

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Juli 2020 (30.07.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/152017 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C12M 1/107 (2006.01) *C12M 1/36* (2006.01)
C12M 1/34 (2006.01) *C12P 5/02* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/050988

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Januar 2020 (16.01.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2019 000 581.3
26. Januar 2019 (26.01.2019) DE

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder: **KAZDA, Marian** [AT/DE]; Kelternweg 75,
89075 Ulm (DE).

(74) Anwalt: **HÖFER, Friederike**; Dreikönigsgasse 10, 89073
Ulm (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR AUTOMATICALLY MONITORING BIOGAS REACTORS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUTOMATISCHEN ÜBERWACHUNG VON BIOGASREAKTOREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for automatically monitoring the stability of methane generation in one or more biogas reactors for anaerobically fermenting an organic substance, having the steps of: - determining the CO₂ partial pressure (pCO₂) in the liquid reactor contents under anaerobic measuring conditions during the biogas generation process using a measuring system, wherein the CO₂ measured values are automatically ascertained in adjustable periodic time intervals, and - using the ascertained values as parameters for a process evaluation in order to assess the stability of the biogas and methane formation process. The methane generation process can also be a biological methanation process, in particular a biological methanation in an *in situ* method, in which the organic substance is supplied in addition to hydrogen and optionally carbon dioxide. The invention allows an automatic monitoring of the process stability in the bioreactor, said monitoring accompanying the process, using the CO₂ partial pressure values ascertained in the reactor contents.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum automatischen Überwachen der Stabilität der Methanerzeugung in einem oder mehreren Biogasreaktoren zur anaeroben Vergärung von organischer Substanz mit den Schritten: - Bestimmen des CO₂-Partialdrucks (pCO₂) im flüssigen Reaktorinhalt unter anaeroben Messbedingungen mit einem Messsystem während der Biogaserzeugung, wobei die pCO₂-Messwerte automatisch in regelmäßigen einstellbaren Zeitabständen ermittelt werden, und - Einsetzen der ermittelten Werte zur prozesstechnischen Bewertung als Parameter zur Stabilitätsbeurteilung des Prozesses der Biogas- und Methanbildung. Die Methanerzeugung kann auch eine biologischen Methanisierung sein, insbesondere eine biologische Methanisierung im *in situ*-Verfahren, bei der der organischen Substanz zusätzlich Wasserstoff und gegebenenfalls Kohlendioxid zugeführt werden. Die vorliegende Erfindung ermöglicht die prozessbegleitende automatische Überwachung der Prozessstabilität im Bioreaktor anhand der im Reaktorinhalt ermittelten CO₂-Partialdruck-Werte.



WO 2020/152017 A1

VERFAHREN ZUR AUTOMATISCHEN ÜBERWACHUNG VON BIOGASREAKTOREN

Gebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur automatischen Überwachung von Biogasreaktoren.

Hintergrund der Erfindung

- 10 Biogasanlagen werden zur Erzeugung von Biogas durch Vergärung von Biomasse eingesetzt. Als Biomasse kommen beispielweise Substrate aus dem landwirtschaftlichen Bereich, wie tierische Exkremente (Gülle), Energiepflanzen, wie Getreide, Zuckerrüben, Mais- und Grassilage, oder Material aus der Biotonne, Bioabfälle oder Abfallprodukte aus der Lebensmittelproduktion in Frage. Die Biomasse umfasst daher eine oder mehrere organische Substanzen.

15

- In einer Biogasanlage, umfassend einen Bioreaktor, erfolgt der mikrobielle Abbau bzw. die Vergärung der organischen Substanzen in „anaerober“ Art und Weise, d.h. ohne Sauerstoff. Die Abwesenheit von Sauerstoff ist erforderlich, weil die verwendeten methanbildenden Mikroorganismen Sauerstoff-empfindlich sind. Hauptprodukte
20 des anaeroben Abbaus und damit des erzeugten Biogases sind Methan (CH_4) und Kohlendioxid (CO_2), die beide gasförmig sind und daher vom flüssigen und festen Gärsubstrat in den Gasraum des Biogasreaktors aufsteigen. Der als Nebenprodukt verbleibende Gärrest kann als Dünger Verwendung finden.

- 25 Das entstandene Gas aus der Biogasanlage wird häufig vor Ort in einem Blockheizkraftwerk (BHKW) zur Strom- und Wärmeerzeugung verwendet. Auch besteht die Möglichkeit, das gewonnene Gas zu Biomethan aufzureinigen und dieses ins Erdgasnetz einzuspeisen.

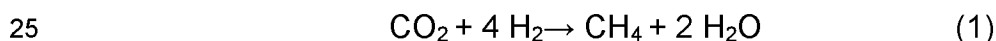
- 30 Die anaerobe Vergärung organischer Substanzen wird in Deutschland in ca. 9000 Biogasanlagen zur Methanerzeugung verwendet; in Europa gibt es ebenfalls mehrere Tausend Biogasanlagen. Die meisten Biogasreaktoren sind drucklose Behälter von teilweise mehr als 1000 m^3 Volumen, in denen unter Sauerstoffausschluss aus

der zugeführten organischen Substanz, bevorzugt landwirtschaftliche Substrate oder organische Reststoffe, in mehreren Stufen Methan gebildet wird.

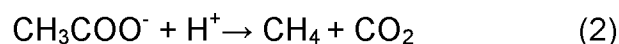
Der anaerobe Abbau- oder Vergärungsprozess der organischen Substanz in einem Bioreaktor zu Methan wird in 4 aufeinanderfolgende biochemische Stufen unterteilt. Bei zumeist kontinuierlich erfolgender Substratzufuhr zum Bioreaktor, finden diese 4 Stufen oder Phasen im Bioreaktor parallel statt. Die vier Stufen sind die Hydrolyse (1. Stufe), Acidogenese oder Versäuerungsstufe (2. Stufe), Acetogenese oder essigbildende Stufe (3. Stufe) und Methanogenese oder methanbildende Stufe (4. Stufe). Die 4 Stufen sind im Ablaufschema von Figur 1 im Einzelnen dargestellt.

In der ersten Stufe, der Hydrolyse, werden Makromoleküle in Monomere und lösliche Oligomere zerlegt. In der anschließenden Acidogenese werden Carbonsäuren, kurzkettige Fettsäuren und Alkohole gebildet. In dieser Stufe entstehen mit Wasserstoff, Kohlendioxid und Essigsäure Edukte der späteren Methanbildung. Im dritten Schritt, der Acetogenese, werden die zuvor gebildeten Alkohole, kurzkettigen Fett- und Carbonsäuren zur Essigsäure bzw. Acetat umgebaut. In der letzten Stufe produzieren Mikroorganismen, die zur Gruppe der sog. Archaeen gehören, aus Wasserstoff und Kohlendioxid (Wasserstoffverwertender Weg oder hydrogenotrophe Methanogenese) gemäß nachfolgender Reaktionsgleichung (1) bzw. aus der Essigsäure (Essigsäure spaltender Weg oder acetoklastische Methanogenese) gemäß nachfolgender Reaktionsgleichung (2) Methan:

hydrogenotrophe Methanogenese:



acetoklastische Methanogenese:



Das gebildete Methan entweicht gemeinsam mit überschüssigem CO_2 aus dem Reaktorgärsubstrat. Die vier Stufen lassen sich dabei nicht strikt voneinander trennen, da beispielsweise auch schon in der Acidogenese Essigsäure und Wasserstoff entstehen.

Es gibt bereits eine große Anzahl von Veröffentlichungen aus dem Stand der Technik in diesem Bereich, von denen hier die Folgenden erwähnt werden sollen:

So beschreibt die DE 34 27 976 A1 ein Verfahren und eine Vorrichtung zur anaeroben Behandlung von Substraten mit organischen Stoffen zur Erzeugung von Biogas. Hierbei wird in einem Zweistufen-Reaktor der Reaktor in 2 Reaktorräume aufgeteilt, wobei im ersten Reaktorraum die Hydrolyse- und Säurebildung und im zweiten Reaktorraum die Methanbildung erfolgt. Um einen größeren Anteil an Methan zu erzeugen und einen hohen Abbaugrad bei kurzer Verweilzeit zu erzielen, wird eine kontinuierliche Reduzierung des Wasserstoffpartialdrucks und damit die Einstellung des pH-Werts im ersten Reaktor durchgeführt, wodurch ein erhöhter Essigsäureanteil und eine optimale Verteilung an besser abbaubaren Stoffwechselprodukten erfolgen soll.

Die DE 10 2014 006 501 A1 bezieht sich auf ein Verfahren zur Erzeugung von Biogas. Hierbei soll die Wirtschaftlichkeit der Anlage dadurch gesteigert werden, dass die erzeugte Biogasmenge durch eine Veränderung des Mengenstroms der zugegebenen Stoffe so beeinflusst wird, dass unter Berücksichtigung der Stabilität des biologischen Prozesses stets der maximale Gewinn der Anlage erzielt wird. Hierzu werden regelmäßig und in relativ kurzen Zeitabständen eine oder mehrere, die Stabilität des Gärprozesses charakterisierende Kenngrößen bestimmt und automatisiert oder teilautomatisiert berücksichtigt, indem der Mengenstrom an zugeführten organischen Stoffen so angepasst wird, dass die Kenngrößen Werte annehmen, die einem stabilen Gärprozess entsprechen. Der Mengenstrom wird anhand eines empirischen Modells bestimmt. Eine der Kenngrößen ist der FOS/TAC-Wert.

Ein Ansatz zur Prozessintensivierung ist in der DE 10 2010 043 779 A1 beschrieben, wonach zur gezielten Vermehrung von acetogenen Mikroorganismen einer Biogasanlage adaptionsauslösende Substrate zudosiert werden, so dass höhermolekulare Carbonsäuren beschleunigt abgebaut werden.

Weiterhin offenbart die WO 2007/014717 A1 ein Verfahren zur Herstellung von Biogas, wobei Biomasse unter anaeroben Bedingungen vergoren wird und dann im Gegensatz zum üblichen Verfahren, das ohne Sauerstoff betrieben wird, dosierter Ein-

trag von Sauerstoff bzw. Luft in das Gärsubstrat des Methanbildungsreaktors erfolgt, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit der Vergärungsvorgangs erhöht wird.

Es hat sich herausgestellt, dass für einen sicheren und störungsfreien Betrieb einer Biogasanlage die Prozessstabilität entscheidend ist. Prozessstabilität bedeutet, dass die einzelnen Stufen - Hydrolyse (1. Stufe), Acidogenese (2. Stufe), Acetogenese (3. Stufe) und Methanogenese (4. Stufe) - im Biogasreaktor miteinander im Gleichgewicht stehen. Damit zwischen allen Stufen des anaeroben Abbaus Gleichgewicht vorliegt, sollten möglichst eine gleichmäßige Substratzufuhr, konstante Substratzusammensetzung sowie konstante Gärbedingungen vorliegen. Dies ist jedoch nicht immer möglich.

Das Gleichgewicht des anaeroben Abbaus zwischen den beschriebenen 4 Stufen ist daher entscheidend für die Prozessstabilität und hohe Methanausbeuten. Eine Störung des Gleichgewichts kann durch verschiedene Faktoren, wie Temperaturänderung, Hemmstoffe, Nährstoffmangel, Änderung der Substratzufuhr, z.B. zu hohe Substratzufuhr (Raumbelastung), Änderung der Substratzusammensetzung, Anreicherung von Säuren, Verschlechterung der Lebensbedingungen der methanbildenden Mikroorganismen in der letzten Stufe des Abbaus, eintreten. Insbesondere die Änderung der Substratzufuhr und -zusammensetzung spielen häufig eine Rolle, da Anlagenbetreiber naturgemäß die Biogasproduktion maximieren möchten, was sie durch eine erhöhte Zufuhr an organischer Substanz mit verbesserter Abbaubarkeit zu erreichen versuchen.

Eine weitere Gefahr für die Prozessstabilität ist die flexible Fahrweise vieler Anlagen, die bedarfsgerecht zu bestimmten Tageszeiten oder an bestimmten Wochentagen besonders viel Biogas produzieren und verstromen möchten. Die steigende bzw. variable Raumbelastung (Zufuhr organischer Substanz pro Fermentervolumen und Zeit) und verringerte Verweildauer können zu einer Prozessstörung führen. Dabei entsteht ein Ungleichgewicht zwischen Säureproduktion (erste drei Stufen) und Säureabbau in der Methanogenese (Voß, E., Weichgrebe, D., Rosenwinkel, K.-H. (2009). FOS/TAC: Herleitung, Methodik, Anwendung und Aussagekraft, Internationale Wissenschaftstagung Biogas Science 3, 675 – 682). Die organischen Säuren reichern sich an und durch eine Abnahme des pH-Wertes im Gärsubstrat werden die Lebens-

bedingungen für die methanogenen Archaeen zunehmend ungünstig. Als Folge nehmen die Methanproduktion und die Methangehalte im Biogas ab. Wenn dieser Zustand länger andauert bzw. unbemerkt bleibt, kann dies bis zu einem kompletten Prozessversagen mit erheblichen wirtschaftlichen Konsequenzen führen, wie mehrwöchiger Produktionsausfall, Entsorgung des Fermenterinhaltes, neues Anfahren der Anlage, etc.

Eine Möglichkeit, einen Anlagestillstand zu vermeiden, ist es, den Anlagenbetrieb mit hohen Sicherheitsreserven durchzuführen, ohne die Potentiale der Anlage wirklich auszuschöpfen. Dies führt aber zu deutlichen Erlösverlusten und daher letztlich einer nicht wirtschaftlichen Betriebsweise, die unerwünscht ist.

