

Andrea Stockl, Hans Oechsner und Thomas Jungbluth

# Online-Messung flüchtiger Fettsäuren in NawaRo-Biogasanlagen mittels NIRS

Ein Online-Messsystem auf Basis der Nah-Infrarot-Reflektions-Spektroskopie (NIRS) soll Aufschluss über den Zustand der Abbauprozesse im Fermenter geben. Dazu werden NIR-Sensoren auf die substratspezifischen Parameter (flüchtige Fettsäuren wie Essig- und Propionsäure) kalibriert, wodurch die Prozessstabilität im Fermenter online überwacht werden kann. Die richtige Positionierung des NIR-Sensors ist dabei von entscheidender Bedeutung: in einem 400-Liter-Versuchsbiofermenter wurden zwei Sensoren direkt im Fermenter platziert, ein dritter Sensor in einem Bypass. Zur Kalibration des Messsystems erfolgte ein gezielter Säureanstieg im Fermenter durch Zugabe von Acetat. Die entwickelten Kalibrationsmodelle mit „support vector regression“ veranschaulichen die Vorzüglichkeit des Bypasses. Der statistische Wert des RPD (Quotient der Standardabweichung der Laborwerte zum Standardfehler der Kalibration) für Essigsäure erhöhte sich von 1,8–2,2 im Fermenter auf 3,3 im Bypass System.

## Schlüsselwörter

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

## Keywords

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

## Abstract

Stockl, Andrea; Oechsner, Hans and Jungbluth, Thomas

Online measurements of volatile fatty acids in renewable raw material biogas plants by NIRS

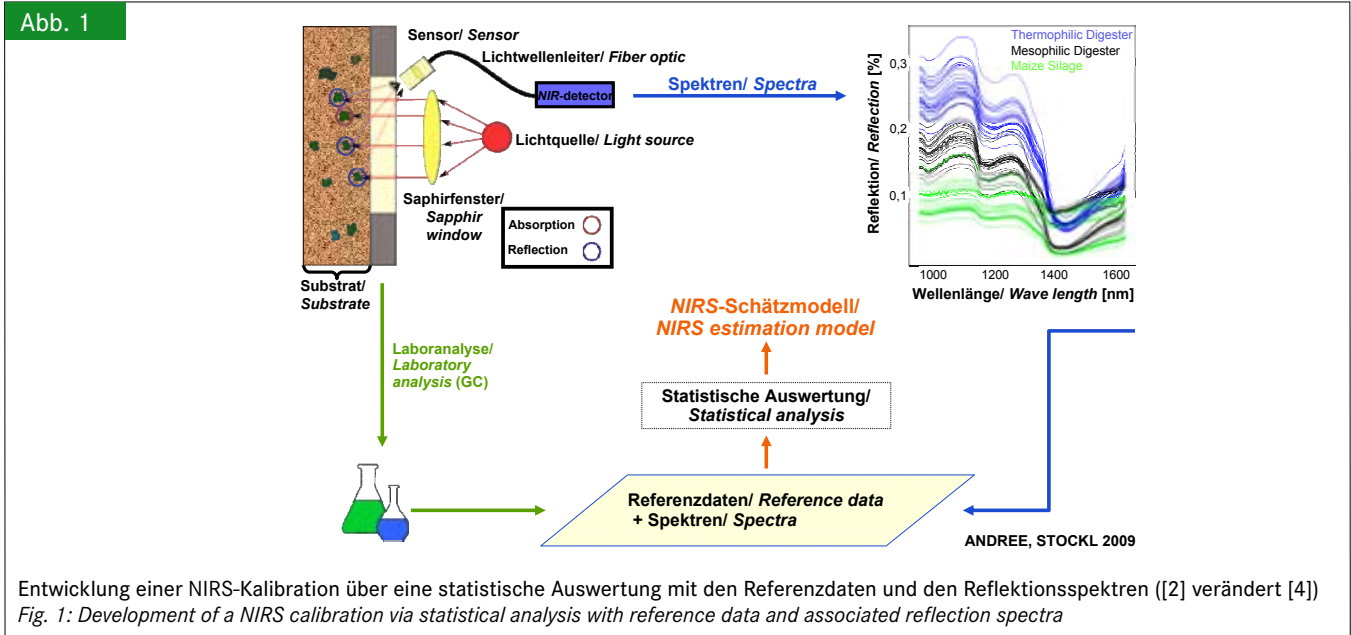
Landtechnik 66 (2011), no. 3, pp. 201–204, 5 figures, 4 references

