

Analytische Methoden und Verfahren zur Überwachung und Optimierung von Biogasanlagen

Voraussetzungen

- Fermentation von Biomasse
- Mikroorganismen interagieren in einem komplexen System
- Chemische Analytik in unterschiedlichen Matrices notwendig

Ziel

- Optimierte Sensortechnik zur Überwachung und Prozesssteuerung
- Durch off-line Charakterisierung der Stoffwechselprodukte sollen Hinweise auf on-line zu erfassende Parameter erhalten werden

Stoffwechselwege im Biogasreaktor

Hydrolytische Bakterien

Hydrolyse

Acidogene Bakterien

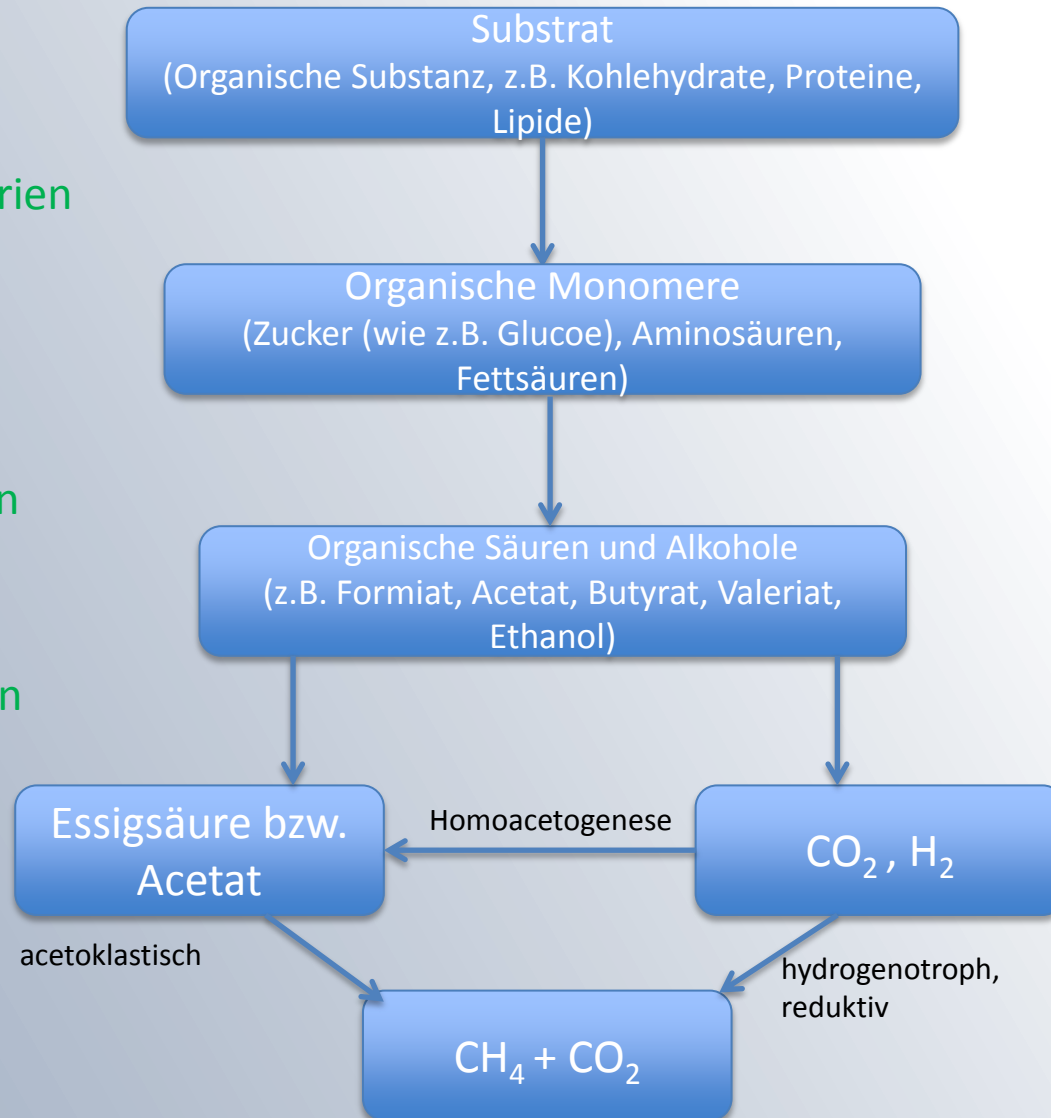
Acidogenese

Acetogene Bakterien

Acetogenese

Methanogene
Archaeen

Methanogenese



- Ein hoher Wasserstoffpartialdruck wirkt sich hemmend auf acetogene Bakterien aus und führt dazu, dass acidogene Bakterien organische Säuren in hohen Konzentrationen und veränderter Zusammensetzung produzieren, was zur direkten Hemmung von Methanogenen und Bakterien führt.
- Hohe Konzentrationen an Ammoniak und Schwefelverbindungen hemmen Mikroorganismen und den Gesamtprozess. Unter diesen Bedingungen kann die Methanogenese über Syntrophe Acetatoxidation erfolgen (hoher Energieverbrauch)
- Da ein hoher Gehalt an organischen Säuren den Biogasprozess zum Erliegen bringen kann, ist die Überwachung der ersten beiden Schritte, Hydrolyse und Acidogenese wesentlich für den gesamten Prozess

Möglichkeiten der chemischen Analytik

- Über die Messung der flüchtigen Fettsäuren kann auf die Aktivität der Mikroorganismen rückgeschlossen werden
- Verhältnis von Essigsäure/Propionsäure wird oft zur Früherkennung von Störungen eingesetzt
- Eine Messung im Gasraum kann über Sensoren oder Gaschromatographie erfolgen
- Über Head-Space können Zersetzungsprodukte erfasst werden, die mit der Flüssig- und Festphase im Gleichgewicht stehen
- Messungen in der flüssigen Phase können über die Ionenchromatographie erfolgen

