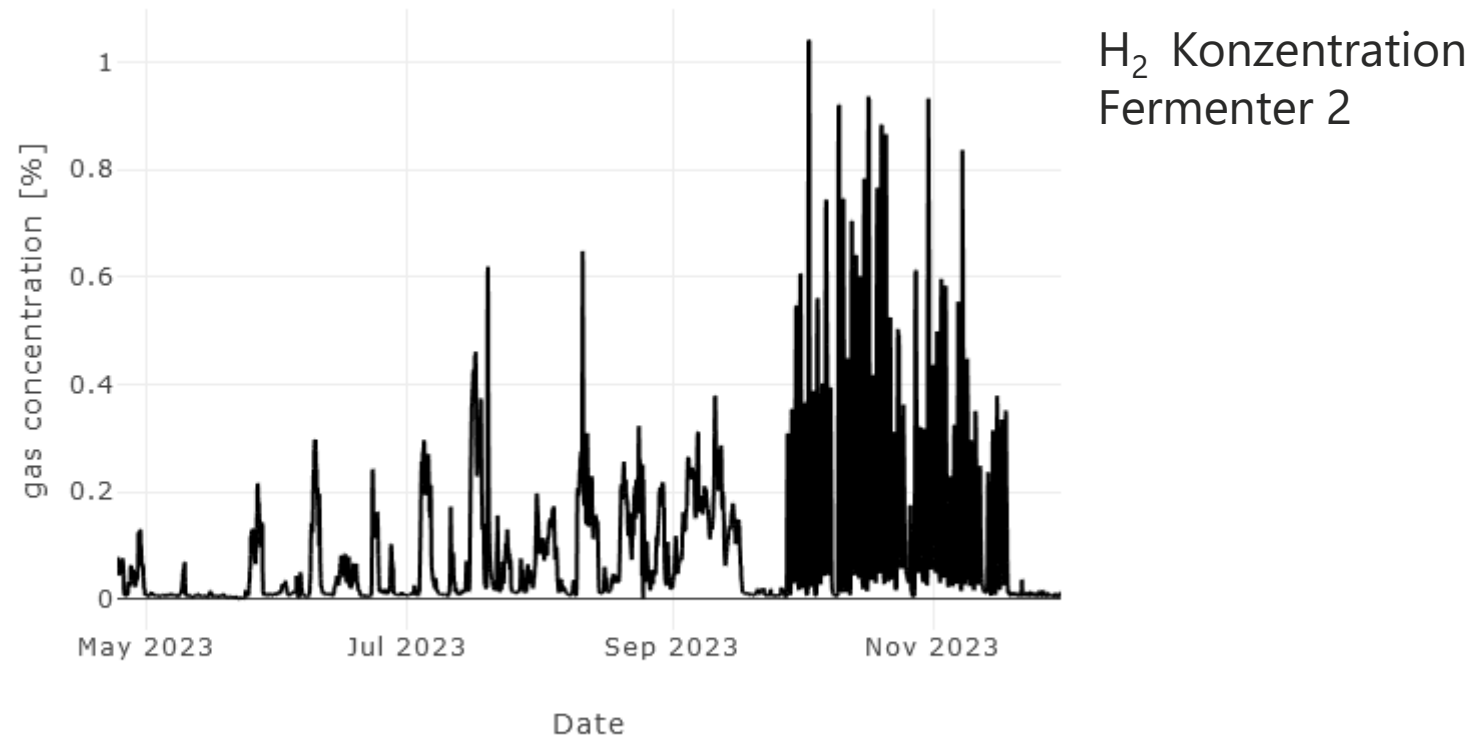
# PRAXISEXPERIMENT



Fermenter 1 (gleiche Fütterung,  
Substrataufbereitung  
Kugelmühle)  
**Fermenter 2**

geringeres CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> Verhältnis in Fermenter 2