An online measurement system based on near-infrared-reflectance spectroscopy shall give information on substrate condition or the fermentation progress. Hereby, NIR sensors are calibrated according to substrate-specific parameters (volatile fatty acids, like acetic acid and propionic acid) through which the process stability in the digester can be monitored online. An appropriate positioning of the NIR-

sensor is very important. Two sensors were directly installed in a 400 L digester, whereas a third sensor was placed in a bypass. For calibration of the measurement system acetate were applied to the digester to increase the acidity artificially. The developed calibration models with “support vector regression” shows the excellence of the bypass. The statistical value of the RPD (ratio of standard deviation and standard error of prediction) for acetic acid could be increased from 1.8–2.2 in the digester to 3.3 in the bypass system.

■ Die Nah-Infrarot-Reflektions-Spektroskopie wird mittlerweile in vielen verschiedenen Bereichen der Landwirtschaft eingesetzt; sie ist eine schnelle und zerstörungsfreie Methode, substratspezifische Eigenschaften von Proben zu ermitteln. Dazu macht man sich die physikalisch-optischen Merkmale des Substrates zunutze. Das Maß an Absorption respektive an Reflexion der substratspezifischen Inhaltsstoffe gewährt direkte Rückschlüsse auf die Konzentrationen der zu untersuchenden Parameter.

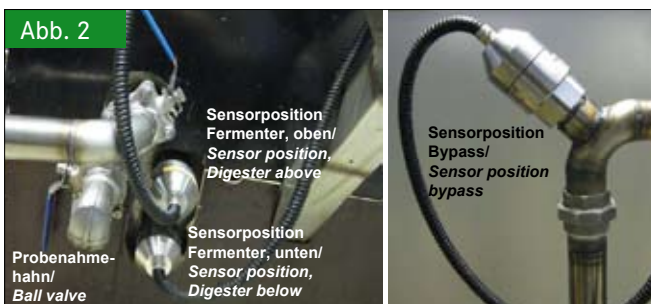
Über Laboranalysen in Kombination mit den parallel aufgezeichneten Spektren errechnet man über eine statistische Auswertung ein NIRS-Schätzmodell (**Abbildung 1**). Dazu werden die Gehalte an organischen Fettsäuren wie Essigsäure, Buttersäure, Propionsäure, Iso-Propionsäure sowie Valerian- und Iso-Valeriansäure, welche mit den aufgezeichneten Spektren korrelieren, ermittelt. Mithilfe einer multivariaten Datenanalyse über „support vector regression“ [1] werden Kalibrationsmo-



delle für die verschiedenen Parameter entwickelt und getestet. Die besten Modelle sollen später die Konzentrationen an flüchtigen Fettsäuren unbekannter Proben anhand von Online-Spektren schätzen. Die Güte der Schätzungen wird durch die Zuverlässigkeit und Genauigkeit des Modells bestimmt. Um ein gutes Kalibrationsmodell erstellen zu können, muss eine hohe Variation in den Spektren erzielt werden. Dabei stellte sich die Frage, inwieweit die Position des Nah-Infrarot-Sensors und die Strömungsgeschwindigkeit des Substrates vor dem Sensor einen Einfluss auf die Qualität der aufgezeichneten Spektren und auf das resultierende Kalibrationsergebnis haben.

**Material und Methode**

Um die geeignetste Position für den Messkopf im Fermenter ermitteln zu können wurden drei NIR-Sensoren in einen thermophil betriebenen 400-Liter-Versuchsbiogasfermenter eingebaut. Ein Sensor wurde absätzig über ein Rohrleitungssystem in einem Bypass platziert (**Abbildung 2**). Um ein gleichmäßiges Anströmen dieses Sensors mit Fermentersubstrat zu erreichen, wurde dieser in einem Bogen der Rohrleitung positioniert. Da



Ein NIR-Sensor absätzig in einem Bypass eingebaut, zwei weitere Sensoren im Frontbereich des gleichen Fermenters (Fotos: Stockl)  
 Fig. 2: NIR sensor in a bypass, two other sensors in front of the same digester

Ansammlungen von Gasblasen im Rohrleitungssystem beim Aufsteigen das spektrale Bild des NIR-Sensors verzerren könnten, wurde das Substrat in Aufwärtsrichtung zum Sensor hin gepumpt. Mit einer Pumpleistung der Exzentrerschneckenpumpe von ca. 800 Litern pro Stunde strömte der gesamte Fermenterinhalt zweimal pro Stunde am Sensor vorbei. Dadurch konnten eine Vielzahl an variierenden Spektren an diesem Sensor erfasst werden.