Geeignete Analytik für Fettsäuren in der Flüssigphase



- NIR/Raman
- GC/MS Head-Space
- Ionenchromatographie

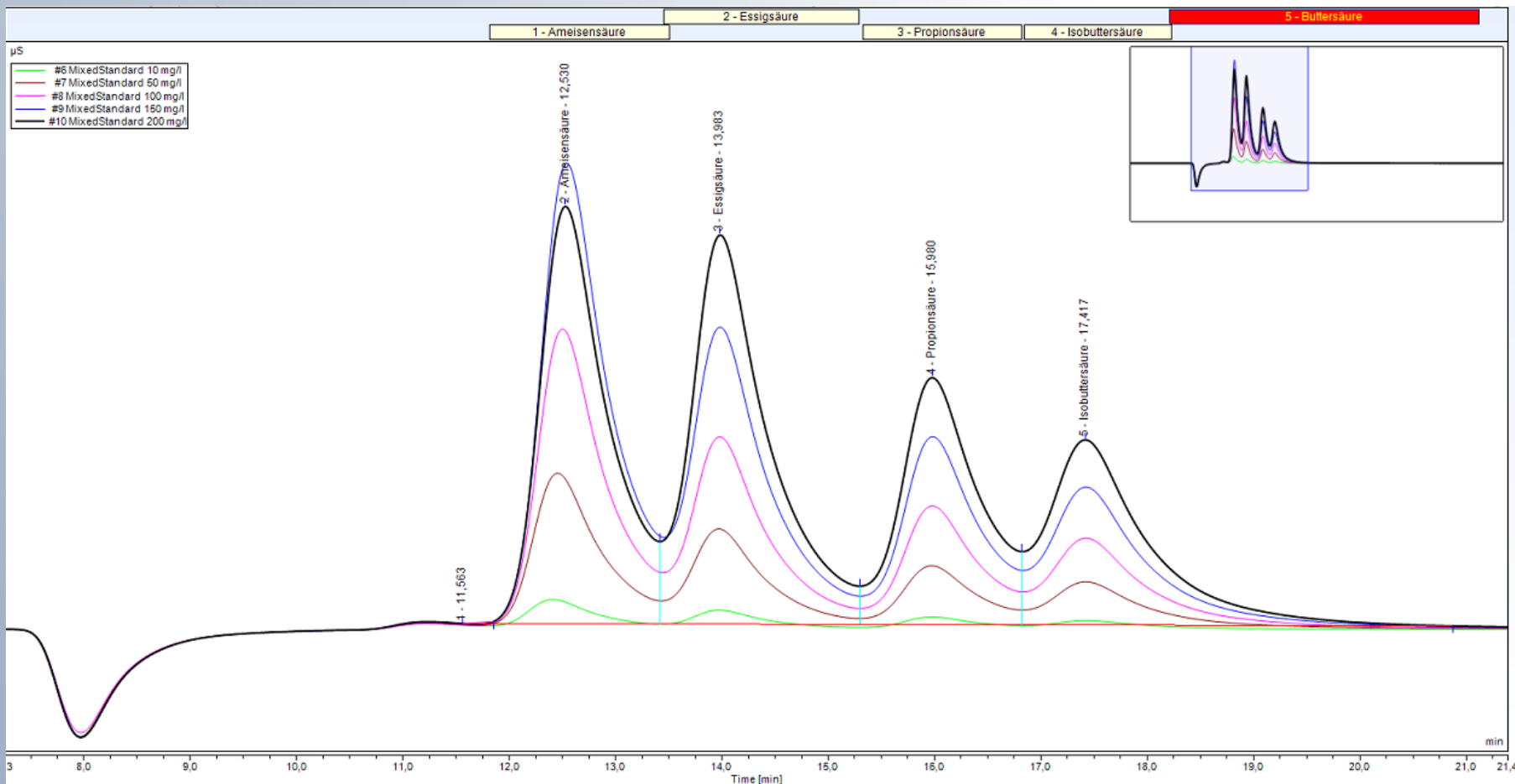
GC/MS Headspace

- Dampfraumanalyse
- Der Dampfraum über einer Probe wird analysiert
- Temperatur und Druckabhängig