Obwohl bereits viele Ansätze für die Prozessüberwachung angewandt und getestet worden sind, ist eine breite Anwendung einer prozessbiologiebezogenen Mess- und Regelungstechnik in der Biogaspraxis bislang nicht möglich (siehe Nguyen, D., Gadhamshetty, V., Nitayavardhana, S., Khanal, S. K. (2015), Automatic process control in anaerobic digestion technology: A critical review, Bioresource Technology, 193, 513–522). Ein Bedarf hierfür wird aber mit fortschreitender Flexibilisierung der Biogasproduktion zunehmen.

Es besteht deshalb verstärkt ein Bedürfnis, Parameter der Prozessstabilität für einen Bioreaktor zu erfassen, diese zu beurteilen und diese Information an den Anlagenbetreiber zeitnah weiter zu geben.

Wie bereits beschrieben, entstehen beim anaeroben Abbau organische Säuren, die nachfolgend abgebaut werden müssen, um den Fermenterinhalt nicht zu übersäuern, da die Gefahr des Stillstands der Methanproduktion besteht. Für einen effizienten Betrieb der Biogasanlage ist es daher unerlässlich, ein Ungleichgewicht zwischen Säureproduktion und Säureabbau möglichst frühzeitig zu erkennen, um entsprechende Gegenmaßnahmen, wie z.B. die Verringerung der Biomassezufuhr, einzuleiten. Daher ist es erforderlich, die Dynamik der mikrobiellen Prozesse und den Zustand des anaeroben Abbaus durch geeignete Systeme zu überwachen.

Der pH-Wert der Reaktorflüssigkeit würde sich auf den ersten Blick als Überwachungsparameter hierfür anbieten. Die anaeroben Biogasreaktoren arbeiten in einem pH-Wert-Bereich von etwa 7,0 bis etwa 8,2, wo das System durch das vorhandene Hydrogenkarbonat eine sehr hohe Pufferkapazität aufweist. Der pH-Wert des Fermenterinhalt
5 es könnte auch einfach online gemessen werden. Dieser reagiert aber mit starker Verzögerung auf eine übermäßige Säureproduktion und zeigt somit kritische Entwicklungen erst nach dem Aufbrauchen des Puffers an, so dass entsprechende Gegenmaßnahmen nicht rechtzeitig erfolgen können. Daher ist die pH-Messung für eine Beurteilung der Prozessstabilität nicht geeignet. Eine prozessbegleitende (online) Messung des pH-Wertes ist aus diesen Gründen in der Biogaspraxis nicht bzw. nur sehr selten anzutreffen.

Bekannt ist auch, dass hohe Wasserstoffkonzentrationen eine Stoffwechselstörung in der Acetogenese (dritte Stufe des Abbaus) verursachen und eine Propionsäureakkumulation anzeigen (Weiland, P. (2010), Biogas production: current state and perspectives, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 85(4), 849–60). Aus diesem Grund wurde versucht, die Wasserstoffkonzentration im flüssigen Reaktorinhalt zu bestimmen. Experimentelle Gärversuche haben zwar hohe Sensitivität des benutzten Messsystems gezeigt (Boe, K., Batstone, D. J., Steyer, J.-P., Angelidaki, I. (2010),
15 State indicators for monitoring the anaerobic digestion process, *Water Research*, 44(20), 5973–80), aufgrund der Gerätekomplexität ist die Sensorik über einen experimentellen Ansatz bei der Überwachung der Prozessstabilität bislang jedoch nicht hinausgekommen.

25 Derzeit werden daher überwiegend zwei Methoden zur Beurteilung der Prozessstabilität verwendet:

Die erste Methode ist die Bestimmung der Konzentration kurzkettiger organischer Fettsäuren; die zweite Methode ist die Bestimmung des sogenannten FOS/TAC-Werts (Voß, E., 2009 et al. a.a.O., Nguyen, D. 2015 et al. a.a.O.).
30

Gemäß der ersten Methode wird die Konzentration kurzkettiger organischer Fettsäuren (Essig-, Propion- und Buttersäure) im flüssigen Reaktorinhalt mittels (Gas-)Chromatographie bestimmt. Hohe Konzentrationen von Essig- und Propions-

- äure und die Verschiebung ihres Verhältnisses zugunsten der Propionsäure zeugen von einer hohen Prozessbelastung. Diese Messungen erlauben eine sehr gute Prozessbeurteilung, bleiben jedoch wegen aufwendiger Probenvorbehandlung und Gerätebedienung spezialisierten Analyselabors vorbehalten. Die Kosten für eine Gaschromatographie-Anlage sind zudem hoch und ihre qualifizierte Wartung und Bedienung sind in der Biogaspraxis daher nicht möglich, so dass der Anlagenbetreiber auf ein entsprechendes Labor angewiesen ist. Seitens des Anlagenbetreibers werden die Proben dorthin versandt und die Ergebnisse liegen innerhalb von Tagen vor. Aus diesen Gründen scheidet diese Methode für eine automatische Überwachung der Stabilität der Biogasproduktion aus. Insbesondere der zeitliche Faktor, wonach Tage zwischen Probenahme und erhaltenem Ergebnis liegen, zeigt die begrenzte Einsetzbarkeit des Verfahrens auf. Die Bestimmung organischer Säuren durch Gaschromatographie ist in der Biogaspraxis vor Ort daher praktisch nicht einsetzbar.
- 15 Anwendungen, welche die Fettsäurenkonzentration direkt im Fermenterinhalt bestimmen (siehe Boe, K. et al., a.a.O. und Nielsen, H. B., Uellendahl, H., Ahring, B. K. (2007), Regulation and optimization of the biogas process: Propionate as a key parameter, *Biomass and Bioenergy*, 31(11–12), 820–830), bedürfen ebenfalls einer aufwendigen Probenvorbehandlung, wie Filterung, Zentrifugation, etc., was eine vor Ort-Messung in einer Biogasanlage kostspielig und störungsanfällig macht und einen weiten praktischen Einsatz ausschließt. Stockl und Öchsner (Stockl, A., Oechsner, H. (2012), Near-infrared spectroscopic online monitoring of process stability in biogas plants, *Engineering in Life Sciences*, 12(3), 295–305) haben den Einsatz drei gekoppelter NIRS-Sensoren im Pilotmaßstab vorgeschlagen und hohe Kalibrierwerte zwischen den Säurekonzentrationen und den NIRS-Werten erreicht; allerdings sind die Kosten der NIRS-Systeme noch relativ hoch. Weiterhin hat die Komplexität solcher Messeinrichtungen bislang zu keiner breiten Anwendung in der Biogaspraxis geführt (Nguyen et al. 2015, a.a.O.).
- 30 Gemäß der zweiten Methode wird der FOS/TAC-Wert bestimmt, der als Indikator der Prozessstabilität am weitesten verbreitet ist. In dieser Verhältniszahl gibt der FOS-Wert den Gehalt an Flüchtigen Organischen Säuren an und der TAC-Wert steht für Totales Alkalines Carbonat und bildet das Puffervermögen ab (Voß et al. 2009, a.a.O.). Es ist ein titrimetrischer Vergleich der Gesamtsäuren und der Pufferkapazi-

tät. Die meisten Arbeiten geben an, dass der FOS/TAC-Wert bei einem stabilen Prozess unterhalb von 0,4 liegen sollte. Hohe FOS/TAC-Werte sind ein Hinweis für eine zu hohe Konzentration an organischen Säuren bei gleichzeitiger Erschöpfung des Puffervermögens. Zu niedrige Werte, beispielsweise unterhalb von 0,1, deuten auf eine „Unterlast“ hin. Eine solche Anlage hat das Potenzial, mehr Substrat umzusetzen.

Der FOS/TAC-Wert wird über eine zwei-Stufen-Titration an einer Probe des Fermenterinhalt es ermittelt. Dabei wird eine Probe der Fermenterflüssigkeit entnommen und titriert. Hierzu wird ein pH-Meter, verbunden mit einem Titrierautomat und einer Dosiereinrichtung für die Säure, verwendet. Zunächst wird hierbei mit 0,1 M Schwefelsäure der TAC-Wert durch eine Titration der Probe von ihrem bestehenden pH-Wert auf einen pH-Wert von 5,0 ermittelt. Um den Gehalt an flüchtigen organischen Säuren (FOS-Wert) zu bestimmen, wird analog dem TAC-Wert die Probe weiter von pH 5 zu pH 4,3 titriert, da die Protonen in diesem pH-Bereich von den organischen Säuren aufgenommen werden. Nach der FOS/TAC-Bestimmung wird die titrierte Probe verworfen.

In der Biogaspraxis wird die FOS/TAC-Bestimmung in sehr unterschiedlichen Intervallen, insbesondere wöchentlich bis monatlich, vorgenommen, da dies mit hohem zeitlichen (Entnahme und Versand der Probe) und finanziellen Aufwand verbunden ist. Die beschriebene zweistufige Titration übersteigt meist die Möglichkeiten von Biogasanlagen in der Praxis. Zudem gehen bei Lagerung und Transport die mikrobiellen Prozesse weiter, so dass die spätere FOS/TAC-Bestimmung mit Fehlern behaftet sein kann. Dies erlaubt nicht, auf veränderte Substratzufuhr und -eigenschaften unmittelbar zu reagieren und die Anlage auf eine stabile Höchstleistung zu optimieren. In Labortests mit einem wünschenswerten Entnahmeintervall von Stunden bis Tagen kann die FOS/TAC-Bestimmung die Prozessstabilität zeitlich hochauflösend nicht abbilden, da eine häufige Entnahme der jeweils ca. 20-40 ml Probe über die Verringerung des Fermenterinhalt es zu einer Verfälschung der Ergebnisse bzw. der berechneten Biogaserträge führt. Eine Automatisierung ist somit nicht wirklich umsetzbar.

Wie bereits dargelegt, besteht aber ein großer Bedarf an einer online-Erfassung der Prozessstabilität von Biogasanlagen, um den höchstmöglichen Methanertrag aus den zugeführten Substraten und dem verfügbaren Fermentervolumen zu erzielen. Dies können die oben geschilderten beiden Methoden nicht bereitstellen. Zusätzlich
5 verstärkt wird dieser Bedarf durch den Übergang vieler Biogasanlagen mit konstanter Leistung in die flexible Stromproduktion. Eine stoßweise Substratzufuhr, um zeitgerecht über zusätzliche Biogasmengen zu verfügen, fördert insbesondere die ersten Stufen des anaeroben Abbaus und kann die Prozessstabilität zusätzlich belasten, wie bereits erläutert wurde. Aus diesen Gründen ist der Bedarf an einer automatisier-
10 ten Anlageüberwachung aktuell sehr hoch und auch wirtschaftlich vorteilhaft.

Auch zur automatisierten Überwachung von Biogasanlagen gibt es eine Reihe an Veröffentlichungen aus dem Stand der Technik. Beispielhaft werden die folgenden angeführt und kurz erläutert:

15 Eine Möglichkeit für eine automatisierte Anlagenüberwachung wird beispielsweise in der EP 2 078 947 A2 offenbart, die eine Messvorrichtung und ein Messverfahren zur automatisierten Messung der Eigenschaften des in einer Biogasanlage befindlichen Faulschlammes beschreibt. Die Methode basiert analog zum TAC-Wert auf der Erfas-
20 sung des Hydrogenkarbonats, das die Pufferleistung des Systems abbildet. In einem Messzylinder wird aus der entnommenen Probe des Biogasreaktors das gelöste Hydrogenkarbonat durch Salzsäurezugabe freigesetzt. Anschließend wird mittels einer Gasmengenerfassungsvorrichtung die Menge des entstandenen Gases be-
stimmt. Da dieser Ansatz die Fettsäurebelastung des Prozesses nicht erfasst, ist er
25 der FOS/TAC-Bestimmung von der Aussagekraft her unterlegen und obendrein technisch sehr komplex durchzuführen.

Ferner wird in der in DE 10 2016 013 068 A1 eine automatisierte FOS/TAC-Bestimmung in Biogasanlagen zur anaeroben Nassvergärung von organischen Stoffen offenbart. Hierbei wird eine Bypass-Leitung aus dem Biogasreaktor als Dosierein-
30 richtung verwendet, die zur Entnahme einer repräsentativen Probe dient. Bei der Probengewinnung wird diese Leitung an zwei Stellen (3-Wege-Armatur) automatisch geschlossen und eine Probe abgezweigt. Durch eine nachfolgend angeordnete Abscheidevorrichtung werden die festen Bestandteile weitgehend abgetrennt und die

erhaltene dünnflüssige Probe mit destilliertem Wasser verdünnt. Anschließend wird mit verdünnter Schwefelsäure pH-Wert-gesteuert titriert. Eine Steuereinrichtung berechnet aus den verbrauchten Säuremengen den FOS/TAC-Wert und gibt diesen über eine Schnittstelle aus. Die titrierte Probe wird danach in ein Abwassersystem entleert und die ganze Einheit mittels einer Spüleinrichtung gereinigt. Das in der DE 10 2016 013 068 A1 angegebene Verfahren ist daher sehr komplex. Es muss eine Bypass-Leitung eingerichtet werden und es werden zum Beispiel Ventile, Spüleinrichtungen, Abwasserzugänge, Vorratsgefäße für Schwefelsäure und destilliertes Wasser benötigt. Dadurch beinhaltet diese automatisierte FOS/TAC-Bestimmung eine ganze Reihe potentieller Probleme. Dies betrifft beispielweise das automatische Öffnen und Schließen der 3-Wege-Ventile, Mengenfehler bei der Entnahme, Totvolumina der Leitungen, automatisches Befüllen und Entnahme des Probeninhaltes der Zentrifuge sowie ihre Reinigung, Dosiereinrichtungen für Probe und Verdünnungswasser, Reinigung der Abscheidevorrichtung durch Rückspülung etc. Durch den hohen Installationsaufwand und die technische Komplexität dieses vorgeschlagenen Verfahrens ist eine praxisnahe Verwendung in Biogasanlagen nicht bzw. kaum möglich.