# PRAXISEXPERIMENT

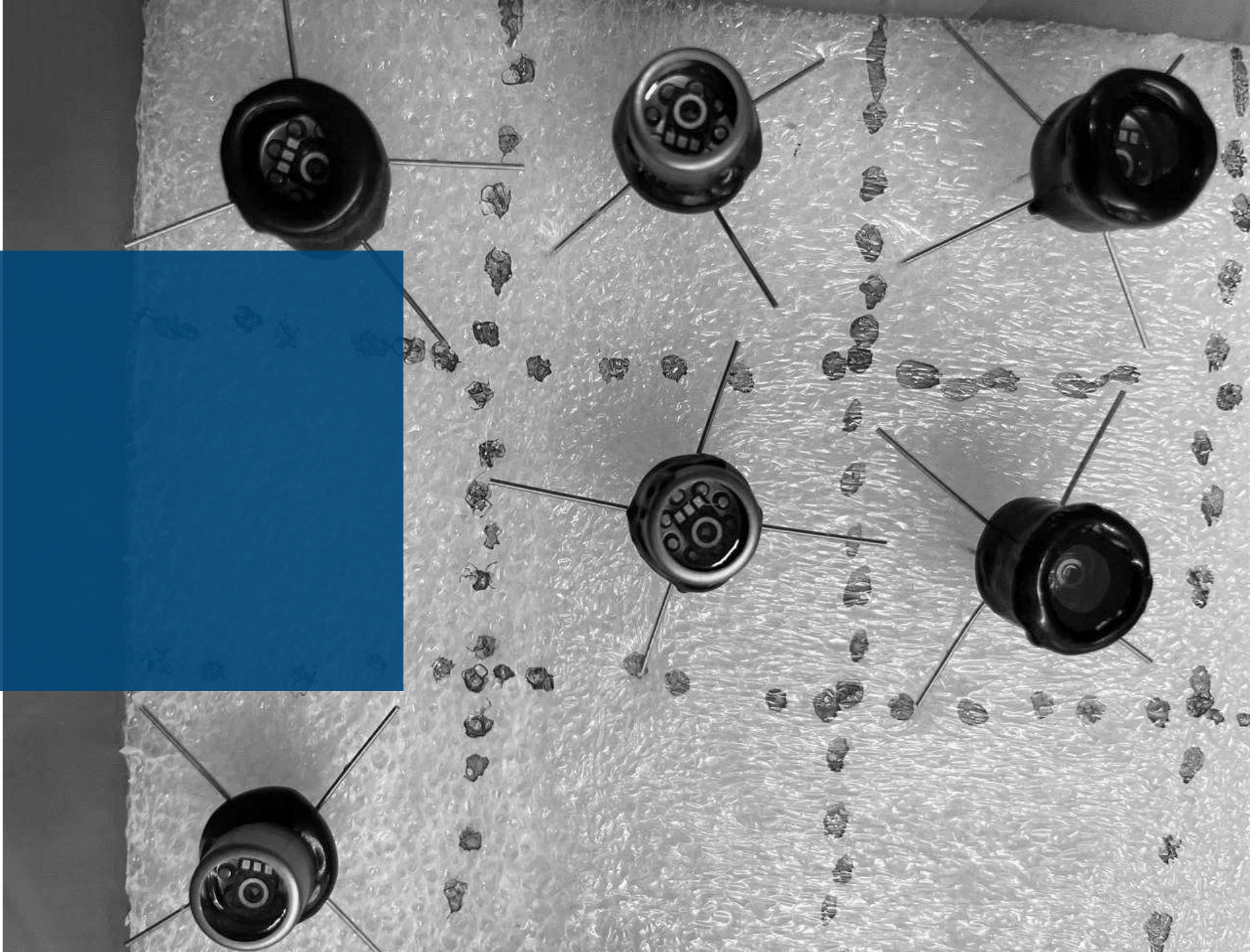


Hohe und stetig steigende H<sub>2</sub> Konzentrationen

# FAZIT

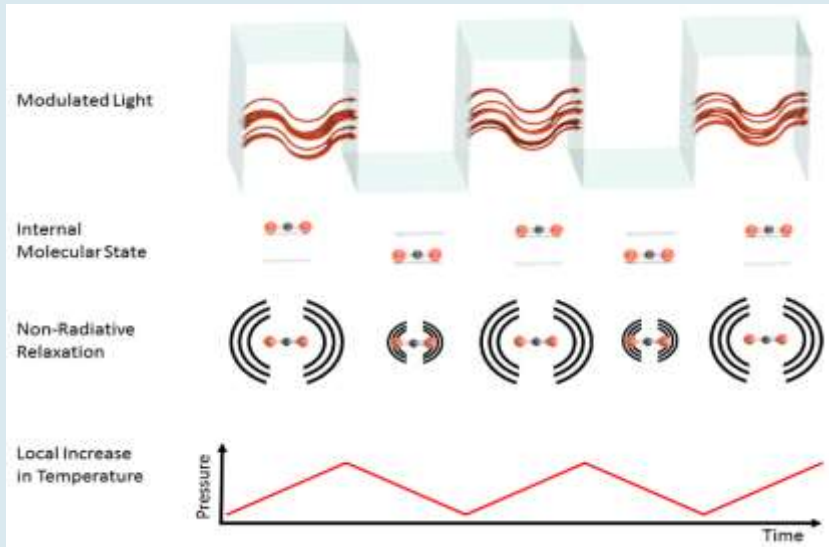
- $H_2$  Anstieg zeigt Ineffizienz von Konversion von Biomasse zu Biogas an
- $H_2$  kann ein Indikator für geringe spezifische Methanerträge sein
- Gasqualitätsvariabilität als Frühindikator
- Korrelation von  $H_2$  und  $CH_4$  mit „gesunder“ Antwort als möglicher Frühindikator