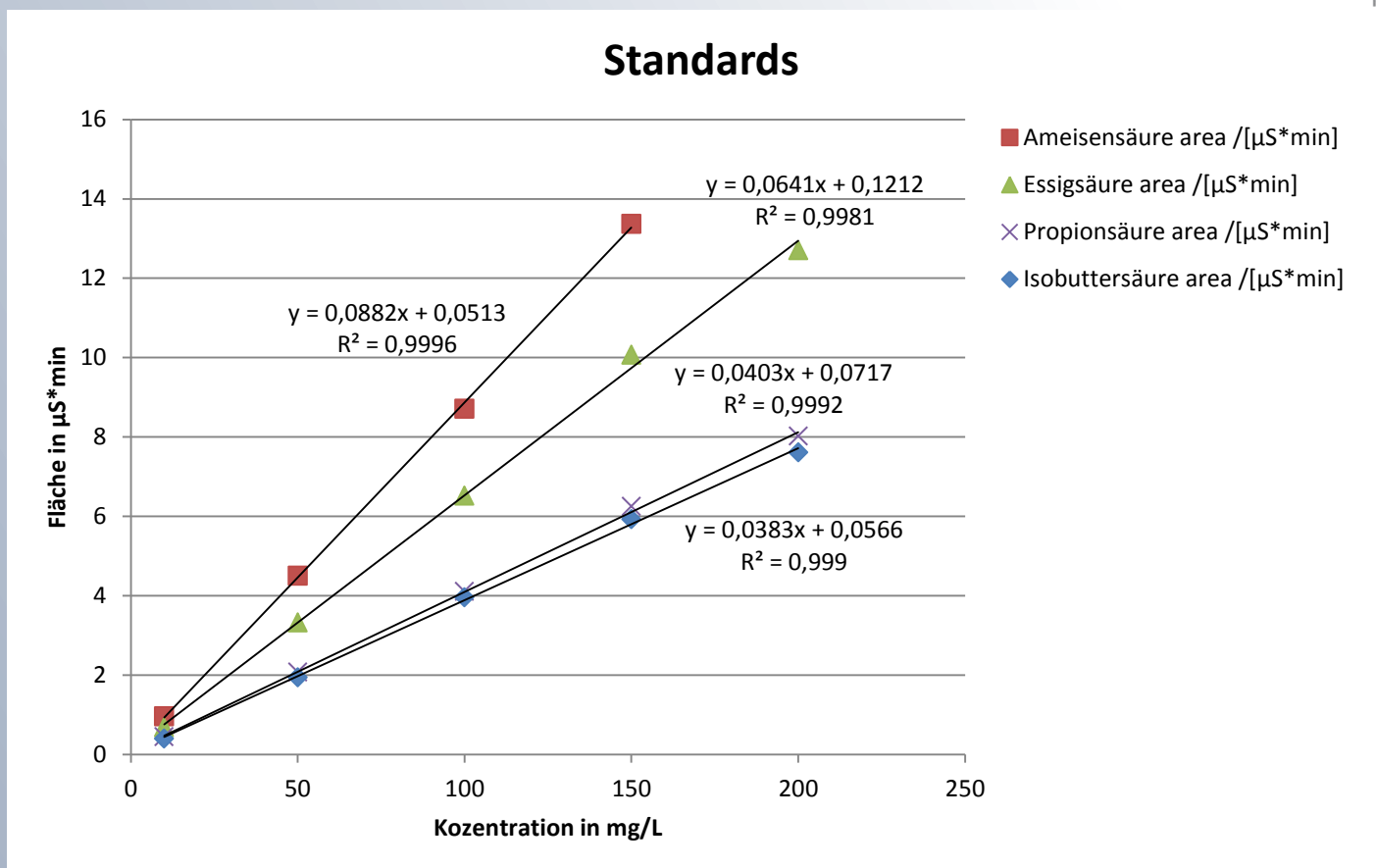
Eingesetzte Ionenchromatographie

- Trennung ionischer Substanzen
- Ähnlich HPLC
- Säule zur Bestimmung der Fettsäuren: Ion Pac ICE-AS1 4x50 mm, hydrophiles Harz mit funktionellen Sulfonsäuregruppen
- Ionenausschluss
- Isokratisch
- Einfache Probeschleife ohne Suppressor
- Leitfähigkeitsdektor
- Eluent: Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH)