Schließlich bezieht sich die DE 10 2011 110 638 A1 auf ein Verfahren zur Regelung einer Biogasanlage, wobei die Zufuhr von Substraten in einen Fermenter (1) und einen Nachgärer (2) der Biogasanlage durch ein Regelungssystem (3) im laufenden Betrieb der Biogasanlage geregelt wird, dem als Eingangsgröße (4) eine durch Computersimulation bestimmte Substratzufuhrstrategie zugefügt wird, die nach Maßgabe der verfügbaren Substrate bestimmt wird. Dies ist ebenfalls ein sehr komplexes Mess- und Regelverfahren für Biogasanlagen, wobei eine Vielzahl von Parametern Berücksichtigung findet.

Gemäß einem weiteren Aspekt, der für die vorliegende Erfindung relevant ist, kann eine Biogasanlage auch zur Stromspeicherung eingesetzt werden:

Die im Rahmen der Energiewende zunehmende Stromproduktion aus Wind- und Solarkraftwerken (Photovoltaik-Anlagen) führt zu Produktionsspitzen, die im gesamten Energiesystem abgefangen werden müssen. Aktuell wird in Deutschland bei neu installierten Photovoltaik-Anlagen eine Drosselung auf 60 bzw. 70 % der Peakleistung

voreingestellt. Bei größeren Anlagen steuert der Netzbetreiber die aktuelle Leistung der Anlage. Ebenso müssen Windkraftwerke teilweise abgeregelt werden, da sonst die Netzstabilität gefährdet sein könnte. In den kommenden Jahren wird die weiter steigende Stromproduktion aus Wind- und Solarkraftwerken diese Problematik verschärfen.

In Deutschland werden im kommenden Jahrzehnt viele der derzeit im Betrieb befindlichen ca. 9.000 Biogasanlagen nach dem Auslaufen der EEG-Förderung über die reine Stromproduktion kaum mehr wirtschaftlich betrieben werden können.

Hierfür wurde das energiewirtschaftliche „Power-to-Gas-Konzept“ (abgekürzt als „PtG“) entwickelt, bei dem überschüssiger Strom aus erneuerbaren Energiequellen dazu verwendet wird, durch Wasserelektrolyse Wasserstoff zu produzieren. Dieser Wasserstoff kann in einem zweiten Schritt unter Verwendung von Kohlendioxid (CO₂) zu Methan umgewandelt werden. Eine andere Option der PtG-Technologie, den Wasserstoff direkt als Energieträger zu speichern und zu verwenden, ist technisch sehr aufwändig, so dass die Speicherung von Methan im Erdgasnetz als eigentliche Option bleibt. Es ist daher vorstellbar, dass für Biogasanlagen das biologische Power-to-Gas-Verfahren ein Weg zu mehr Rentabilität sein wird, zumal das regenerativ produzierte „Bio-Erdgas“ an Akzeptanz und Bedeutung zunehmen wird. Mit einem weiter zunehmenden Anteil an regenerativem Strom wird die Notwendigkeit der Energiespeicherung stark ansteigen und somit ist mit einem breiten Einsatz des biologischen PtG-Verfahrens zu rechnen.

Die Power-to-Gas-Konzepte sind ein Weg, wie die überschüssige Energie abgefangen und im Erdgasnetz gespeichert werden kann. Es stehen hierzu zwei PtG-Verfahren zur Verfügung: (1) das katalytische Verfahren und (2) das biologische Verfahren (Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., Koch, A.M., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R., Kolb, T. (2016), Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review, Renewable Energy 85, 1371-1390). Die nachfolgende biologische Methanisierung wird auch als biologische Wasserstoff-Methanisierung bezeichnet.

Die biologische Methanisierung kann entweder *in situ*, d.h. in einem bestehenden Biogasreaktor, in den zusätzlich Wasserstoff eingeblasen wird, oder *ex situ* in einem

separaten Reaktor, der mit beiden Gasen beaufschlagt wird, erfolgen. In beiden Verfahren setzen methanogene Archaeen Wasserstoff und Kohlendioxid zum Methan um, d.h. es finden die bereits geschilderten Reaktionen statt, die bei der Erzeugung von Biogas in Biogasanlagen erläutert wurden.

5

In beiden PtG-Verfahren liegen Kohlendioxid und Wasserstoff zweckmäßigerweise stöchiometrisch im Verhältnis von 1:4 vor. Dies ist insbesondere in der biologischen Wasserstoff-Methanisierung bei der Nutzung eines getrennten Methanisierungsreaktors erforderlich. Bei der *in situ*-Methanisierung wird meist nur Wasserstoff zudosiert und ggf. auch das entstandene methanreiche Biogas mit bis zu 10 % Wasserstoff rezirkuliert, um die Methangehalte weiter zu erhöhen und den Anteil an Wasserstoff im Produkt zu reduzieren.

10

15

Es gibt hierzu ebenfalls zahlreiche Veröffentlichungen, von denen hier einige herausgegriffen werden sollen:

20

Beispielweise wird in der DE 10 2011 015 415 A1 die biologische Methanisierung im *ex situ* Verfahren in getrennten Methan-Druck-Reaktoren realisiert. In einem vorgeschalteten Biogasreaktor wird eine Perkolatflüssigkeit durch anaeroben mikrobiellen Abbau von Biomasse hergestellt. Im nachfolgenden Druckreaktor wird im Perkolat über eine Druckerhöhung auf bis zu 100 bar die Verfügbarkeit von H₂ und CO₂ für die Mikroorganismen gesteigert. Die Verfügbarkeit von CO₂ wird hier nicht berücksichtigt und nicht überprüft.

25

In der DE 10 2009 053 593 A1 ist ein Verfahren zur Steigerung des Leistungspotentials von Biogasanlagen durch H₂-Zudosierung beschrieben. Hierbei wird auch eine optionale H₂-abhängige Steuerung mittels H₂-Sensoren hinsichtlich einer maximalen Methanbildungsrate beansprucht. Eine CO₂-abhängige Steuerung zur Erzielung derselben wird jedoch nicht offenbart.

30

Weiterhin bezieht sich die DE 10 2014 103 311 A1 im Bereich der Methanisierung u.a. auf die Nutzung der Kraftwerksabgase, um diese mit einer Methanisierungsanlage zu koppeln. Es ist u.a. die CO₂-Aufbereitung und die Abwärmenutzung der Me-

thanisierungsanlage beschrieben; eine Kontrolle des CO₂-Partialdruckes im Methanisierungsprozess ist aber nicht vorgesehen.

5 Gemäß der Offenbarung der WO 2013/060331 A1 wird die Wasserstoffzudosierung zur Erhöhung der Methangehalte im Biogas (biogas upgrading) beschrieben. Hierbei wird H₂ über eine permeable Membran zugeführt. Die Prozessparameter wurden laboranalytisch bestimmt (TOC, GC-TCD). Aus den Analysedaten wurden dann die anorganischen Kohlenstoffspezies (darunter auch CO₂) in der Flüssigkeit des Reaktors berechnet. Die erforderlichen Laboranalysen des Fermenterinhaltess schließen
10 jedoch eine Prozesskontrolle in Echtzeit aus. Ebenso wurden die Konzentrationen der Kohlenstoffspezies nicht als Prozessparameter betrachtet.

Ferner beziehen sich die DE 10 2016 000 070 A1 und die WO 2018/108810 A1 auf einen Methanisierungsreaktor, in dem an einer anaerob-bioreaktiven permeablen
15 Wand methanogene Archaeen die gasförmig zugeführten Edukte CO₂ und H₂ zu CH₄ umwandeln. Hierbei wird in der DE 10 2016 000 070 A1 auch die Konzentration der Edukte auf der Produktseite gemessen und diese Information zur Regelung des Differenzdruckes auf beiden Seiten der Reaktionswand eingesetzt (s. Patentanspruch 2). Diese Anwendung unterscheidet sich jedoch von der vorliegenden Erfindung insofern,
20 dass in der DE 10 2016 000 070 A1 nur außen in der Gasphase des Reaktors die CO₂-Konzentration gemessen wird, die biologische Methanisierung aber in der Flüssigphase stattfindet, wofür der dort auftretende CO₂-Partialdruck entscheidend wäre.

25 Ein Problem bei der *in situ*-Methanisierung ist, die Verfügbarkeit von CO₂ in der Flüssigphase des Reaktors, die - wie auch durch die oben angegebenen Veröffentlichungen gezeigt - regelmäßig nicht überwacht wird. Unter diesen Umständen kann die angestrebte intensive hydrogenotrophe Methanbildung den CO₂-Pool im Reaktor so weit verringern, dass es die weitere Methanogenese beeinträchtigt. Ebenfalls können
30 ein Anstieg des pH-Wertes und die Akkumulation von Fettsäuren den gesamten Prozess stören.

Bei der *in situ*-Methanisierung wird der Wasserstoff zudosiert, während CO₂ aus der mikrobiellen Umsetzung des Biogassubstrates, aber auch aus dem Karbonatpuffer-

system, entstammt. Intensive hydrogenotrophe Methanbildung führt dabei zur Erschöpfung des CO₂-Pools im Biogassubstrat, was einen Anstieg des pH-Wertes auf bis zu pH 9 führt. In der Folge werden die methanogenen Mikroorganismen inhibiert und die flüchtigen Fettsäuren reichern sich an, was zu einer Destabilisierung des gesamten Prozesses führt (Agneessens, L.M., Ottosen, L.D.M., Ottosen, N.V., Nielsen, J.L., Jonge, N., Fischer, Ch. H., Kofoed, M.V.W. (2017), In-situ biogas upgrading with pulse H₂ additions: The relevance of methanogen adaption and inorganic carbon level, Bioresource Technology 233, 256–263).

- 10 Es treten demnach sowohl bei der Biogaserzeugung als auch beim biologischen Methanisierungsverfahren Probleme hinsichtlich der Prozessstabilität auf.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Nachteile aus dem Stand der Technik zu überwinden und ein Verfahren bereitzustellen, das eine Überwachung der Prozessstabilität der im Biogasreaktor ablaufenden Reaktionen ermöglicht, so dass diese Information dem Anlagenbetreiber zeitnah zugänglich ist. Das Verfahren soll ohne großen technischen Aufwand und in relativ kostengünstiger Art und Weise in Biogasanlagen jeder Art und Größe in der Praxis in einfacher Weise verwirklicht sein und eine automatische Überwachung der Biogasanlage ermöglichen.

20

Kurze Beschreibung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung löst die oben geschilderte Aufgabe durch ein Verfahren zum automatischen Überwachen der Stabilität der Methanerzeugung in einem oder mehreren Biogasreaktoren zur anaeroben Vergärung von organischer Substanz mit den Schritten:

- Bestimmen des CO₂-Partialdrucks (pCO₂) im flüssigen Reaktorinhalt unter anaeroben Messbedingungen mit einem Messsystem während der Biogaserzeugung, wobei die pCO₂-Messwerte automatisch in regelmäßigen einstellbaren Zeitabständen ermittelt werden, und
- 30 - Einsetzen der ermittelten Werte zur prozesstechnischen Bewertung als Parameter zur Stabilitätsbeurteilung des Prozesses der Biogas- und Methanbildung.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zum automatischen Überwachen der Stabilität der Methanerzeugung in einem oder mehreren Biogasreaktoren zur an-

aeroben Vergärung von organischer Substanz, wobei die Methanerzeugung eine biologische Methanisierung, insbesondere eine biologische Methanisierung im *in situ*-Verfahren in einem Power-to-Gas-Verfahren, darstellt, wobei der organischen Substanz im anaeroben Reaktor zusätzlich Wasserstoff und gegebenenfalls auch

5 Kohlendioxid zugeführt werden, mit den Schritten:

- Bestimmen des CO_2 -Partialdrucks ($p\text{CO}_2$) im flüssigen Reaktorinhalt unter anaeroben Messbedingungen mit einem Messsystem während der Biogaserzeugung, wobei die $p\text{CO}_2$ -Messwerte automatisch in regelmäßigen einstellbaren Zeitabständen ermittelt werden, und

10 - Einsetzen der ermittelten Werte zur prozesstechnischen Bewertung als Parameter zur Stabilitätsbeurteilung des Prozesses der Biogas- und Methanbildung.

Das erfindungsgemäße Verfahren findet damit sowohl bei der Methanerzeugung in einer Biogasanlage als auch bei der biologischen Methanisierung Anwendung. Das beschriebene Verfahren könnte auch in der anaeroben (Methan-)Stufe der Abwasserreinigung sowie in allen anaeroben Prozessen mit dem Ziel der Methanerzeugung eingesetzt werden.