- Gasqualität als Frühindikator erfordert komplexe fermenterindividuelle Auswertelgorithmen

**AUSBLICK**



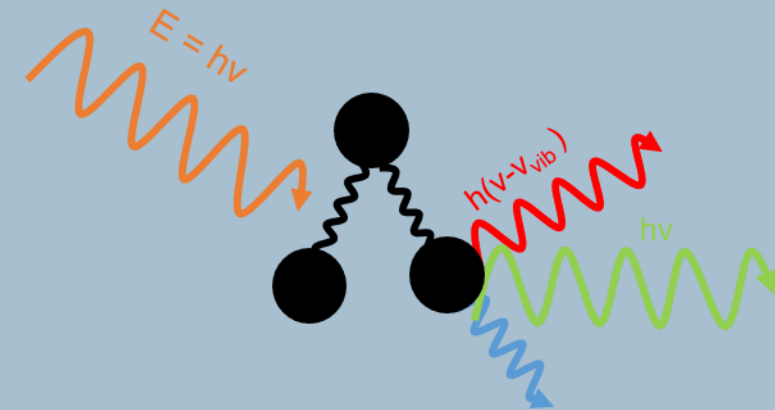
# MESSPRINZIP I<sup>2</sup>-SENS

## Photoakustische NDIR Spektroskopie



- etabliertes Verfahren  
Gasmesstechnik
- CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub>

## Ramanspektroskopie



Kalibration

- etabliert für Feststoffe & Flüssigkeiten
- relative Messung aller Biogaskomponenten