Zwei weitere Sensoren waren im vorderen Bereich des Fermenters positioniert, mit direktem Kontakt zum Fermentersubstrat (**Abbildung 2**). Die Substratproben wurden an einem Probenahmehahn entnommen, der neben den beiden Sensorpositionen im Frontbereich angebracht ist. In einem hier nicht dargestellten Vorversuch konnte gezeigt werden, dass der Ort der Probenahme bei dieser Größe des Fermenters flexibel gewählt werden kann, da das Rührwerk im Fermenter eine optimale Durchmischung des gesamten Fermenterinhalt gewährleistet. Der 400-Liter-Faulraum wird mit einem Horizontal-Rührwerk durchmischt, das über einen Motor angetrieben wird. Das Rührwerk selbst besteht aus mehreren Stahlstäben, die an der Mittelachse angeschweißt sind. Über eine Schaltung kann eine bestimmte Rührfrequenz eingestellt und auch variiert werden. Der Versuch sollte zeigen, inwieweit eine veränderte Rührwerksleistung im Vergleich zum durchströmten Bypass das Kalibrationsergebnis beeinflusst und infolgedessen die beste Position für den Nah-Infrarot-Sensor ermittelt werden.

**Versuchsdurchführung**

Dem 400-Liter-Versuchsbiogasfermenter wurden 4,8 kg (98 %iges) Natrium-Acetat zugeführt, um eine Zielkonzentration von 12 g/kg Essigsäure im Gärsubstrat zu erreichen. Der fermentative Abbau der Säure wurde über eine mehrtägige stündliche bis dreistündliche Probenahme mit zeitgleicher Erfassung der Spektren dokumentiert. Im Versuchsablauf wur-

den zuerst bei laufender Pumpe Spektren im Bypass sowie an den beiden Sensoren im Frontbereich des Fermenters aufgezeichnet. Gleichzeitig lief das Rührwerk mit 30 Umdrehungen pro Minute. Anschließend wurde die Pumpe abgeschaltet und bei der verbliebenen Rührwerksleistung von 30 Umdrehungen pro Minute wurden an den beiden im Frontbereich positionierten Sensoren weiterhin Spektren erfasst. Zuletzt wurde die Rührleistung auf 60 Umdrehungen pro Minute gesteigert und wiederum die Spektren an den zwei vorderen Sensorpositionen aufgenommen und gespeichert. Die Erfassung der Spektren erfolgte zeitgleich an allen drei Messköpfen über eine Dauer von drei Minuten. In dieser Zeitspanne konnten 300 Einzelspektren pro Minute in einer Datenbank gespeichert werden, die wiederum zu 6 Spektren pro Minute gemittelt wurden. Die anschließende Auswertung der spektralen Daten und der zugehörigen analytischen Referenzdaten erfolgte mit „support vector regression“ (svr) auf einem linuxbasierten Rechner.

**Ergebnisse**

Aus diesem Versuch gehen sieben eigenständige Kalibrationen hervor, erstellt mit „support vector machine“ (svm), die im Folgenden erläutert werden und in Form einer Graphik in **Abbildung 3** veranschaulicht sind. „Support vector machine“ bedeutet maschinelles Lernen und ist ein mathematisches Verfahren zur Erkennung komplexer Muster. Zur Bewertung der Ergebnisse wird die statistische Kennzahl des RPD nach [3] herangezogen (**Abbildung 4**). Der RPD stellt den Quotienten der Standardabweichung der Laborwerte zum Standardfehler der Kalibration (des Merkmals) dar. Er beschreibt die Leistungsfähigkeit unterschiedlicher Schätzfunktionen unabhängig von den zugrunde liegenden Messgrößen, ist einheitenlos wie das Bestimmtheitsmaß R<sup>2</sup> und daher über mehrere Merkmale vergleichbar. Je größer der RPD ist, desto geeigneter ist eine Kalibration für die

Abb. 4

0 – 2	Nicht ausreichend/ <i>Not sufficient</i> – –
2 – 3	Für eine Orientierung teilweise geeignet/ <i>Partly suitable for an orientation (Screening)</i> –
3 – 5	Zufriedenstellend/ <i>Satisfactory</i> +
5 – 10	Gut bis sehr gut/ <i>Good to very good</i> ++
> 10	Exzellente/ <i>Excellent</i> +++

RPD-Vorhersageleistung – Einordnung nach Qualität [3]

Fig 4: RPD forecast performance – classification according to quality

Vorhersage der entsprechenden Proben. In **Abbildung 3** sind die Ergebnisse der beschriebenen Untersuchungen nach verschiedenen statistischen Kennzahlen bewertet.