Bei der biologischen Methanisierung wird eine Biogasanlage oder ein externer Reaktor zur Erzeugung von Methan eingesetzt, jedoch wird zusätzlich Wasserstoff und gegebenenfalls auch Kohlendioxid zum Reaktorinhalt zugeführt. Im Einzelnen wandeln daher auch bei der biologischen Methanisierung hochspezialisierte Mikroorganismen, sog. Archaeen, biokatalytisch die Verbindungen Wasserstoff (H_2) und Kohlendioxid (CO_2) zu Methan (CH_4) um. Die mikrobiellen Stoffwechselprozesse laufen ebenfalls unter strikt anaeroben Bedingungen und in einer wässrigen Umgebung unter Verwendung von Gärsubstrat ab und wurden bereits im Einzelnen beschrieben. Im Gegensatz zum *ex situ*-Verfahren, bei dem die biologische Methanisierung in einer separaten Methanisierungsanlage erfolgt, wird beim *in situ*-Verfahren der Wasserstoff für die biologische Methanisierung direkt in das Gärmaterial des Fermentationsprozesses gegeben. Die biologische Methanisierung *in situ* wird daher in bestehenden, aus dem Stand der Technik bekannten Biogasreaktoren angewandt. Dabei erfolgt die Biogasbildung aus dem zugeführten organischen Substrat, unterstützt durch die zusätzliche H_2 -Einbringung. Bei der Zudosierung von H_2 wird das im flüssigen Reaktorsubstrat vorhandene CO_2 von den methanbildenden Archaeen ver-

braucht. Das aus der anaeroben Umsetzung dieses Substrats entstandene CO_2 (siehe Figur 1, Schritt 2 und 3) wird zusammen mit dem extern zugeführten H_2 in der hydrogenotrophen Methanogenese zu CH_4 . Bei der vorliegenden Erfindung ist das *in situ*-Verfahren bevorzugt. Die biologische Methanisierung spielt eine große Rolle für die Speicherung von Stromüberschüssen bei erneuerbaren Energien.

Auch in der biologischen Methanisierung ist die Erfassung des verfügbaren CO_2 -Pools im Substrat über die Messung des CO_2 -Partialdrucks im flüssigen Reaktorinhalt bislang nicht bekannt geworden. Die bisherigen PtG-Verfahren messen derzeit den pCO_2 in der Flüssigkeit ihrer Reaktoren nicht. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass dies ein unverzichtbarer Bestandteil des biologischen PtG-Verfahrens sein sollte. Wenn die CO_2 -Verfügbarkeit nicht überwacht wird, kann es zu einer Erschöpfung des CO_2 -Pools kommen, womit der Methanisierungsprozess ineffizient bzw. instabil wird. Die mangelnde Überwachung der CO_2 -Verfügbarkeit kann einer der Gründe sein, warum die biologische Methanisierung bislang kaum über den Pilotmaßstab hinausgekommen ist. Wenn – wie durch die beschriebene Erfindung möglich – die CO_2 -Verfügbarkeit erfasst und durch eine gezielte Zudosierung von CO_2 optimiert werden kann, kann eine konstant hohe Methanbildungsrate erreicht werden.

Die biologische Methanisierung erfordert daher begleitend zu einer H_2 -Zudosierung eine ständige Kontrolle des verfügbaren CO_2 -Pools im Biogassubstrat. Dies kann effektiv über die laufende Überwachung des CO_2 -Partialdrucks im flüssigen Reaktorinhalt erfolgen. Die vorliegende Erfindung stellt daher auch einen wesentlichen Baustein für eine effiziente und breite Anwendung des biologischen PtG-Verfahrens dar.

Die Ausführungen in der gesamten Beschreibung beziehen sich daher gleichermaßen auf beide Verfahren: die Methanerzeugung in einer Biogasanlage und die biologische Methanisierung, sofern nichts anderes angegeben wird, auch wenn nicht explizit hierauf verwiesen wird.

Das Verfahren der Erfindung bezieht sich demnach - bei Methanerzeugung als auch biologischer Methanisierung - auf eine direkte Messung des CO_2 -Partialdrucks (pCO_2) im flüssigen Inhalt des anaeroben Bioreaktors, der in kurzen Zeitabständen automatisch ermittelt wird. Die ermittelten Werte geben Aufschluss über die Prozess-

Stabilität der Biogas- und Methanbildung, so dass der Anlagenbetreiber bei sich an-
deutenden Problemen hinsichtlich der Stabilität des Verfahrens sofort reagieren
kann.

- 5 Die ermittelten Werte des CO_2 -Partialdrucks werden zur prozesstechnischen
Bewertung als Parameter für die Prozessstabilität der Biogas- und Methanbildung
herangezogen, d.h. diese werden beispielweise zu einem angenommenen oder
vorgegebenen Wertebereich in Bezug gesetzt und Abweichungen hierzu bestimmt.
Der angenommene oder vorgegebene Wertebereich stellt dabei beispielweise den
10 optimalen Wertebereich dar, in dem die Werte des CO_2 -Partialdrucks bevorzugt liegen
sollen, wenn das Verfahren stabil abläuft. Die optimalen Werte können sich dabei in
gewissen Grenzen von Bioreaktor zu Bioreaktor unterscheiden und hängen von einer
Vielzahl von Parametern, wie z.B. der Prozesstemperatur, Einbautiefe des
Messsystems, etc. ab. Man kann beispielsweise von Standard-Werten oder Standard-
15 Wertebereichen ausgehen, die durch den Fachmann für jeden Anwendungsfall
entsprechend modifiziert werden können. Zur Bestimmung eines geeigneten
Wertebereichs kann der Fachmann zum Beispiel eine Reihe an orientierenden
Messungen in der betreffenden Anlage durchführen.
- 20 Die Bewertung der ermittelten Werte, beispielweise durch einen Vergleich mit einem
gewünschten Wertebereich, sorgt dann für eine optimale Prozessführung. Auf Basis
der ermittelten CO_2 -Partialdruck-Werte kann dann in die Anlagensteuerung gezielt
manuell, teil- oder vollautomatisiert eingegriffen werden und beispielweise die Zufuhr
des Gärsubstrates entsprechend ausgestaltet werden. Dies sorgt unter Wahrung der
25 Prozessstabilität für eine bestmögliche Ausnutzung des Reaktorvolumens. Dadurch
können die Biogasanlagen eine bessere Wirtschaftlichkeit erreichen und sind für die
Einführung einer flexiblen Biogaserzeugung vorbereitet.

Die vorliegende Erfindung liefert demnach erstmalig ein Verfahren zum automati-
30 schen Überwachen einer Biogasanlage, bei dem der pCO_2 in der Flüssigphase eines
Biogasreaktors während der Biogaserzeugung als Parameter zur Stabilitätsbeurtei-
lung der Biogaserzeugung verwendet werden kann.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Die geschilderten und andere Aspekte, Vorteile und Merkmale gemäß der vorliegenden Erfindung werden in den nachfolgenden Abschnitten auch anhand der beigefügten Zeichnungen in näheren Einzelheiten beschrieben. In den Zeichnungen zeigt:

5

Figur 1 in schematischer Abbildung die Prozesse beim anaeroben Abbau organischer Substanz in einem Biogasreaktor anhand eines Ablaufschemas (die gestrichelten Pfeile beziehen sich auf Prozesse, welche durch die vorliegende Erfindung abgebildet werden.);

10

Figur 2 die relative Konzentration verschiedener Kohlenstoffverbindungen in einem Biogasreaktor, aufgetragen gegen den pH-Wert (Schraffur markiert den Bereich der Biogas- und Methanbildung) (nach Lower, S. K. Carbonate equilibria in natural waters, A Chem1 Reference Text, <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/summary?doi=10.1.1.214.2947>, modifiziert; siehe auch Stumm, W. und Morgan J.J. (2012), Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3. Ausgabe, Wiley, 1040 Seiten, Kapitel 4: Dissolved Carbon Dioxide und Libes, S. (2009): Introduction to Marine Biogeochemistry, Elsevier, 2. Ausgabe, 928 Seiten);

15

Figur 3 eine vereinfachte Darstellung der Quellen und Senken bei der Biogas-erzeugung, um die Verwendung der Messung des CO₂-Partialdrucks im flüssigen Reaktorinhalt als Verfahren zur Prozessüberwachung zu veranschaulichen;

20

Figur 4 eine beispielhafte Ausführungsform einer schematisch, vereinfachten Abbildung eines Bioreaktors, in dem ein Messsystem zum Messen des CO₂-Partialdrucks im flüssigen Reaktorinhalt gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dargestellt ist;

25

Figur 5 eine beispielhafte Ausführungsform einer schematisch, vereinfachten Abbildung eines Bioreaktors, der zur biologischen Methanisierung eingesetzt wird, wobei ein Messsystem zum Messen des CO₂-Partialdrucks im flüssigen Reaktorinhalt gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vorliegt;

30

Figur 6 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen den CO_2 -Partialdruck-Werten (pCO_2 in [hPa]) und der Zufuhr von Substrat bzw. der Reduktion von Substrat, durchgeführt im Laufe einer Woche in einer Biogasanlage;

5 Figur 7 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen den CO_2 -Partialdruck-Werten (pCO_2 in [hPa]) und der Zufuhr von Substrat in einer Biogasanlage in einem Langzeittest;

Figur 8 zeigt Prozessstörungen in einer Biogasanlage, dargestellt anhand der
10 FOS/TAC-Werte, der Menge an Gesamtsäuren ([mg/0,1 L]) sowie der CO_2 -Partialdruck-Werte (pCO_2 in [hPa]) im flüssigen Reaktorinhalt und

Figur 9 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen den FOS/TAC-Werten und dem CO_2 -Partialdruck (pCO_2 in [hPa]) im flüssigen Reaktorinhalt einer Labor-
15 Biogasanlage.

Terminologie und Definitionen

Der Begriff „Biogas“ ist hier als das Produkt zu verstehen, das als Folge des anaeroben biologischen Abbaus von organischer Masse in einer Biogasanlage oder einem
20 Biogasreaktor gebildet wird. Biogas enthält dabei üblicherweise ca. 50 bis 60% Methan, 40 bis 50% Kohlendioxid, geringe Mengen an Stickstoff, Schwefelwasserstoff und andere Spurengase sowie Wasserdampf. Methan ist der eigentliche Energieträger.

25 Als „organische Substanz“ oder auch „Biomasse“ wird hier die zur Biogas-Herstellung zugrundeliegende Masse bezeichnet, die aus organischer Substanz von Pflanzen oder Tieren bzw. ihrer Exkremente oder aus Abfallprodukten besteht. Die „organische Substanz“ bildet zusammen mit der flüssigen Phase, in der Regel hauptsächlich Wasser, den „Reaktorinhalt“ oder „Fermenterinhalt“ und wird auch als
30 „Gärs substrat“ oder „Maische“ bezeichnet. Die „organische Substanz“, wie hier verwendet, soll möglichst weitgehend verstanden werden und jede Art von Material umfassen, die in einem Biogasreaktor zur Erzeugung von Biogas eingesetzt werden kann. Es kann sich auch um Gemische aus mehreren Materialien handeln.

„Anaerobe Bedingungen“ sind Reaktionsbedingungen im Bioreaktor, die durch die Abwesenheit von freiem oder gelöstem Sauerstoff gekennzeichnet sind. Die anaeroben Bedingungen sind erforderlich wegen der Sauerstoff-Empfindlichkeit der methanbildenden Mikroorganismen, der sog. Archaeen.

5

Unter „anaerober Vergärung“ werden hier energieliefernde, organisches Material zersetzende Stoffwechsel-Prozesse verstanden, die unter anaeroben Bedingungen stattfinden.

10 Der „Reaktorinhalt“ bezieht sich vorliegend nur auf die im Bioreaktor vorliegende organische Substanz oder Biomasse und die vorliegende Flüssigkeit, üblicherweise im Wesentlichen Wasser, d.h. die Fest- und Flüssigphasen-Mischung im Bioreaktor. Die Gasphase im Bioreaktor ist hierbei nicht umfasst und wird – falls diese eine Rolle spielt – gesondert angeführt.

15

Der Ausdruck „Bestimmen des CO₂-Partialdrucks (pCO₂) im flüssigen Reaktorinhalt“ bedeutet, dass der Partialdruck des Kohlendioxids im flüssigen Reaktorinhalt, genauer gesagt in der flüssigen Phase des Reaktorinhalts bestimmt wird, wobei in der flüssigen Phase, die im Wesentlichen aus Wasser besteht, außerdem die festen Bestandteile, wie z.B. Grassilage und Maissilage, organische Reststoffe und dergleichen, aufgeschlämmt vorliegen. Der Partialdruck des CO₂ wird daher in der flüssigen Phase bei gleichzeitiger Anwesenheit der festen Phase, die dispergiert in der flüssigen Phase vorliegt, ermittelt.

25 Die Begriffe „Reaktor“ und „Fermenter“ werden synonym verwendet. Der „Fermenterinhalt“ hat demnach die unter „Reaktorinhalt“ angeführte Bedeutung.

Das „Reaktorvolumen“ oder „Fermentervolumen“ bezeichnet den Rauminhalt, insbesondere das Fassungsvermögen des Reaktors oder Fermenters.

30

Der Begriff „Einbautiefe“ bezieht sich auf die Position, an der ein Messsystem, wie ein Sensor, je nach Größe und Reaktorinhalt in den Biogasreaktor eingebracht wird. Die Einbautiefe soll hierbei den Überstand an festem und flüssigem Reaktorinhalt (hier vereinfacht auch als „Flüssigkeitsüberstand“ bezeichnet) darstellen, der auf-

grund seines hydrostatischen Drucks einen Einfluss auf die Werte des Partialdrucks des Kohlendioxids hat. Größere Einbautiefe, d.h. höherer hydrostatischer Druck des flüssigen Reaktorinhalts, führt zu einem höheren Gesamtdruck, wodurch auch die Partialdrücke der einzelnen Gase ansteigen.

5

Der Ausdruck „Biogaspraxis“ bezeichnet die Umsetzung von Biogasanlagen in die Praxis, so dass Bedingungen im täglichen Gebrauch gemeint sind.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

10 Die vorliegende Erfindung stellt demnach ein Verfahren zum automatischen Überwachen der Stabilität der Methanerzeugung in einem oder mehreren Biogasreaktoren zur anaeroben Vergärung von organischer Substanz zur Verfügung, wobei der CO₂-Partialdruck (pCO₂) im flüssigen Reaktorinhalt, bei gleichzeitigem Vorhandensein des festen Reaktorinhalts, unter anaeroben Messbedingungen mit einem Messsystem
15 während der Biogaserzeugung bestimmt wird und die automatisch in regelmäßig einstellbaren Zeitabständen ermittelten pCO₂-Messwerte zur prozesstechnischen Bewertung als Parameter zur Stabilitätsbeurteilung des Prozesses der Biogas- und Methanbildung herangezogen werden.