# MESSPRINZIP I<sup>2</sup>-SENS

## Photoakustische NDIR Spektroskopie

- klein
- schnell
- zuverlässig

**Kalibration**

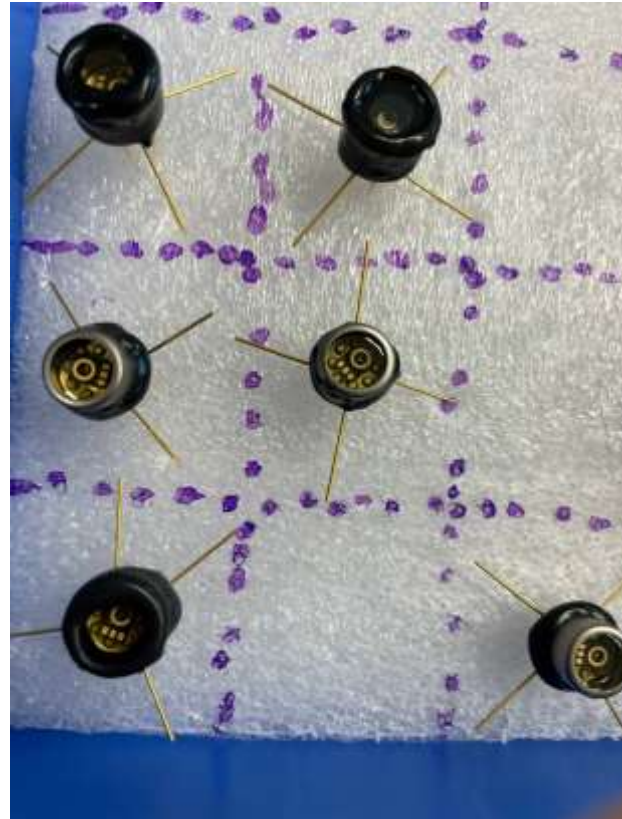


## Ramanspektroskopie

- schnell
- hochauflösend
- auch sehr geringe Gasbestandteile detektierbar
- **geringer Wirkungsquerschnitt**  
→ **cavity enhanced Raman**

# PHOTOAKUSTISCHE SENSOREN

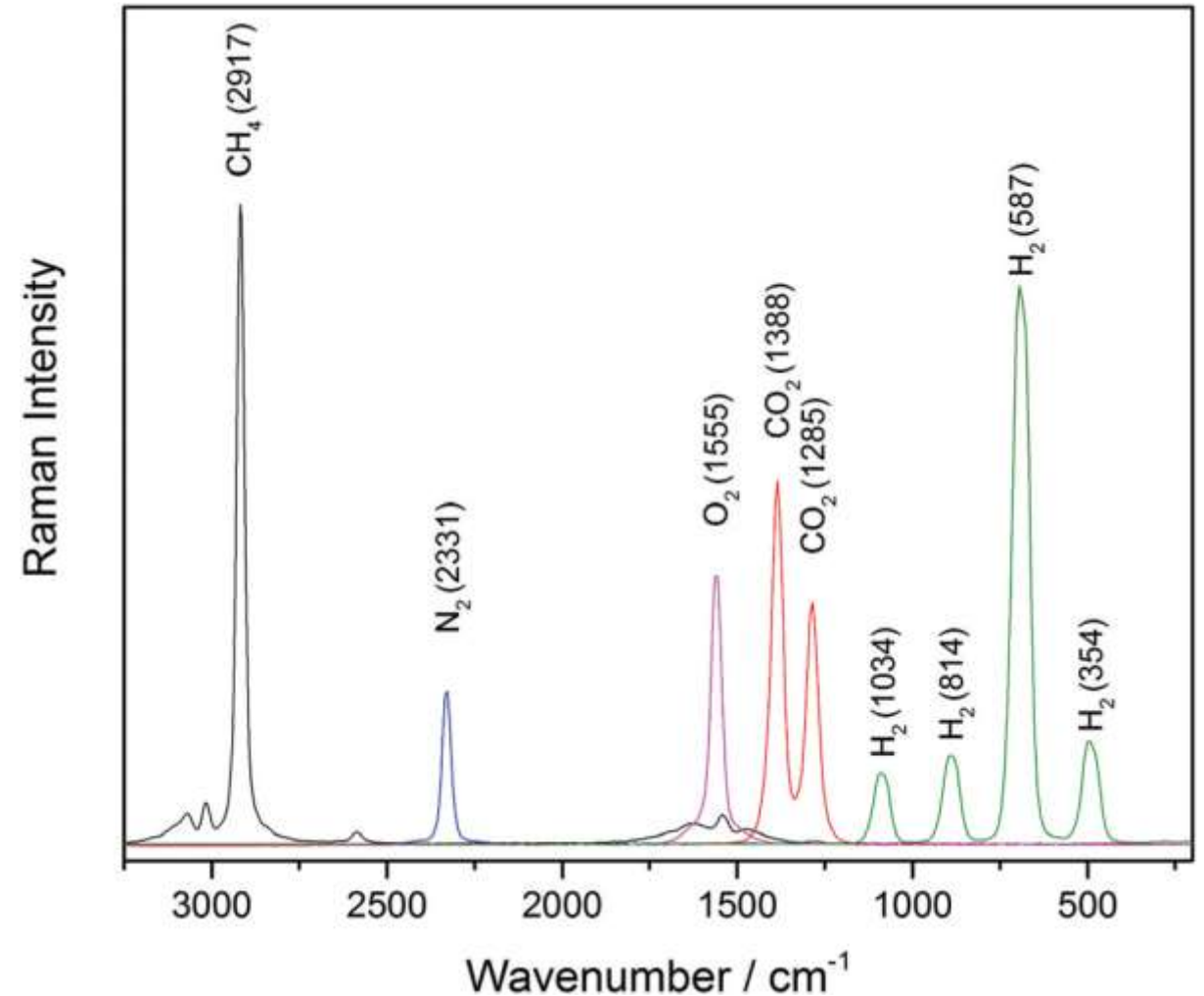
- Photoakustische Sensoren basierend auf MEMS Mikrofonen  
→ Integration im Messwagen am Unteren Lindenhof zum Einsatz an der Praxisanlage