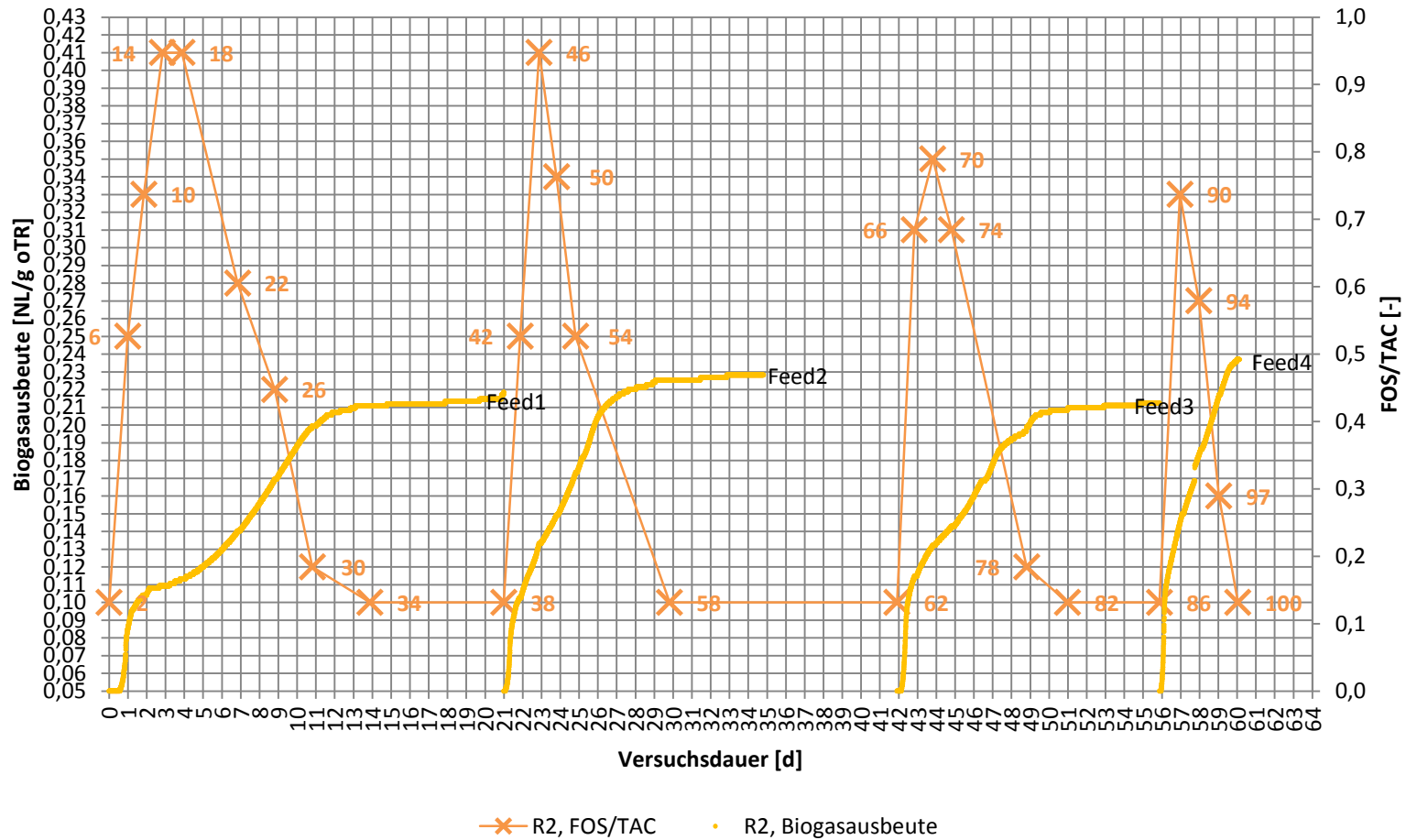
Chromatogramm zur Standardreihe



Standardreihe zur Ionenchromatographie



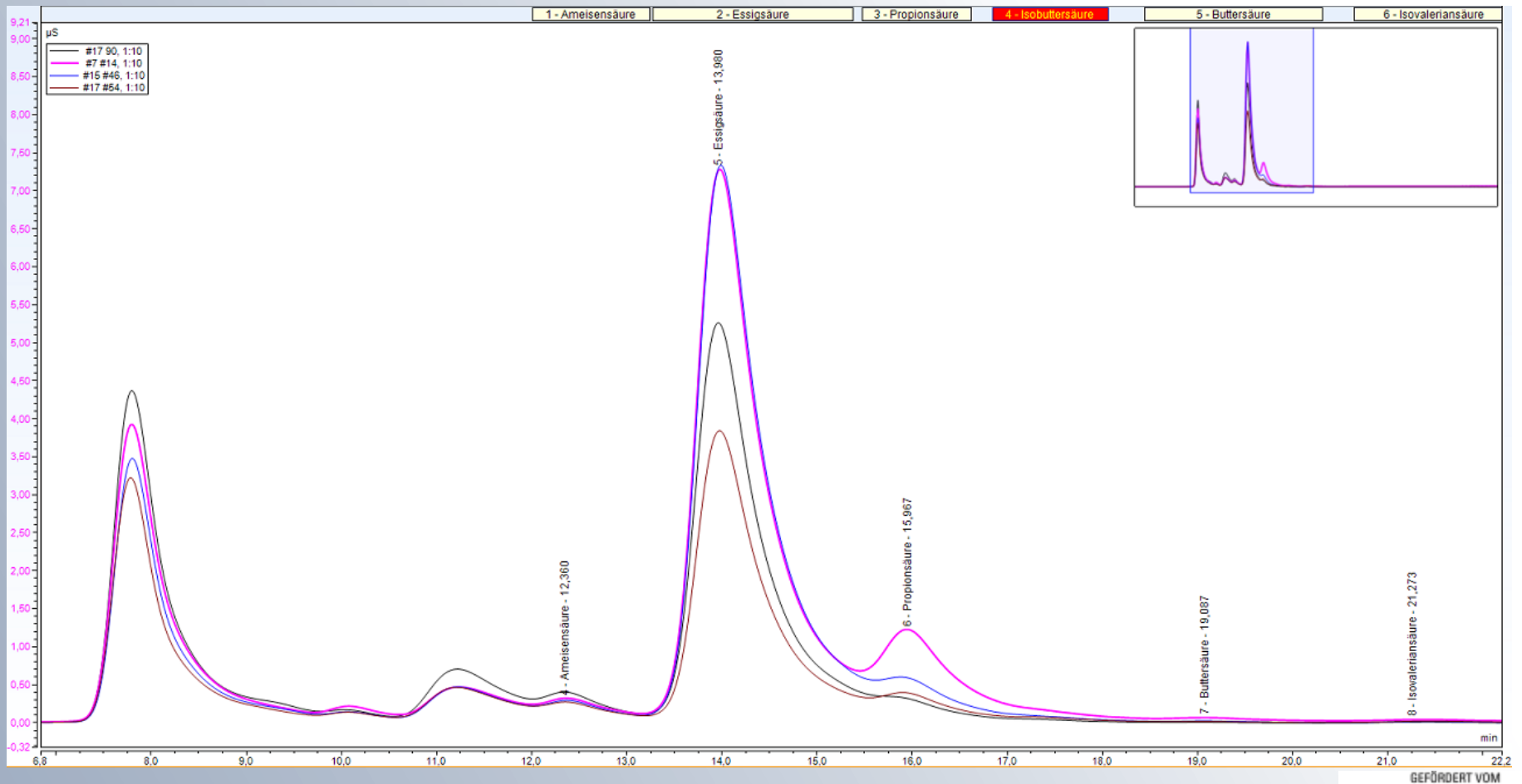
Bespielreaktor zur anaeroben Fermentation von Glucose