20 Von besonderem Vorteil beim erfindungsgemäßen Verfahren ist es dabei, dass der CO₂-Partialdruck (pCO₂) im flüssigen Reaktorinhalt alle für die Methanbildung wichtigen Prozesse, eine Substratunterversorgung oder umgekehrt eine Überlastung, die zur Übersäuerung des Biogasreaktors führen kann, integriert. Damit ist der CO₂-Partialdruck im Reaktorinhalt der ideale Indikator der Prozessstabilität der anaeroben
25 biologischen Methanerzeugung. Es handelt sich daher um ein prozessbegleitendes Verfahren zur Stabilitätsbeurteilung einer Biogasanlage.

Der CO₂-Partialdruck kann direkt im Biogasreaktor ohne großen technischen Mehraufwand gemessen werden, so dass hierdurch ein Rückschluss auf die Prozessstabilität möglich wird und die gewonnen Informationen an den Anlagenbetreiber zeitnah
30 weitergegeben werden können.

Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass es aus dem Stand der Technik bekannt ist, die CO₂-Konzentration bzw. den CO₂-Partialdruck im Gasraum

eines Reaktors zur Beurteilung eines Prozesses einzusetzen. Beispielhaft sei hierzu auf die US 4 444 882 verwiesen. Diese offenbart Verfahren zur Steuerung des Züchtens von Mikroorganismen in Kulturmedium in einem Zuchtbehälter, wobei u.a. eine Messung der Kohlendioxidkonzentration in dem ausströmenden Gas während des Züchtens durchgeführt wird. Aus der Menge des gebildeten CO₂ wird dann die Prozessintensität bestimmt, d.h. je mehr CO₂ gebildet wird, umso höher ist die Produktion. Dieses Vorgehen steht jedoch in völligem Gegensatz zur Methanerzeugung in Biogasanlagen, da hier die CO₂-Menge in der Reaktorflüssigkeit nicht der Bildungsrate des Zielproduktes Methan proportional ist.

Weiterhin bezieht sich die US 4 444 882 nicht auf die Methanbildung, sondern auf intermediäre Gärprodukte, insbesondere Ethanol. Im Unterschied hierzu wird bei der Methanbildung aus den Gärprodukten und insbesondere aus CO₂ und H₂ Methan durch Archaeen synthetisiert. Während bei der Kultivierung von Mikroorganismen die Bildung von CO₂ als Prozessparameter herangezogen wird, beruht die vorliegende Erfindung auf der Erfassung des Gleichgewichts zwischen CO₂ aus mikrobiellen Umsätzen und darüber hinaus der CO₂-Freisetzung aus dem Karbonatpuffersystem des Fermenters (bedingt durch die einhergehende Säurebelastung) auf der einen sowie dem CO₂-Verbrauch durch die Methanbildung auf der anderen Seite (siehe hierzu auch Figur 1).

Der Stand der Technik, welcher CO₂ als Prozessparameter heranzieht, berücksichtigt die Belastung des Puffersystems des Biogasfermenters durch die gebildeten Säuren regelmäßig nicht. Die gebildeten Säuren führen ebenfalls zu einer CO₂-Freisetzung aus dem Karbonatpuffersystem und resultieren somit nicht direkt aus der metabolischen Aktivität der beteiligten Mikroorganismen.

Darüber hinaus bezieht sich die US-Patentschrift 4 444 882 auf die CO₂-Produktion alleine als Parameter der Prozesseffizienz. In der vorliegenden Lehre der Erfindung geht es dagegen um die Stabilität des anaeroben Abbaus der organischen Substanz bis hin zur Methanbildung.

Eine CO₂-Messung in der Gasphase eines Biogasreaktors kann nicht als Maß für die Prozesseffizienz bzw. -intensität herangezogen werden, wie bereits erläutert wurde,

und dies wird daher in der Biogaspraxis auch nicht angewandt.

Die $p\text{CO}_2$ -Messung erfolgt in der vorliegenden Erfindung nicht in der Gasphase (headspace, Gasraum) des Reaktors, sondern direkt in der Maische (Fermentationsbrühe), womit sie sich eindeutig von anderen Veröffentlichungen aus dem Stand der Technik unterscheidet. Die Gasphase des Reaktors besteht je nach eingesetztem Substrat und Prozessbedingungen zu 40 bis 50 % aus CO_2 . Die Gaskonzentrationen in der Gasphase des anaeroben Biogasreaktors sind zu träge, so dass ähnliche Probleme wie beim pH-Wert vorliegen, zudem treten Verdünnungseffekte auf. Die Gasphase des Biogasreaktors ist nur eine von drei wesentlichen „Senken“ für das produzierte CO_2 (siehe auch die Erläuterungen zu Figur 3). Daher ist die CO_2 -Konzentration bzw. der CO_2 -Partialdruck in der Gasphase für eine prozesstechnische Bewertung der Methanisierung völlig ungeeignet.

Der CO_2 -Partialdruck in der Flüssigkeit eines anaeroben Biogasreaktors resultiert aus einem Zusammenwirken von verschiedenen biogenen Entstehungsprozessen und der Pufferwirkung des Hydrogenkarbonats sowie den Stoffwechselraten der hydrogenotrophen, d.h. Wasserstoffverwertenden, und CO_2 -verbrauchenden methanogenen Archaeen. Dadurch unterscheidet sich die technische Lehre der vorliegenden Erfindung von den Lehren des Standes der Technik, welche den CO_2 -Partialdruck in einem Reaktor proportional der Stoffwechselrate bzw. der Syntheseintensität des gewünschten Produktes setzen. Ein weiterer Unterschied besteht auch darin, dass es sich bei der vorliegenden Erfindung nicht um Prozessintensität sondern um Prozessstabilität handelt. Daher ist dieser bekannte Ansatz aus dem Stand der Technik zum CO_2 -Partialdruck auf die biogene Methanogenese nicht übertragbar und auch nicht anwendbar.

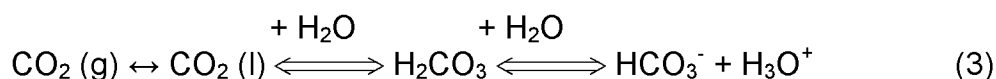
Der CO_2 -Partialdruck im flüssig/festen Fermenterinhalt resultiert zum Großteil aus dem mikrobiellen Abbau des zugeführten Substrates. Zusätzlich belastet die Säureproduktion während des anaeroben Abbaus der organischen Substrate das Puffersystem des Fermenters. In Biogasfermentern ist bei den erforderlichen pH-Werten zwischen 7,0 und 8,2 das Bicarbonat-Puffersystem am wichtigsten. Dabei bedingt eine Säurebelastung einen sofortigen Zerfall der Kohlensäure zu Kohlendioxid, womit der CO_2 -Partialdruck im Gärsubstrat ansteigt. Für eine Änderung der $p\text{CO}_2$ -Werte im

flüssig/festen Reaktorinhalt sind somit neben den mikrobiellen Stoffwechselaktivitäten auch die Pufferreaktionen verantwortlich.

In der letzten Stufe des anaeroben Substratabbaus wird von spezialisierten Archaeen aus H_2 und CO_2 in der hydrogenotrophen Methanogenese Methan gebildet. Dieser Prozess führt im Gegensatz zu den Prozessen in den Stufen 1 bis 3 (siehe Figur 1) zu einer Absenkung des pCO_2 im Reaktorinhalt. In die gleiche Richtung wirkt auch der Säureabbau, d.h. die Methanbildung aus Acetat, da damit das Karbonatpuffersystem entlastet wird. Der CO_2 -Partialdruck in der Reaktorflüssigkeit ist somit ein Resultat von gegenläufigen Quellen-Senken Prozessen.

Figur 1 zeigt in schematischer Art und Weise wie die pCO_2 -Messung an der Schnittstelle der beschriebenen Prozesse ansetzt. Dies wird durch die beiden aufeinander zu gerichteten Pfeile jeweils rechts und links neben dem Flussdiagramm dargestellt. Auf der linken Seite von Figur 1 zeigt der obere Pfeil die CO_2 -Produktion; der untere Pfeil stellt den CO_2 -Verbrauch während der Biogas-Erzeugung dar. Auf der rechten Seite von Figur 1 zeigt der obere Pfeil die Belastung des Puffers durch die Säureproduktion; der zweite untere Pfeil auf der rechten Seite von Figur 1 stellt den Säureverbrauch dar.

Die oben geschilderten Zusammenhänge sind auch in den Figuren 2 und 3 dargestellt. So zeigt Figur 2 relativ zueinander die verschiedenen relativen Konzentrationen der anorganischen Kohlenstoffspezies, aufgetragen gegen den pH-Wert. Die nachfolgende Reaktionsgleichung stellt die für den Partialdruck des CO_2 relevanten Gleichgewichte im Biogasreaktor dar:



Kurve (1) zeigt nun die Konzentration des Gleichgewichts aus Kohlensäure/Kohlendioxid; Kurve (2) zeigt die Konzentration von HCO_3^- und Kurve (3) zeigt die Konzentration von CO_3^{2-} in der flüssigen Phase im Bioreaktor, jeweils in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Biogasbildung erfolgt dabei in dem gezeigten pH-Wert-Bereich von etwa 7,0 bis 8,2, wobei die gegenläufig verlaufenden Kurven (1) und (2) sowie

(2) und (3) die gegenläufigen Konzentrationen der unterschiedlichen Komponenten wiedergeben.

Figur 3 veranschaulicht das Quellen/Senken-Konzept des CO₂-Umsatzes in einem anaeroben Biogasreaktor. „Quellen“ sind dabei die Erzeuger und „Senken“ die Verbraucher. Dies ist ein anerkanntes Konzept, das in der Biologie, Klimaforschung, der Elektrotechnik, Logistik und in den Sozialwissenschaften (Migration) als theoretische Basis verwendet wird (s. beispielsweise Fischlin, A., Buchter, B., Matile, L., Hofer, P., Taverna, R. (2006): CO₂-Senken und -Quellen in der Waldwirtschaft – Anrechnung im Rahmen des Kyoto-Protokolls, Umwelt-Wissen Nr. 0602, Bundesamt für Umwelt, Bern, 45 S.1-47 und Tian-Gen Chang and Xin-Guang Zhu (2017): Source–sink interaction: a century old concept under the light of modern molecular systems biology, Journal of Experimental Botany, Bd. 68, Nr. 16, S. 4417–4431). Figur 3 zeigt als Quellen des CO₂ den anaeroben Substratabbau sowie das Hydrogenkarbonat (bei pH-Abnahme). Die Senken, also Verbraucher, des CO₂ sind der Gasraum des Reaktors, die Methanogenese und das Hydrogenkarbonat (bei pH-Zunahme). Vernachlässigt werden hierbei der Einbau von CO₂ in die mikrobielle feste Biomasse sowie der Umsatz von Acetat. Die Quellen und Senken stehen einander gegenüber und bestimmen den CO₂-Partialdruck (pCO₂), der in Figur 3 als Pfeil zwischen Quelle und Senke angegeben ist. Diese Figur veranschaulicht daher, wie die Messung des CO₂-Partialdrucks es ermöglicht, Informationen über die im Biogasreaktor ablaufenden Gleichgewichtsreaktionen zu erhalten.

Der Biogasreaktor, in dem das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt wird, kann ein- oder mehrstufig sein. Im einstufigen Prozess der Biogaserzeugung laufen die beschriebenen Abbaureaktionen in einem einzigen Reaktorsystem simultan ab. In mehrstufigen Prozessen laufen einzelne der beschriebenen Schritte in getrennten Reaktionsgefäßen ab. Bei mehrstufigen Reaktoren kann die Messung beispielsweise in den jeweiligen Stufen des Reaktors erfolgen oder auf eine Stufe (insbesondere der Methanbildung) beschränkt werden. Erfindungsgemäß ist jedoch ein einstufiger Biogasreaktor bevorzugt.

Erfindungsgemäß kommen nur solche Bioreaktoren in Frage, in denen eine Nassfermentation oder Nassvergärung stattfindet. Bioreaktoren, die mit Trockenfermenta-

tion betrieben werden, werden hier nicht betrachtet. Üblicherweise findet bei der Nassfermentation ein relativ hoher Wasseranteil im Gärsubstrat Verwendung, wodurch die Masse rühr- und fließfähig wird, so dass eine Durchmischung möglich ist. Bei der Nassvergärung wird daher zumeist die feste organische Substanz oder Biomasse gut zerkleinert und mit Flüssigkeit pumpbar gehalten.

Der verwendete Bioreaktor wird vorzugsweise in kontinuierlichem Verfahren betrieben, wobei in regelmäßigen Abständen, zumeist mehrmals täglich, Substrat zugeführt wird. Das gebildete Biogas wird verwertet und das ausfermentierte Substrat (Gärrest) in nachgeschaltete Reaktoren/Behälter geführt. Es können auch mehrerer Bioreaktoren zusammengeschaltet werden. Eine Automatisierbarkeit der Anlage kann dann eine relativ gleichmäßige Gasproduktion ermöglichen.