**Abbildung 3** mit den Ergebnissen der sieben Kalibrationen zeigt eindeutig, dass einzig und alleine das Kalibrationsmodell der im Bypass erhobenen Daten einen zufriedenstellenden RPD-Wert von 3,3 erzielt. Bemerkenswert ist ebenso, dass die laufende Pumpe einen Einfluss auf die Kalibrationen der beiden Messköpfe im vorderen Bereich des Fermenters zu haben scheint. Mit einem RPD von 2,2 und 2,3 und einem Range/SEP von 9 ist dieses Ergebnis besser als der Vergleichswert bei ausgeschalteter Pumpe. Auch die erhöhte Rührwerksleistung von 60 Umdrehungen pro Minute, die sich in den statistischen Kennzahlen des RPD von 2,1 und Range/SEP von 1,2 widerspiegelt, kann nicht mit dem Ergebnis ‚Rührwerksleistung 30 Umdrehungen pro Minute bei eingeschalteter Pumpe‘ konkurrieren. Die Kalibration bei ausgeschalteter Pumpe und nur 30 Umdrehungen pro Minute Rührwerksleistung stellt das schlechteste Ergebnis dar, mit einem RPD von 1,8 und 1,9 und Range/SEP von 1,4 bzw. 1,3.

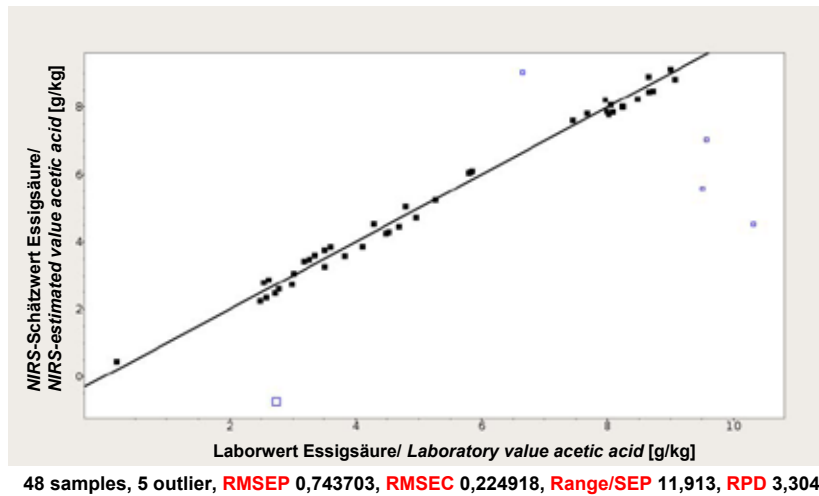
Abb. 3

		n	Outlier	RMSEP	RMSEC	Range/ SEP	RPD	
				Vorhersagefehler/ Prediction error	Modellfehler/ Model error	Datenspanne/ Vorhersagefehler/ Data range/ Prediction error	Standardabweichung/ Vorhersagefehler/ Standard error/ Prediction error	
Pumpe/ Pump	Agitator speed rpm	Bypass	48	5	0.7	0.2	12	3.3
		Oben/ Above Unten/ Below	49	5	1.2	0.2	9	2.2
Rührwerk/ Agitator	Sensor position Fermenter/ Sensor position digester	Oben/ Above Unten/ Below	47	3	1.1	0.2	9	2.3
		Oben/ Above Unten/ Below	47	5	1.4	0.2	7	1.8
		Oben/ Above Unten/ Below	48	6	1.3	0.2	7	1.9
		Oben/ Above Unten/ Below	49	6	1.2	0.2	7	2.1
		Oben/ Above Unten/ Below	47	6	1.2	0.2	7	2.1

Ergebnisse der sieben Kalibrationen des Vergleichs Bypass und Rührwerk (30 und 60 Umdrehungen pro Minute)

Fig. 3: Results of seven calibration models, bypass compared with agitator (30 and 60 rpm)

Abb. 5



Bestes Kalibrierergebnis: statistische Auswertung der erhobenen Versuchsdaten im Bypass bei laufender Pumpe und einer Rührwerksleistung von 30 Umdrehungen/Minute mit svr

Fig. 5: Best calibration model: statistical evaluation of the data, bypass with pumping and agitator with 30 rpm calculated with svr

Trotz einer geringen Verbesserung der statistischen Werte bei 60 Umdrehungen pro Minute, ist einzig die Kalibration im flüssigkeitsdurchströmten Bypass dazu geeignet unbekannte Proben gut zu schätzen.