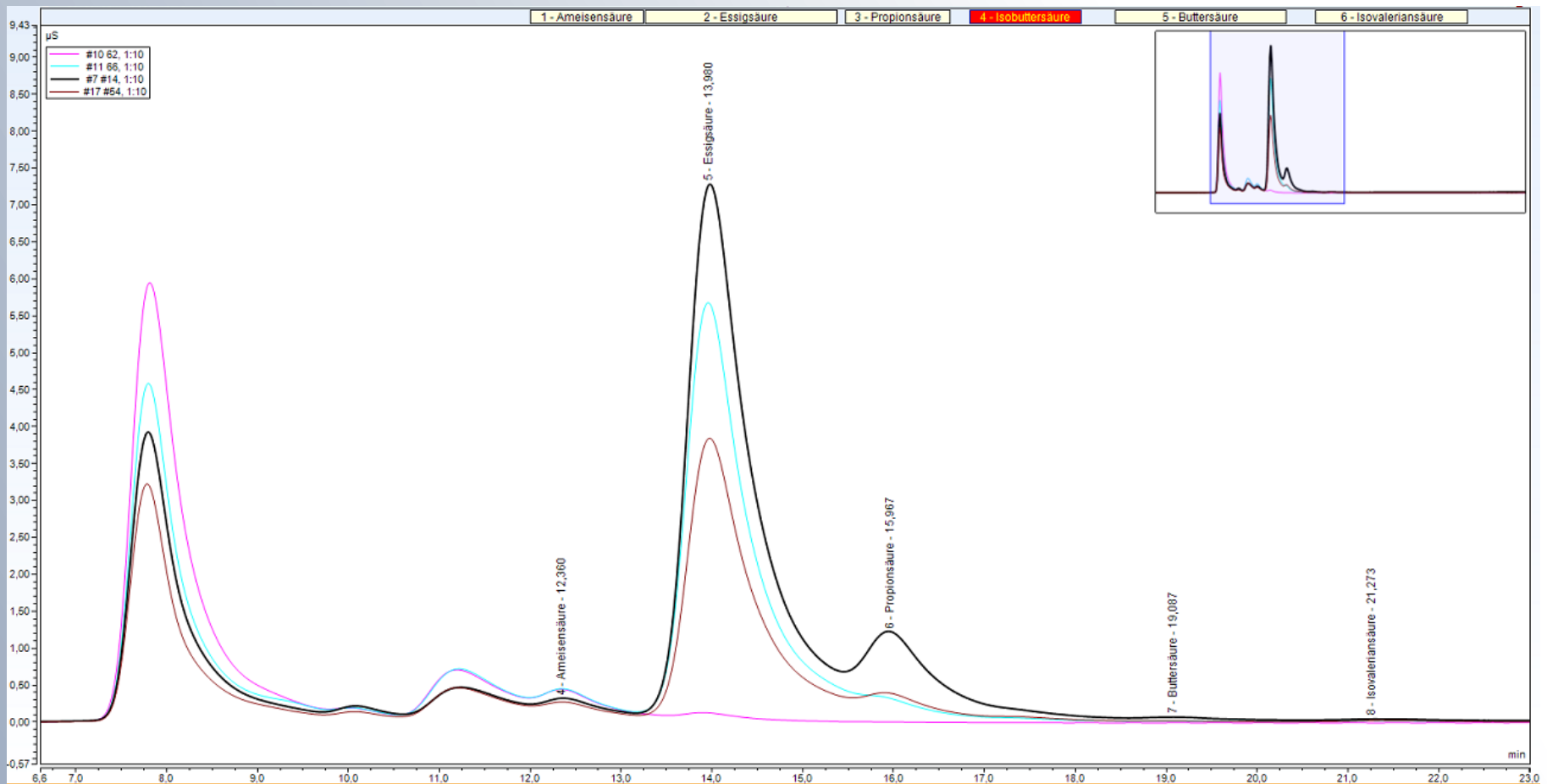
GEFÖRDERT VOM



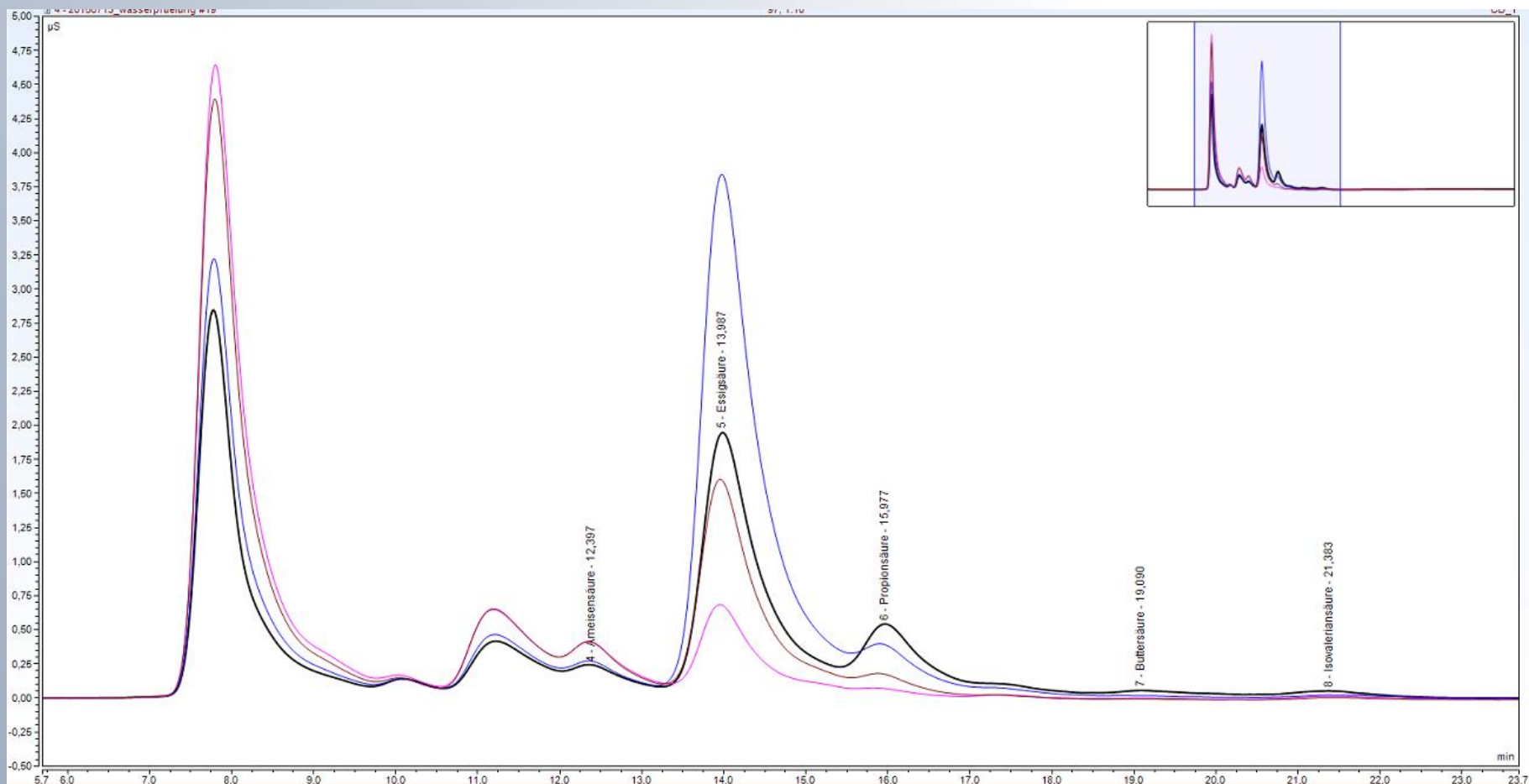
Chromatogramm aus dem Reaktorlauf: Proben: 14, 46, 70, 90