Die Messung des CO_2 -Partialdrucks erfolgt erfindungsgemäß direkt im Biogasreaktor und zwar im zu vergärenden Gut. Dieses zu vergärende Gut in Form von organischer Substanz setzt sich aus einer flüssigen Phase und einer festen Phase zusammen, die beide vermischt sind. Die Messung des CO_2 -Partialdrucks erfolgt daher in der vermischten flüssigen und festen Phase.

Wenn in der vorliegenden Erfindung auf die Messung im flüssigen Reaktorinhalt, d.h. eigentlich nur in der Flüssigphase, des Bioreaktors verwiesen wird, so bedeutet dies, dass dennoch die feste Phase im Bioreaktor während der Messung vorhanden ist und nicht zur Messung entfernt wurde. Vielmehr liegen die Festphase und Flüssigphase bei der Messung des CO_2 -Partialdrucks gleichzeitig im Bioreaktor vor; die Festphase stört die Messung nicht. Die Masse aus Feststoff und Flüssigkeit im Bioreaktor stellt daher insgesamt den „flüssigen“ Reaktorinhalt dar, wobei in der Messung aber nur der Partialdruck des CO_2 im flüssigen Anteil des Reaktorinhalts bestimmt wird. Das CO_2 löst sich insbesondere in der flüssigen Phase, so dass daher und aufgrund von messtechnischen Vorgaben nur der Partialdruck in der flüssigen Phase gemessen wird. Wie es sich gezeigt hat, kann der in der organischen festen Substanz gelöste CO_2 tatsächlich vernachlässigt werden.

Vorteilhafterweise werden als Messsystem zur Bestimmung des CO_2 -Partialdrucks ein oder mehrere Sensoren eingesetzt, die den Partialdruck des CO_2 messen. Je

nach Bauart des Biogasreaktors und der Zugänge in den Reaktor kann der Sensor an beliebiger Stelle, beispielsweise von oben oder von der Seite, in den Bioreaktor eingeführt werden. Von Bedeutung in diesem Zusammenhang ist nur, dass der Sensor in die organische Substanz, d.h. feste und flüssige Phase, vollständig eintaucht und dass die anaeroben Bedingungen im Biogasreaktor erhalten bleiben. Bevorzugt und zweckmäßigerweise wird der Bioreaktorinhalt gerührt, so dass der Sensor beim regelmäßigen Rühren des Reaktorinhaltes umspült wird.

Der bevorzugt eingesetzte Sensor, insbesondere ein elektrochemischer oder ein chemolumineszenter Sensor, nutzt zur Messung des CO_2 -Partialdrucks in der Flüssigphase des Biogasreaktors den sauren Charakter des gelösten CO_2 . Das CO_2 aus der Lösung diffundiert über eine Membran des Sensors und verändert den pH-Wert der im Sensor befindlichen Lösung. Diese pH-Wert-Änderung wird als CO_2 -Partialdruck oder CO_2 -Konzentration geräteintern umgerechnet und angezeigt. Die Bewertung und Interpretation der ermittelten Werte liefert Rückschlüsse auf die Prozessstabilität der im Bioreaktor ablaufenden Reaktionen.

Die Erfassung und Messung des CO_2 -Partialdrucks direkt im anaeroben flüssigen Reaktorinhalt vermeidet die Kontamination des Reaktorinhalts durch Sauerstoff und schließt eine Veränderung des CO_2 -Partialdrucks durch eine Probenentnahme und anschließende externe Messung der Probe aus. Die Messung des CO_2 -Partialdrucks muss daher unmittelbar im Reaktor und zwar im Reaktorinhalt selbst erfolgen, eine Messung in einer entnommenen Probe ist erfindungsgemäß ausgeschlossen.

Als Sensor kann ein kommerziell verfügbarer CO_2 -Sensor (z.B. Hersteller Mettler-Toledo GmbH, Presens GmbH, u.a.) verwendet werden. Die Verwendung solcher Sensoren ist bislang beispielsweise aus der Biotechnologie und der Biererzeugung bekannt geworden. Beispielsweise wird in der WO 2014/140703 A1 die CO_2 -Konzentration als Parameter für die Ethanolproduktion eingesetzt. Anwendungen in der Gärung mit dem Zielprodukt Ethanol unterscheiden sich jedoch deutlich von der technischen Lehre der vorliegenden Erfindung. Die Alkoholgärung hat zum Ziel, im zweiten Schritt des anaeroben Abbaus, die Bildung von Ethanol zu erzielen. In der Biogasproduktion ist Ethanol nicht bevorzugt und man geht noch zwei Stufen weiter: Bildung von Fettsäuren, Acetat, CO_2 und H_2 und deren Abbau in der Methanogene-

se. Das Gleichgewicht zwischen den beschriebenen Stufen des anaeroben Abbaus bei der Biogasbildung ist dabei für eine effiziente Methanproduktion entscheidend. Die bislang bekannten Anwendungen der Messung des CO₂-Partialdrucks, wie in der Ethanolproduktion (s. WO 2014/140703 A1) sowie weiterer Stand der Technik, welcher die CO₂-Produktion als Parameter nutzt (s. US 4 444 882), sind - wie bereits im Einzelnen erläutert - nicht auf die Stabilität der Biogas- bzw. Methanbildung übertragbar.

Erfindungsgemäß wird bevorzugt ein automatisches pCO₂-Messsystem verwendet, das in regelmäßigen einstellbaren Zeitabständen den Partialdruck bestimmt. Besonders bevorzugt weist das automatische pCO₂-Messsystem auch eine einstellbare zeitliche Auflösung auf, so dass in einfacher Weise eine Ermittlung des CO₂-Partialdrucks, abhängig von der Zeit, erfolgen kann.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung ist, dass das pCO₂-Messsystem online verwendbar sein kann und gegebenenfalls zur automatischen Anlagensteuerung, insbesondere einer Automatisierung der Substratzufuhr zum Biogasreaktor, herangezogen werden kann.

Üblicherweise zeigen pCO₂-Werte unterhalb von 80 hPa eine geringe Auslastung eines Biogasreaktors an, so dass die Substratzufuhr erhöht werden und die Biogasanlage höhere Erträge liefern kann. Der Optimalbereich der pCO₂-Werte in einem Biogasreaktor liegt bei einer Temperatur von etwa 38°C bis 55°C beispielweise bevorzugt im Bereich von etwa 80 bis etwa 200 hPa bevorzugter im Bereich von etwa 80 bis etwa 150 hPa, noch bevorzugter im Bereich von etwa 80 bis 130 hPa. Als Untergrenze kommen beispielweise auch folgende Werte in Betracht: 85 hPa, 90 hPa, 95 hPa oder 100 hPa. Als Obergrenze kommen beispielweise auch folgende Werte in Betracht: 195 hPa, 190 hPa, 185 hPa, 180 hPa, 175 hPa, 170 hPa, 165 hPa, 160 hPa, 155 hPa, 150 hPa, 145 hPa, 140 hPa oder 135 hPa. Die Substratumsetzung ist im gewählten Bereich dann häufig optimal und es besteht keine Gefahr der Destabilisierung. Werte für den CO₂-Partialdruck beispielweise von etwa 200 bis etwa 400 hPa indizieren in der Regel eine Überlastung und potentielle Prozessinstabilität, die Substratzufuhr sollte dann möglichst deutlich reduziert werden. Werte beispielweise über etwa 400 hPa zeigen einen kritischen Zustand an, der ein sofortiges Einstellen

der Substratzufuhr erforderlich machen würde. Dabei ist zu beachten, dass die $p\text{CO}_2$ -Werte unmittelbar nach der Substrateinbringung in den Biogasreaktor zunächst ansteigen, wodurch Maximalwerte beim CO_2 -Partialdruck resultieren, die aber nicht beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Beurteilung der Prozessstabilität berücksichtigt werden. Diese durch Substratzufuhr hervorgerufenen Maximalwerte stellen ein kurzfristiges Ansteigen und unmittelbar danach erfolgendes Abfallen des CO_2 -Partialdrucks dar. Für die Stabilitätsbeurteilung sind erst die Werte nach dem Abklingen dieser Maximalwerte (Peaks) für den CO_2 -Partialdruck zu berücksichtigen, was besonders bei Biogasanlagen mit einer zeitlich flexiblen Substratzufuhr von Bedeutung ist. Es versteht sich daher, dass die durch die Substratzufuhr hervorgerufenen Maximalwerte bei den CO_2 -Partialdruckwerte-Bereichen zur Beurteilung der Prozessstabilität gemäß der vorliegenden Erfindung außer acht gelassen werden.

Die pro Zeiteinheit gebildete Biogasmenge sowie deren Methangehalt werden durch die stoffliche Zusammensetzung der vergorenen Stoffe und ihren Aufschlusszustand, die vorhandenen Mikroorganismen, der je Zeiteinheit zugegebenen Substratmenge, der Verweilzeit im Gärbehälter sowie durch Prozessbedingungen, wie Temperatur, pH-Wert und Durchmischung, bestimmt. Über das genaue Zusammenspiel der Mikroorganismen ist hierbei nur relativ wenig bekannt. Daher ist es zweckmäßig, die verschiedenen Parameter, wie Substratart, Substratmenge, Temperatur, Einbautiefe des $p\text{CO}_2$ -Sensors, Rührwerkseinstellungen etc., in jedem Einzelfall zu berücksichtigen. Beispielsweise können die Temperaturen im Biogasreaktor üblicherweise im Bereich von 38 bis 55 °C liegen. Der Druck im Biogasreaktor liegt in der Regel nur 3 bis max. 10 hPa über dem Atmosphärendruck und kann daher im Unterschied zur Einbautiefe des $p\text{CO}_2$ -Sensors vernachlässigt werden.

Jedoch kann die Einbautiefe des Messsystems eine Rolle spielen. Die Einbautiefe bezeichnet hier die Tiefe in der ein Messsystem im Reaktorinhalt angeordnet ist, d.h. den Überstand an flüssig-fester Mischung in Form des Reaktorinhalts (vereinfacht als Flüssigkeitsüberstand bezeichnet), der oberhalb des Messsystems vorliegt. Mit zunehmender Einbautiefe steigt auch der CO_2 -Partialdruck.

Die Erhöhung des CO_2 -Partialdrucks bedingt durch die Einbautiefe bzw. den Flüssigkeitsüberstand im Hinblick auf das Messsystem kann wie folgt bestimmt werden:

Ein Meter Wassersäule entspricht einem Megapond pro Quadratmeter und damit unter Normfallbeschleunigung 9,807 kPa (rund 0,1 bar). Umgerechnet entspricht daher 1 m Tiefe im Biogasreaktor einem zusätzlichen Druck der Wassersäule von 98 hPa (siehe auch <https://rechneronline.de/barometer/wasserdruck.php>)

Wenn ein Biogasreaktor bei Normaldruck von 1013 hPa betrieben wird, so beträgt der Gesamtdruck am Einbauort bei einer Einbautiefe des Sensors von 1 m 1111 hPa. Wenn man nun den Partialdruck für CO₂ in der Fermenterflüssigkeit in 1 m Tiefe misst, erhöht sich der Gesamtdruck bei 1 m um etwa 10 %, bei 2 m Tiefe um etwa 20 % etc.

Vereinfacht kann man daher annehmen, dass sich in den oben genannten bevorzugten Bereichen die pCO₂-Werte je nach Einbautiefe des Messsystems für die Ober- und Untergrenze pro Meter Flüssigkeitsüberstand jeweils um etwa 10 hPa erhöhen.

Wenn zum Beispiel eine Einbautiefe des Messsystems, insbesondere des Sensors, von 3 m vorliegt, dann ist das Messsystem direkt im Reaktor so angeordnet, dass sich 3 m flüssiger Reaktorinhalt oder Flüssigkeitsüberstand oberhalb des Messsystems befinden. Dann sollte bei den ausgewählten Bereichen für den CO₂-Partialdruck beachtet werden, dass sich die Ober- und Untergrenze des Bereichs für die pCO₂-Werte um jeweils 3 x 10 hPa erhöhen.

Dieser Zusammenhang kann anhand von Beispielen wie folgt verdeutlicht werden:
Die Einbautiefe wird unmittelbar unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche als 0 m angenommen, so dass ein Wertebereich von etwa 80 bis etwa 200 hPa ausgewählt werden kann.

Bei einer Einbautiefe des Messsystems von 3 m und einem angenommenen optimalen Wertebereich von 80 bis 200 hPa, verschiebt sich der Wertebereich für die pCO₂-Werte dann um jeweils 3 x 10 hPa auf (80 + 30 =) 110 hPa bis (200 + 30 =) 230 hPa; d.h. bei einer Einbautiefe von 3 m wäre der Bereich für den optimalen CO₂-Partialdruck dann 110 bis 230 hPa.

Bei einer Einbautiefe des Messsystems von 5 m würde sich der Wertebereich um jeweils 5×10 hPa auf $(80 + 50 =) 130$ hPa bis $(200 + 50 =) 250$ hPa verschieben.

5 Viele Maßnahmen beruhen hierbei auf Erfahrungswerten. Es versteht sich daher, dass auch der Partialdruck des CO_2 durch eine Vielzahl von Parametern von einem Bioreaktor zum anderen entsprechend beeinflusst und geändert werden kann. Die oben angegebenen Bereiche für den CO_2 -Partialdruck sind daher nur als Faustregel aufzufassen, die im Einzelfall auch deutlich abweichen können. Der oben angegebene Optimalbereich der Prozessführung ist daher lediglich eine Orientierungshilfe und
10 kann sich anlagenspezifisch und je nach Beschaffenheit der Fermenterbiologie verschieben.

Neben der Beurteilung der Prozessstabilität und Effizienz wird durch das erfindungsgemäße Verfahren daher auch eine online-Überwachung in Echtzeit möglich. Diese
15 Echtzeit-Prozessüberwachung macht eine Automatisierung der Biogaserzeugung möglich.

Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass bei der online-Verwendung eines pCO_2 -Messsystems zur Anlagesteuerung diese im Unterschied zu anderen
20 komplexen Mess- und Regelansätzen in Biogasanlagen (vgl. DE 10 2011 110 638 A1) mit nur einem direkt im Biogasreaktor gemessenen Parameter, nämlich dem CO_2 -Partialdruck, auskommt. Andere Parameter müssen zur Beurteilung der Prozessstabilität der im Biogasreaktor ablaufenden Reaktionen nicht herangezogen werden.

25 Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung entsteht weiterhin dadurch, dass der pCO_2 -Sensor je nach Bauart des Biogasreaktors und der Zugänge in den anaeroben Fermenter an beliebiger Stelle in den flüssigen Reaktorinhalt bzw. die Maische eingeführt werden kann, was beispielsweise durch die Reaktordecke oder seitlich durch vorhandene Öffnungen in der Reaktorwand erfolgen kann. Dieser Vorteil kommt insbesondere dadurch zum Tragen, dass hierdurch auch kleine optische Sensoren, bei-
30 spielsweise mit Durchmessern im Bereich von wenigen mm (Fa. Presens GmbH: Durchmesser: 3 mm), ohne weiteres eingesetzt werden können.

- Es hat sich als besonders zweckmäßig herausgestellt, wenn das Messsystem in die Reaktorflüssigkeit eingetaucht ist und beim regelmäßigen Rühren des Bioreaktorinhaltes umspült wird. Beim Einbringen des Messsystems in den Bioreaktor ist es in jedem Fall sinnvoll, wegen des hydrostatischen Drucks der Reaktorflüssigkeit die Einbautiefe zu berücksichtigen (siehe oben). Größere Einbautiefen (d.h. höherer hydrostatischer Druck der Fermenterflüssigkeit) führen zu einem höheren Gesamtdruck, wodurch auch die Partialdrücke der einzelnen Gase – wie bereits erläutert – ansteigen.
- 10 Besonders vorteilhaft an der Lehre der vorliegenden Erfindung ist, dass ohne Entnahmen aus dem Reaktorinhalt eine störungsfreie Beurteilung der Prozessstabilität unmittelbar im Biogasreaktor durch sofortige Anzeige des entsprechenden Wertes an einer Schnittstelle bzw. am PC-Monitor erfolgen kann. Die Überwachung der Prozessstabilität eines Bioreaktors kann dann beispielweise auch durch mobile Geräte
- 15 erfolgen, wodurch man in Echtzeit die aktuellen Werte des CO₂-Partialdrucks bekommt. Im Abgleich mit Grenzwerten, die nicht über- bzw. unterschritten werden sollen, kann daraus der Anlagenbetreiber unmittelbar entsprechende Maßnahmen ableiten.
- 20 Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht ferner darin, dass für die Umsetzung des erfindungsgemäßen Verfahrens keine zusätzlichen Ein- und Umbauten am Bioreaktor erforderlich sind, wie dies im Stand der Technik sehr häufig der Fall ist.
- 25 Ein weiterer Vorteil ist, dass das Verfahren der vorliegenden Erfindung in Bioreaktoren aller Art zum Einsatz kommen kann. Ungeachtet der Größe des Bioreaktors und des Reaktorvolumens kann das Verfahren die Stabilität der Biogaserzeugung automatisch überwachen. Das Verfahren zur Stabilitätsbeurteilung des Biogasprozesses kann daher sowohl im Labor- und Pilotmaßstab als auch im großindustriellen Maß-
- 30 stab erfolgen.

Im Hinblick auf die biologische Methanisierung, insbesondere die biologische Methanisierung im *in situ*-Verfahren, ist festzuhalten, dass die obigen Ausführungen hierfür gleichermaßen gelten. Die Messung des CO₂-Partialdrucks im Reaktor zur Optimie-

5 rung der Methanisierung erfolgt prinzipiell analog, um die Stabilität des Prozesses zu beurteilen, wie in der vorliegenden Beschreibung im Einzelnen erläutert. Bei der biologischen Methanisierung wird jedoch Wasserstoff und gegebenenfalls auch Kohlendioxid dem Gärmaterial im Biogasreaktor zugesetzt. Hierbei wird der Wasserstoff durch Wasserelektrolyse erzeugt, wobei die zur Elektrolyse benötigte Energie bevorzugt mit Hilfe von erneuerbaren Energiequellen, beispielsweise Photovoltaik oder Windenergie, erzeugt wird. Das Kohlendioxid kann aus Abgasen von Industrieprozessen oder anderen Quellen stammen oder beispielsweise aus den Verbrennungsgasen des Blockheizkraftwerkes (BHKW) der betreffenden Biogasanlage gewonnen werden. Auch eine Rezirkulation des Biogases kann als CO₂-Quelle im Methanisierungsprozess dienen, wobei gleichzeitig die Methankonzentrationen im rezirkulierten Biogas ansteigen (Biogas-upgrading).

15 Gemäß einer erfindungsgemäßen Ausführungsform wird bei der biologischen Methanisierung Wasserstoff und gegebenenfalls auch Kohlendioxid in den Reaktorinhalt des Biogasreaktors zugeführt und das Kohlendioxid und/oder zusätzliches Substrat, wie saures oder säurearmes Substrat, in Abhängigkeit von den ermittelten Werten für den CO₂-Partialdruck (pCO₂) dem flüssigen Reaktorinhalt zudosiert.

20 Wie bereits erläutert, ist es bevorzugt, wenn der gemessene Partialdruck des CO₂ im flüssigen Reaktorinhalt des Biogasreaktor in einem Optimalbereich liegt, der beispielsweise im Bereich von etwa 80 bis etwa 200 hPa, bevorzugter im Bereich von etwa 80 bis etwa 150 hPa, noch bevorzugter im Bereich von etwa 80 bis etwa 130 hPa, liegen kann. Das Kohlendioxid und/oder das Substrat kann dann derart zum Reaktorinhalt zudosiert werden, dass der vorgegebene Wertebereich für den CO₂-Partialdruck nicht verlassen wird. Beispielsweise durch Einbringen von Substrat, insbesondere saurem Substrat, wird eine Erhöhung des pCO₂ im Reaktorinhalt erzielt, da hierdurch eine CO₂-Freisetzung durch den anaeroben Abbau bzw. aus dem Bikarbonat-Puffer resultiert. Hierdurch gelingt es, die Prozessstabilität und -effizienz der Methanzeugung in der biologischen Methanisierung zu gewährleisten.

Die Steuerung der biologischen Methanisierung kann auch auf der Basis der Werte für die CO₂-Übersättigung der Reaktorflüssigkeit (pCO₂ os) erfolgen:

Zusätzlich zum CO₂-Partialdruck findet dann der pH-Wert des Reaktorinhaltes Berücksichtigung. Der pH-Wert kann beispielweise direkt durch einen in den Biogasreaktor eingeführten pH-Sensor gemessen werden oder - wegen der Trägheit des pH-Wertes - einfacher in einer aus dem Reaktor entnommenen Probe. Aus dem pH-Wert kann die Berechnung des CO₂-Sättigungszustandes des Prozesses mittels der Henderson-Hasselbalch-Gleichung wie folgt durchgeführt werden (Millero, F.J. (1995), Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 661–677 und Weiss, R.F. (1974), Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas, *Mar. Chem.* 2, 203–215):

$$p\text{CO}_2 = 10^{\text{pKa}-\text{pH}} \times p_{\text{air}} \quad (4)$$

wobei pKa die Dissoziationskonstante für Kohlensäure (pKa = 6,32 bei 38 °C) ist und p_{air} den atmosphärischen Druck des Messortes in hPa darstellt. Für die Messung unter den Bedingungen eines Biogasreaktors wird die Gleichung (4) wie folgt erweitert:

$$p\text{CO}_{2\text{ HH}} = 10^{\text{pKa}-\text{pH}} \times (p_{\text{air}} + p_{\text{Gasraum}} + p_{\text{Tiefe}}) \quad (5)$$

wobei pCO_{2 HH} der maximale CO₂-Sättigungszustand nach der erweiterten Henderson-Hasselbalch-Gleichung (5) ist, p_{Gasraum} beschreibt den Druck im Gasraum des Reaktors (in der Biogaspraxis ist dies der Auslösewert der Überdrucksicherung) und p_{Tiefe} ist die Druckkorrektur für die Tiefe des Einbauortes des pCO₂-Sensors innerhalb des Reaktors. Dies ist insbesondere dann zu berücksichtigen, wenn die Biogasreaktoren mit einem höheren Betriebsdruck arbeiten bzw. der Einbau des pCO₂-Sensors bei mehr als 3 m Flüssigkeitsüberstand erfolgt.

Der maximale CO₂-Sättigungszustand (pCO_{2 HH}) nimmt bei steigenden pH-Werten der Reaktorflüssigkeit ab. Dabei verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten von HCO₃⁻ und die CO₂-Menge in der Reaktormaische nimmt ab (siehe Gleichung (3) und (4) sowie Fig. 2). Die methanogenen Archaeen nehmen jedoch das CO₂ direkt aus der Flüssigkeit über Diffusion auf (siehe Agneessens et al. 2017, a.a.O.), wodurch bei steigenden pH-Werten den methanbildenden Archaeen immer weniger CO₂ für die hydrogenotrophe Methanogenese zur Verfügung steht.

Zusammen mit dem gemessenen $p\text{CO}_2$ -Wert ($p\text{CO}_2_{\text{akt}}$) kann aus dem maximalen CO_2 -Sättigungszustand $p\text{CO}_2_{\text{HH}}$ dann die CO_2 -Übersättigung der Reaktorflüssigkeit ($p\text{CO}_2_{\text{OS}}$) wie folgt berechnet werden:

$$p\text{CO}_2_{\text{OS}} = p\text{CO}_2_{\text{akt}} - p\text{CO}_2_{\text{HH}} \quad (6).$$

Die CO_2 -Übersättigung kann dabei zusätzlich als Parameter zur Prozessbeurteilung herangezogen werden. Grundsätzlich bedeuten hohe $p\text{CO}_2_{\text{OS}}$ -Werte ($p\text{CO}_2_{\text{OS}} > 3 \times p\text{CO}_2_{\text{HH}}$) einen erheblichen Effizienzverlust des Gesamtprozesses, da CO_2 aus dem Reaktor entweicht und daher nicht mehr in der Methanogenese verstoffwechselt werden kann. Geringere CO_2 -Übersättigung ($p\text{CO}_2_{\text{OS}} < 1,2 \times p\text{CO}_2_{\text{HH}}$) zeigt eine Substratunterversorgung an, da offensichtlich nicht ausreichende Mengen an organischem Kohlenstoff umgesetzt werden und wenig CO_2 für die hydrogenotrophe Methanproduktion verfügbar ist. Es ist daher insbesondere in der Anwendung bei der biologischen Methanisierung bevorzugt, wenn für die Werte der CO_2 -Übersättigung der Reaktorflüssigkeit $p\text{CO}_2_{\text{OS}}$ für den Biogasreaktor folgendes Effizienzkriterium berücksichtigt wird:

$$1,2 \times p\text{CO}_2_{\text{HH}} < p\text{CO}_2_{\text{OS}} < 3 \times p\text{CO}_2_{\text{HH}}. \quad (7).$$

Erfindungsgemäß ist es daher bevorzugt, wenn für den $p\text{CO}_2_{\text{OS}}$ die obigen Grenzwerte beachtet werden, d.h. die ermittelten Werte die Gleichung (7) erfüllen, und hierdurch die Biogasbildung in der Reaktormaische bei einer optimalen Ausnutzung des dort zur Verfügung stehenden gasförmigen CO_2 abläuft.

Es ist darauf hinzuweisen, dass verschiedene Parameter, wie Beschaffenheit der Reaktorflüssigkeit, Prozesstemperatur, Rührwerkseinstellungen, Art der Dosiereinrichtungen für H_2 und CO_2 etc. den oben geschilderten Zusammenhang gemäß Formel (7) beeinflussen können. Die oben angegebenen Bereiche für die CO_2 -Übersättigung bei der *in situ* Methanisierung können im Einzelfall daher auch deutlich abweichen. Der oben angegebene Bereich ist daher eine Orientierungshilfe und kann sich anlagenspezifisch und je nach Art der Rührwerke und der Dosiereinrichtungen für H_2 und CO_2 verschieben.

Das Kohlendioxid kann dann in Abhängigkeit von den ermittelten Werten für die CO₂-Übersättigung der Reaktorflüssigkeit pCO_{2 OS} für den Biogasreaktor zudosiert werden, wobei die oben angegebene Gleichung (7) als Stabilitätskriterium herangezogen wird. D.h. das Kohlendioxid wird derart zudosiert, dass die Gleichung (7) erfüllt ist:

$$1,2 \times p\text{CO}_2_{\text{HH}} < p\text{CO}_2_{\text{OS}} < 3 \times p\text{CO}_2_{\text{HH}} . \quad (7).$$

Bei der biologischen Methanisierung kann ein leichter CO₂-Überschuss vorteilhaft sein.

Von Bedeutung ist, dass die technische Lehre der vorliegenden Erfindung und ihre Vorteile gegenüber dem Stand der Technik ausschließlich für die Anwendungen unter anaeroben Bedingungen eines Biogasreaktors gelten. Das Verfahren ist nicht für Messungen in Proben des Reaktorinhaltes geeignet, die zwischenzeitlich, z.B. während der Probennahme, mit Sauerstoff in Kontakt kommen. Die in der zuvor anaeroben Reaktorflüssigkeit vorhandenen Reduktionsäquivalente reagieren dabei umgehend mit Sauerstoff und verzerren die nachfolgend ermittelten pCO₂-Werte völlig.