# RAMAN SPEKTROSKOPIE

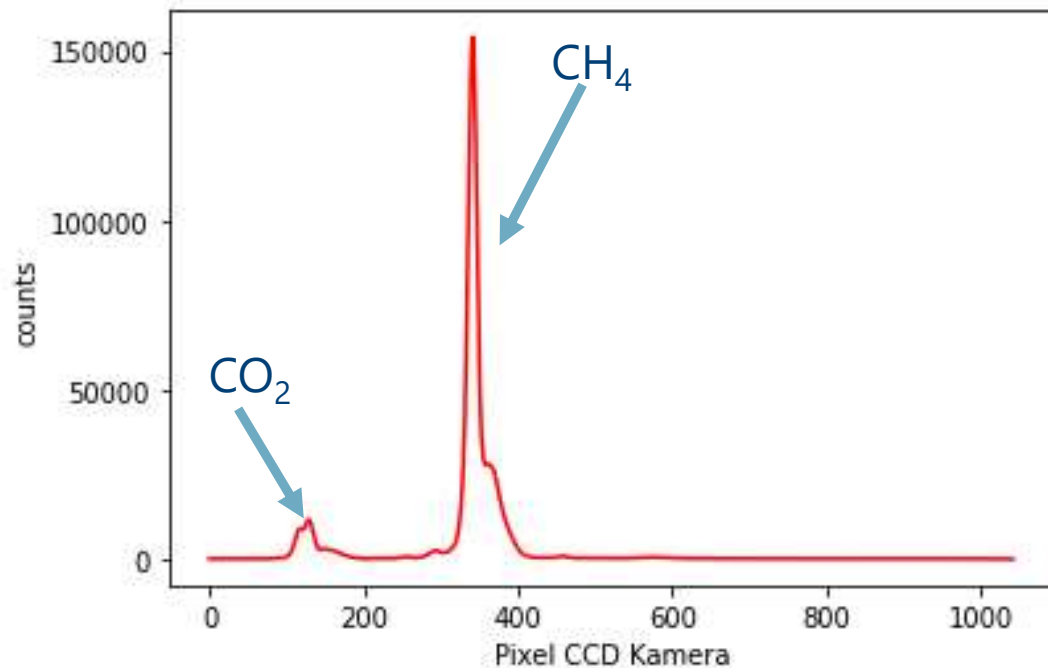
- Sieburg, Anne, et al. "Monitoring of gas composition in a laboratory biogas plant using cavity enhanced Raman spectroscopy" (2018)
- erfolgreiche Messung an Laborreaktor
- $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$
- lange Messzeiten (10 min)