Chromatogramm aus dem Reaktorlauf: Proben: 14, 54, 62, 66

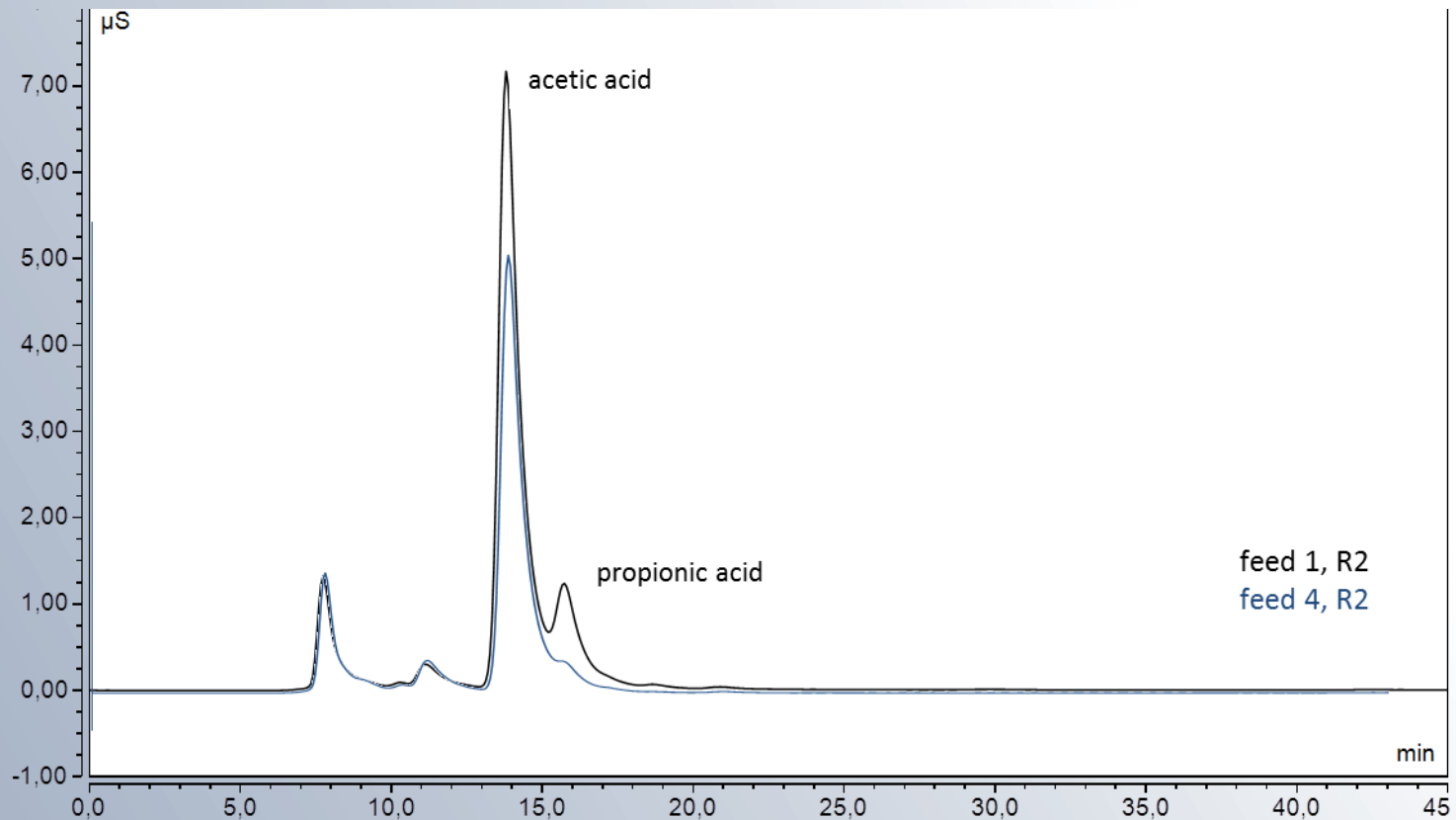


Chromatogramm aus dem Reaktorlauf: Proben: 26, 54, 78, 97

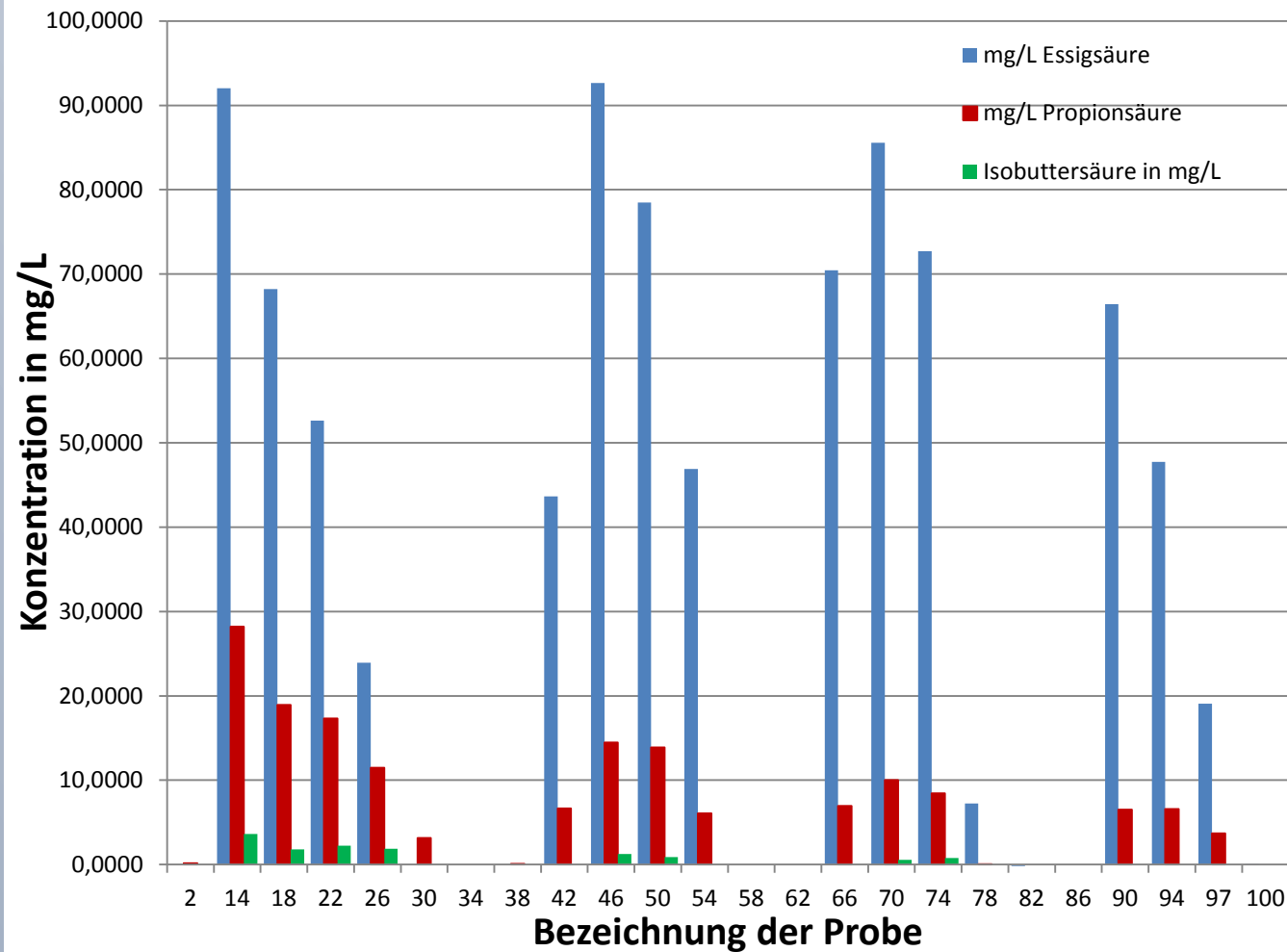


GEFÖRDERT VOM

Representativer Ausschnitt

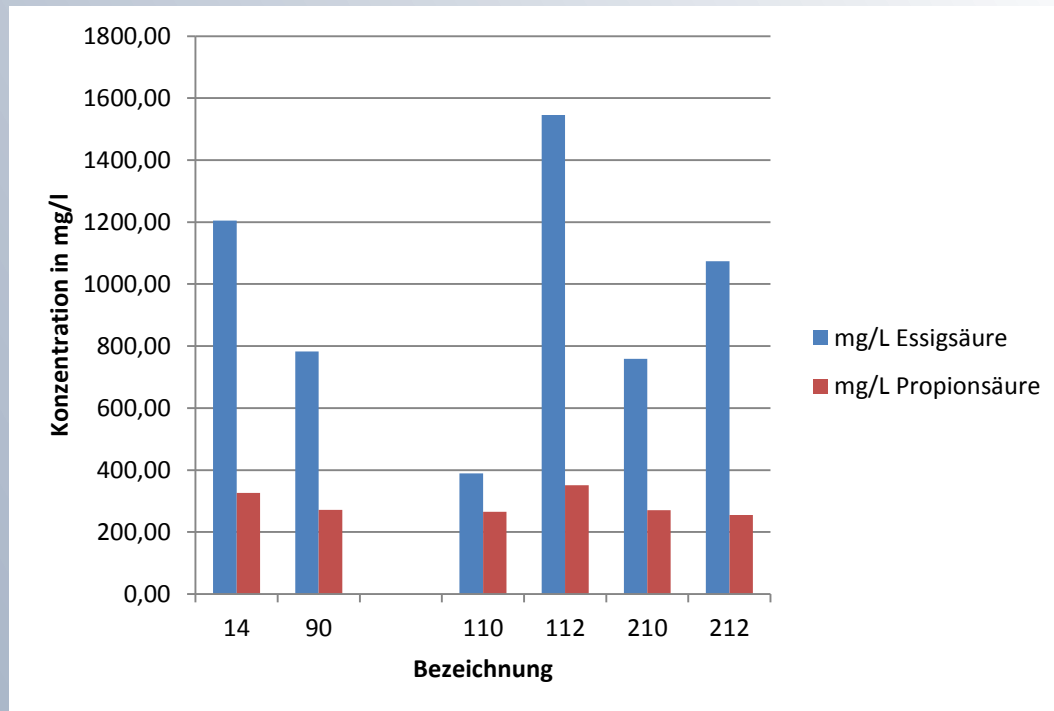


Bezeichnung	Erklärung	mg/L Essigsäure	mg/L Propionsäure	Isobuttersäure in mg/L
2	Exp. 1: Feed1 R2 1. Fermentatation, 2,5g/L Glucose (Start der Fermentation)	0,0000	0,1593	
14	Exp. 1: Feed1 R2 1. Fermentatation, 2,5g/L Glucose (3d)	92,0312	28,2115	3,618798956
18	Exp. 1: Feed1 R2 1. Fermentatation, 2,5g/L Glucose (4d)	68,2356	18,9138	1,793733681
22	Exp. 1: Feed1 R2 1. Fermentatation, 2,5g/L Glucose (7d)	52,6427	17,3316	2,221932115
26	Exp. 1: Feed1 R2 1. Fermentatation, 2,5g/L Glucose (9d)	23,9251	11,4935	1,877284595
30	Exp. 1: Feed1 R2 1. Fermentatation, 2,5g/L Glucose (11d)	0,0000	3,1384	0
34	Exp. 1: Feed1 R2 1. Fermentatation, 2,5g/L Glucose (Ende, 14)	0,0000		
38	Exp. 1: Feed1 R2 2. Fermentatation, neue Zugabe von 2,5g/L Glucose (21d)	0,0000	0,0809	
42	Exp. 1: Feed1 R2 2. Fermentatation, 2,5g/L Glucose (22d)	43,6599	6,6449	0
46	Exp. 1: Feed1 R2 2. Fermentatation, 2,5g/L Glucose (23d)	92,6630	14,4674	1,261096606
50	Exp. 1: Feed1 R2 2. Fermentatation, 2,5g/L Glucose (24d)	78,4727	13,8851	0,90078329
54	Exp. 1: Feed1 R2 2. Fermentatation, 2,5g/L Glucose (25d)	46,9002	6,0574	
58	Exp. 1: Feed1 R2 2. Fermentatation, 2,5g/L Glucose (30d)	0,0000		
62	Exp. 1: Feed1 R2 2. Fermentatation, neue Zugabe von 2,5g/L Glucose (42d)	0,0000		