Zur Veranschaulichung ist in **Abbildung 5** nochmals das gute Kalibrationsmodell der analytischen Referenzdaten und der NIRS-Vorhersagewerte des Bypasses mit svr dargestellt.

### Schlussfolgerungen

Das gute Ergebnis des Kalibrationsmodells könnte mit einer höheren Anzahl an Proben verbessert werden. Einer robusten Kalibration sollte ein Datensatz mit mindestens 100 Einzeldaten zugrunde liegen. Im vorliegenden Versuch bestanden die Datensätze aus einer Anzahl von  $n = 47$  bis 49 Proben. Der Fehler der Vorhersage (RMSEP) wird voraussichtlich mit zunehmender Probenzahl sinken. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden weitere Versuche getätigt und Kalibrationsmodelle entwickelt, wobei die Positionierung des Sensors im Bypass beibehalten wurde. Um noch zusätzliche Variationen abzudecken, wurden gleichzeitig zwei 400-Liter-Fermenter mit jeweils einem Sensor in einem Bypass bei differierenden Temperaturen betrieben. Ein Fermenter wurde dabei im mesophilen Temperaturbereich gefahren, wohingegen der andere ansonsten baugleiche Fermenter im thermophilen Temperaturbereich betrieben wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche (hier nicht dargestellt) zeigen eindeutig, dass für beide Temperaturbereiche sehr gute Kalibrationsmodelle für Essigsäure, Propionsäure und Essigsäureäquivalent entwickelt werden können. Die statistischen Fehler (RMSEP und RMSEC) konnten in der Folge drastisch reduziert werden, zeitgleich stiegen die Werte für Range/SEP und der RPD um 50–60% im Vergleich zum besten Ergebnis des vorliegenden Versuches an [4]. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Säurekonzentrationen in einem Fermenter online erfasst und graphisch dargestellt werden können. Prozessschwankungen können unmittelbar erkannt

werden und es wird dadurch möglich, mit gezielten Maßnahmen Instabilitäten in der Fermenterbiologie kurzfristig auszugleichen. Trotzdem wird es als absolut notwendig erachtet, weitere Parameter, wie z. B. die Konsistenz und die Farbe des Gärsubstrates mit in die Kalibration einzubeziehen. Bisher noch ungeklärt ist die Frage, ob es möglich ist, mit einem einzigen Kalibrationsmodell die Säuregehalte im Fermenter mehrerer Biogasanlagen richtig schätzen zu können. Weiterhin wäre noch zu klären, ob die hier entwickelten Modelle, die einer künstlichen Erhöhung der Säuren durch im Prozess ablaufende Hydrolyse entspringen, denen einer natürlichen Erhöhung der Säuren gleichzusetzen sind. Diesen Fragen wird in weiteren Arbeiten nachgegangen.

### Literatur

- [1] Gunn, S. R. (1998): Support Vector Machines for Classification and Regression. [www.svms.org/tutorials/Gunn1998.pdf](http://www.svms.org/tutorials/Gunn1998.pdf), Zugriff am 16.06.2010
- [2] Andree, H. (2009): Online-Prozessanalyse mit NIRS. Vortrag gehalten auf der VDI Energietechnik Fachtagung Biogas am 24. und 25. Juni 2009, Stuttgart
- [3] Williams, P. C.; Sobering, D. C. (1993): Comparison of Commercial Near Infrared Transmittance and Reflectance Instruments for Analysis of Whole Grains and Seeds. *J. Near Infrared Spectrosc.* 1: 25–32
- [4] Stockl, A. (2011): Nah-Infrarot-Spektroskopische Online-Überwachung der Prozessstabilität in Biogasanlagen, in Arbeit

### Autoren

**Dipl.-Ing. agr. Andrea Stockl** ist Doktorandin und **Dr. Hans Oechsner** ist Leiter der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie Baden-Württemberg der Universität Hohenheim, Garbenstrasse 9, 70599 Stuttgart. **Prof. Dr. Thomas Jungbluth** ist Leiter des Fachgebietes Verfahrenstechnik der Tierhaltungssysteme des Instituts für Agrartechnik der Universität Hohenheim und betreut die Promotion. E-Mail: [andrea.stockl@uni-hohenheim.de](mailto:andrea.stockl@uni-hohenheim.de)

### Förderung

Gefördert durch das Ministerium für Ländlichen Raum, Ernährung und Verbraucherschutz mit Mitteln der Landesstiftung Baden-Württemberg im Rahmen der Bioenergieforschungsplattform Baden-Württemberg.