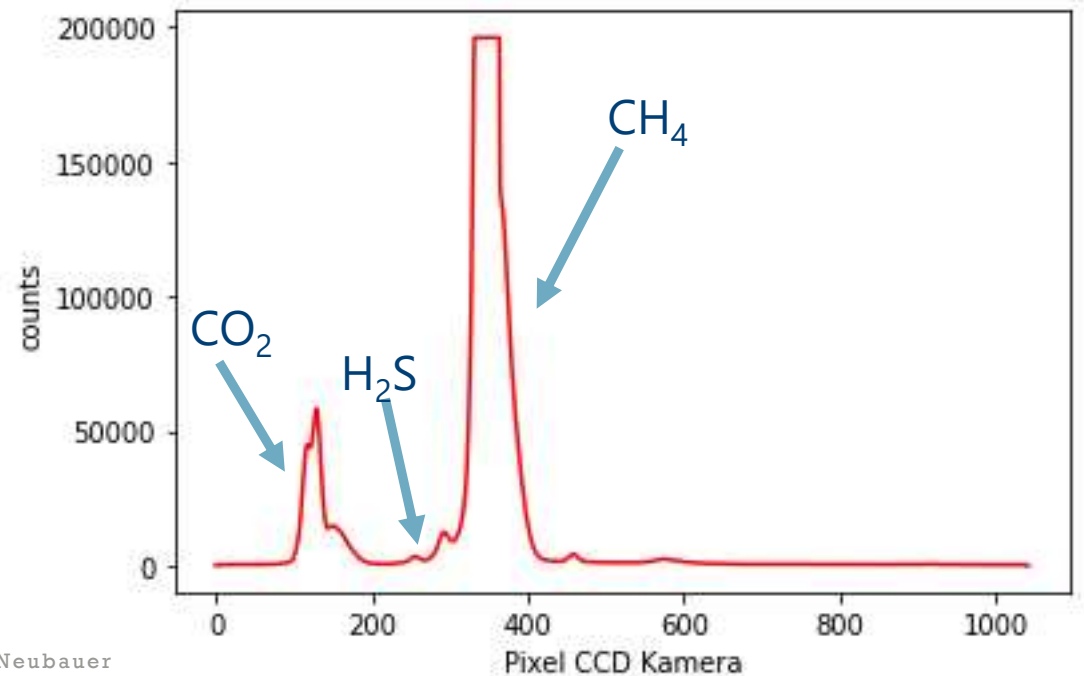
# RAMAN SPEKTROMETER

Erste Ergebnisse einfaches Ramansystem:

- $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$ : 40%/60%/1000ppm, 4 s Messzeit



- $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$ : 40%/60%/1000ppm, 20 s Messzeit





UNIVERSITÄT  
HOHENHEIM

# VIELEN DANK FÜRS ZUHÖREN

01.02 .2024, Leoni Neubauer

Universität Hohenheim - Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie 740

Garbenstr. 9 | 70599 Stuttgart

Tel.: 0711 459 22531

E-Mail: [leoni.neubauer@uni-hohenheim.de](mailto:leoni.neubauer@uni-hohenheim.de)