66	Exp. 1: Feed1 R2 2. Fermentatation, 2,5g/L Glucose (43d)	70,4368	6,9556	
70	Exp. 1: Feed1 R2 2. Fermentatation, 2,5g/L Glucose (44d)	85,5772	10,0104	0,558746736
74	Exp. 1: Feed1 R2 2. Fermentatation, 2,5g/L Glucose (45d)	72,6989	8,4439	0,775456919
78	Exp. 1: Feed1 R2 2. Fermentatation, 2,5g/L Glucose (49d)	7,2309	0,0026	
82	Exp. 1: Feed1 R2 2. Fermentatation, 2,5g/L Glucose (51d)	-0,1841		
86	Exp. 1: Feed1 R2 2. Fermentatation, neue Zugabe von 2,5g/L Glucose (56d)	0,0000		
90	Exp. 1: Feed1 R2 2. Fermentatation, 2,5g/L Glucose (57d)	66,4134	6,5117	0
94	Exp. 1: Feed1 R2 2. Fermentatation, 2,5g/L Glucose (58d)	47,7520	6,5875	0
97	Exp. 1: Feed1 R2 2. Fermentatation, 2,5g/L Glucose (59d)	19,0749	3,6893	0
100	Exp. 1: Feed1 R2 2. Fermentatation, 2,5g/L Glucose (60d)	0,0343	0,0000	



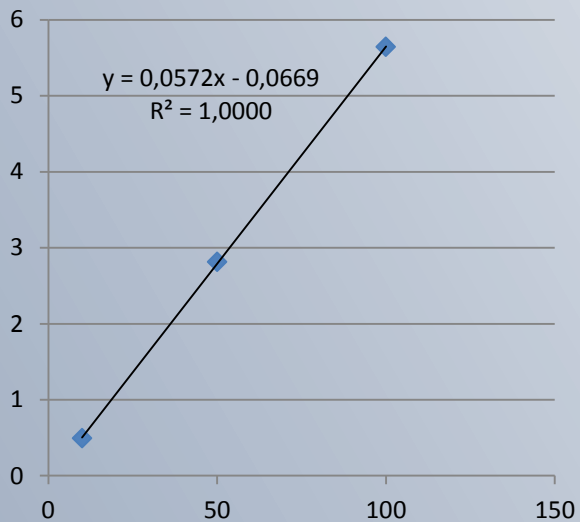
Ergebnisse im Vergleich mit weiteren Reaktordurchläufen

Bezeichnung	Erklärung	mg/L Essigsäure	mg/L Propionsäure
14 Exp. 1: Feed1 R2 (höchster FOS/TAC), 1. Fermentation, 2,5g/L Glucose (23d)		1204,89	326,34
90 Exp. 1: Feed4 R2 (s.o), 4. Fermentation, 2,5g/L Glucose (10 bis 13d /Feed)		782,13	271,76
110 Exp. 2: Feed1 R1 (kl. S-Konz., höchster FOS/TAC), 1. Fermentation, 2,5g/L Glucose		389,52	265,46
112 Exp. 2: Feed1 R3 (gr. S-Konz., höchster FOS/TAC) 1. Fermentation, 5g/L Glucose		1545,62	351,44
210 Exp. 2: Feed6 R1 (s.o), 6 Fermentation, 2,5g/L Glucose		759,23	270,41
212 Exp. 2: Feed6 R3 (s.o), 6. Fermentation, 5g/L Glucose		1073,93	255,38



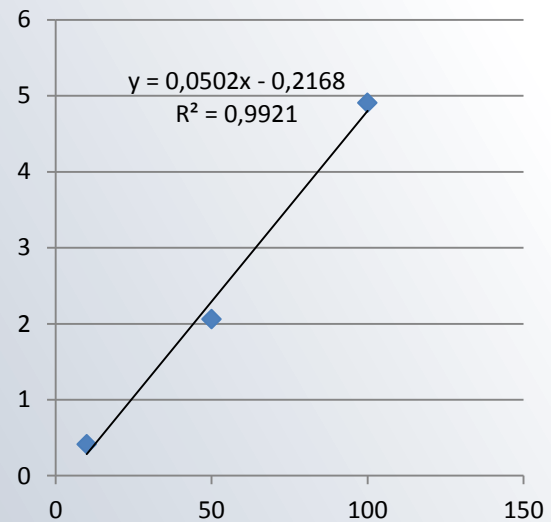
Standardreihe

Area $\mu\text{S}^*\text{min}$ Essigsäure



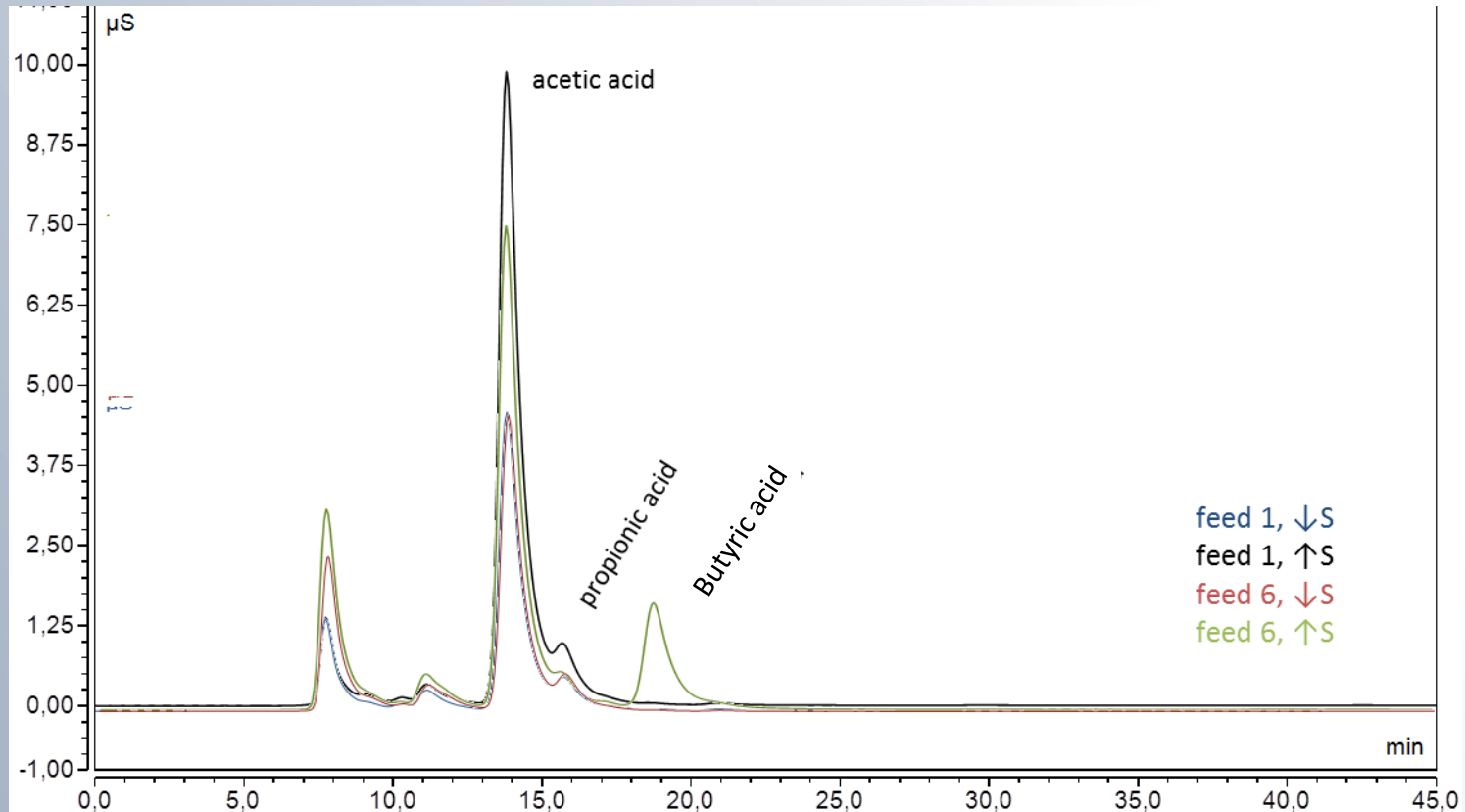
◆ Area $\mu\text{S}^*\text{min}$ Essigsäure
— Linear (Area $\mu\text{S}^*\text{min}$ Essigsäure)

Area $\mu\text{S}^*\text{min}$ Propionsäure



◆ Area $\mu\text{S}^*\text{min}$ Propionsäure
— Linear (Area $\mu\text{S}^*\text{min}$ Propionsäure)

Representative Ergebnisse bei Zugabe von 2,5 and 5 g_{Glucose}/L



feed 1, $\downarrow\text{S}$
feed 1, $\uparrow\text{S}$
feed 6, $\downarrow\text{S}$
feed 6, $\uparrow\text{S}$

Ausblick

- Weitere Messungen zum Abgleich mit den Reaktordurchläufen mit Ionenchromatographie zur Bestimmung von Fettsäuren
- Bestimmung von Zuckern mit Ionenchromatographie, vor allem auch bei anderen Substraten
- Vergleich der Messungen mit GC-MS Ergebnissen
- GC-MS Headspace zur Erfassung anderer Substanzen
- Einsatz von Dünnschichtchromatographie zur schnellen Erfassung möglichst vieler Substanzen und schnelle Erfassung von Isobutylsäure oder Buttersäure
- NIR/Raman evtl. SERS und evtl. in Kombination mit Mikrosystemen zur on-line Überwachung

Danksagung

- Ellen Euchner
- Bettina Manns