Es hat sich zudem herausgestellt, dass der CO₂-Partialdruck in der Tat als Parameter zur Stabilitätsbeurteilung bei der Biogaserzeugung geeignet ist. Versuche haben belegt, dass der bislang zur Prozessstabilität eingesetzte FOS/TAC-Wert, der kompliziert zu bestimmen ist, dieselben zuverlässigen Informationen zur Prozessstabilität liefert wie der CO₂-Partialdruck, aber der CO₂-Partialdruck in deutlich kürzerer Zeit und mit signifikant geringerem Mess-Aufwand bestimmbar ist. Im Gegensatz zur Messung der FOS/TAC-Werte ermöglicht die Bestimmung der pCO₂-Werte daher eine Echtzeit-Überwachung der Biogaserzeugung.

Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung zur prozesstechnischen Bewertung des CO₂-Partialdrucks im anaeroben Reaktorinhalt hat daher eine große Reihe an Vorteilen, die bislang bei der Überwachung des Biogasprozesses nicht erzielt werden konnten. Der CO₂-Partialdruck im Reaktorinhalt integriert alle Prozesse, die zu einer Überlastung und nachfolgender Übersäuerung des Biogasreaktors führen können und eignet sich daher als Parameter zur Stabilitätsbeurteilung der anaeroben biologischen Methanerzeugung. Ein besonderer Vorteil ist dabei insbesondere durch

die online-Einsetzbarkeit des pCO₂-Messsystems gegeben, die zu einer Automatisierung der Anlagensteuerung im Allgemeinen und der Substratzufuhr im Besonderen verwendet werden kann.

- 5 Nachfolgend sollen einige beispielhafte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung anhand der Figuren 4 und 5 erläutert werden, ohne die Erfindung hierauf zu beschränken:

10 In Figur 4 ist eine beispielhafte Ausführungsform einer schematischen, vereinfachten Abbildung eines Bioreaktors dargestellt, in dem ein erfindungsgemäßes Messsystem zum Messen des CO₂-Partialdrucks im Reaktorinhalt vorliegt. Im Einzelnen zeigt Figur 4 einen Biogasreaktor 100. Typischerweise ist dies ein Rührkesselreaktor aus Stahlbeton oder Metall, der ein Reaktorvolumen von einigen Hundert bis mehreren Tausend Kubikmetern aufweisen kann. Der Bioreaktor 100 umfasst eine feste Reak-
15 tordecke 5 (auch eine flexible Ausführung der Reaktorabdeckung, die gleichzeitig als Gasspeicher dient, ist möglich), eine Reaktorwand 15 und einen Reaktorboden 25. Andere Ausführungen als die hier gezeigte sind ebenfalls möglich.

20 Im Bioreaktor 100 befindet sich der Reaktorinhalt 40, der die organische Substanz oder die zu vergärende Biomasse umfasst, aus der das methanreiche Biogas erzeugt wird. Der Reaktorinhalt 40 ist eine Mischung aus flüssigen und festen Bestandteilen, die unter anaeroben Bedingungen zur Erzeugung von Biogas dienen. Der Biogasreaktor wird unter Bedingungen der Nassfermentation betrieben, so dass ein hoher Wasseranteil im Gärsubstrat die Masse rühr- und fließfähig macht, so dass der
25 Reaktorinhalt 40 durch einen Rührer 30 durchmischt werden kann.

Gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung werden Messsysteme für den CO₂-Partialdruck direkt in den flüssigen Reaktorinhalt 40, der die Feststoffe in aufgeschlammtem Zustand enthält, eingebracht. Dies sind in Figur 4 zwei Sensoren 10.1
30 und 10.2, die den CO₂-Partialdruck bestimmen können. Hierbei sind beide Sensoren 10.1 und 10.2 jeweils vollständig in den Reaktorinhalt 40 eingetaucht. Der Sensor 10.1 wurde von der Decke 5 des Bioreaktors 100 in den Reaktorinhalt 40 eingebracht und Sensor 10.2 wurde durch eine Öffnung in der Seitenwand 15 des Bioreaktors

100 in den Reaktorinhalt 40 eingebracht. Andere Ausführungsvarianten sind ebenfalls möglich.

5 Bevorzugt werden die Sensoren 10.1 und 10.2 vom Reaktorinhalt 40 umspült, wenn gerührt wird.

Sensor 10.1 befindet sich in der gezeigten Ausführungsform unmittelbar unter der Oberfläche 45 im Reaktorinhalt. Die Einbautiefe ist daher minimal und spielt für die gemessenen $p\text{CO}_2$ -Werte keine Rolle. Demgegenüber ist die Einbautiefe für den
10 Sensor 10.2, dargestellt in Figur 4 mit dem Pfeil 48, deutlich größer, so dass hier der gemessene Partialdruck mit zusätzlich etwa 10 hPa pro Meter an Flüssigkeitsüberstand 48 zu korrigieren wäre.

Die gezeigten Sensoren zeigen eine beispielhafte Ausführung der Messung. In der
15 Regel ist ein Sensor ausreichend. Dies hängt vom jeweiligen Einzelfall ab.

Es kann jede Art von Sensor 10.1, 10.2 Verwendung finden, solange dieser die Messung des CO_2 -Partialdrucks oder einer anderen Größe, die in den CO_2 -Partialdruck umgerechnet werden kann, ermöglicht.

20 Jeder Sensor 10.1, 10.2 ist jeweils mit einer Auswertereinheit 20.1 und 20.2 verbunden. Diese ermöglicht eine Anzeige der ermittelten Werte. Bevorzugt erfolgt die Anzeige in Echtzeit. Besonders bevorzugt umfassen die Sensoren 10.1 und 10.2 eine einstellbare zeitliche Auflösung, so dass die ermittelten CO_2 -Partialdruckwerte in Ab-
25 hängigkeit von der Zeit erfasst werden können.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind die Sensoren 10.1 und 10.2 zur automatisierten Erfassung der Daten in der Lage, so dass die $p\text{CO}_2$ -Werte automatisch bestimmt und erfasst werden. Durch Festlegen eines optimalen Bereichs für die
30 CO_2 -Partialdruckwerte des Bioreaktors 100, die beispielweise durch einen erfahrenen Fachmann in diesem Bereich festgelegt werden können, kann die Prozessstabilität des Bioreaktors dadurch überwacht werden, dass bei Unter- oder Überschreiten eines entsprechenden $p\text{CO}_2$ -Werts der Anlagenbetreiber entsprechend gewarnt wird. Dies kann durch die Auswertereinheit 20.1 und 20.2 in Echtzeit erfolgen, so dass eine

Destabilisierung der Reaktionen des Bioreaktors 100 verhindert werden kann. Der Anlagenbetreiber kann dann beispielsweise durch Änderungen der Substratzufuhr entsprechend reagieren.

- 5 Ein beispielhafter Bereich für die CO₂-Partialdruckwerte eines Bioreaktors, der bei einer Temperatur von etwa 38 bis 55°C betrieben wird, kann im Bereich von etwa 80 bis etwa 200 hPa, bevorzugter im Bereich von etwa 80 bis etwa 150 hPa, noch bevorzugter im Bereich von etwa 80 bis etwa 130 hPa, liegen. Andere Wertebereiche je nach Bauart des Bioreaktors, zu vergärender Substanz, Temperatur, Einbautiefe des
10 Messsystems etc. sind möglich.

Wird der Wertebereich verlassen, kann der Anlagenbetreiber mit einem Warnton, einer farblichen Anzeige oder in anderer Weise darauf aufmerksam gemacht werden. Dies hängt von der Ausgestaltung der Auswerteeinheit und der Art der weiteren Da-
15 tenverarbeitung und -übermittlung ab.

Weiterhin zeigt Figur 5 eine beispielhafte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung einer schematischen, vereinfachten Abbildung eines Bioreaktors, der zur biologischen Methanisierung *in situ* eingesetzt wird, wobei ein erfindungsgemäßes Mess-
20 system zum Messen des CO₂-Partialdrucks in der Reaktorflüssigkeit vorliegt. Im Einzelnen zeigt Figur 5 einen Biogasreaktor 200 der zur biologischen Methanisierung verwendet wird. Typischerweise ist dies ein Rührkesselreaktor aus Stahlbeton oder Metall, der ein Reaktorvolumen von einigen Hundert bis mehreren Tausend Kubik-
25 metern aufweisen kann. Der Bioreaktor 200 umfasst eine feste Reaktordecke 5 (auch eine flexible Ausführung der Reaktorabdeckung ist möglich), eine Reaktorwand 15 und einen Reaktorboden 25. Andere Ausführungen als die hier gezeigte sind ebenfalls möglich.

30 Im Bioreaktor 200 befindet sich der Reaktorinhalt 40, der die organische Substanz oder zu vergärende Biomasse umfasst, aus der das methanreiche Biogas, hier vornehmlich Methan, durch biologischen Methanisierung erzeugt wird. Der Reaktorinhalt 40 ist eine Mischung aus flüssigen und festen Bestandteilen, die unter anaeroben Bedingungen zur Erzeugung von methanreichem Biogas dienen. Der Biogasreaktor

200 wird unter Bedingungen der Nassfermentation betrieben, so dass ein hoher Wasseranteil im Gärsubstrat die Masse rühr- und fließfähig macht, so dass der Reaktorinhalt 40 durch einen Rührer 30 durchmischt werden kann.

5 Im vorliegenden Fall liegt eine biologische Methanisierung im *in situ*-Verfahren vor, d.h. Wasserstoff für die biologische Methanisierung wird direkt in das Gärmaterial des Fermentationsprozesses gegeben. Wie in Figur 5 gezeigt, wird Wasserstoff (H_2) durch die Zudosierung 50 direkt in den Reaktorinhalt 40 geleitet. Im gezeigten Ausführungsbeispiel wird zudem Kohlendioxid (CO_2) durch die Zudosierung 60 direkt in
10 den Reaktorinhalt 40 geleitet. Der Wasserstoff wird in der Regel aus einer Wasserelektrolyse gewonnen. Die Energie für die Wasserelektrolyse stammt bevorzugt aus erneuerbaren Energien, wie Photovoltaik oder Windenergie. Das Kohlendioxid stammt beispielweise aus Industrieabgas oder vorzugsweise aus BHKW-Abgasen der Biogasanlage.

15

Gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung wird das Messsystem für den CO_2 -Partialdruck direkt in den flüssigen Reaktorinhalt 40 eingebracht. Dies sind in Figur 5 zwei Sensoren 10.1 und 10.2, die den CO_2 -Partialdruck bestimmen. Ausgehend von den ermittelten Werten für den CO_2 -Partialdruck kann dann das Kohlendioxid und/oder Substrat, wie saures oder säurearmes Substrat, zum flüssigen Reaktorinhalt 40 zudosiert werden.
20

Hierbei sind beide Sensoren 10.1 und 10.2 jeweils vollständig in den Reaktorinhalt 40 eingetaucht. Der Sensor 10.1 wurde von der Decke 5 des Bioreaktors 200 in den Reaktorinhalt 40 eingebracht und Sensor 10.2 wurde durch eine Öffnung in der Seitenwand 15 des Bioreaktors 200 in den Reaktorinhalt 40 eingebracht. Andere Ausführungsvarianten sind ebenfalls möglich.
25

Bevorzugt werden die Sensoren 10.1 und 10.2 vom Reaktorinhalt 40 umspült, wenn gerührt wird.
30

Sensor 10.1 befindet sich in der gezeigten Ausführungsform unmittelbar unter der Oberfläche 45 im Reaktorinhalt. Die Einbautiefe ist daher minimal und spielt für die gemessenen pCO_2 -Werte keine Rolle. Demgegenüber ist die Einbautiefe für den

Sensor 10.2, dargestellt in Figur 5 mit dem Pfeil 48, deutlich größer, so dass hier der gemessene Partialdruck mit zusätzlich etwa 10 hPa pro Meter an Flüssigkeitsüberstand 48 zu korrigieren wäre.

- 5 Die Zahl der gezeigten Sensoren ist beispielhaft. Es kann auch nur ein Sensor oder es können auch mehr als zwei Sensoren vorliegen, um die CO₂-Verfügbarkeit für die methanbildenden Archaeen räumlich genau abzubilden. Dies hängt vom jeweiligen Einzelfall ab.
- 10 Es kann jede Art von Sensor 10.1, 10.2 Verwendung finden, solange dieser die Messung des CO₂-Partialdrucks oder einer anderen Größe, die in den CO₂-Partialdruck umgerechnet werden kann, ermöglicht.

Jeder Sensor 10.1, 10.2 ist jeweils mit einer Auswerteinheit 20.1 und 20.2 verbunden. Diese ermöglicht eine Anzeige der ermittelten Werte. Bevorzugt erfolgt die Anzeige in Echtzeit. Besonders bevorzugt umfassen die Sensoren 10.1 und 10.2 eine einstellbare zeitliche Auflösung, so dass die ermittelten CO₂-Partialdruckwerte abhängig von der Zeit erfasst werden können.

- 20 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind die Sensoren 10.1 und 10.2 zur automatisierten Erfassung der Daten in der Lage, so dass die pCO₂-Werte automatisch bestimmt und erfasst werden. Durch Festlegen eines optimalen Bereichs für die CO₂-Partialdruckwerte des Bioreaktors 200, die beispielweise durch einen erfahrenen Fachmann in diesem Bereich festgelegt werden können, kann die Prozessstabilität und -effizienz des Bioreaktors dadurch überwacht werden, dass bei Unter- oder Überschreiten eines entsprechenden pCO₂-Werte der Anlagenbetreiber entsprechend gewarnt wird. Dies kann durch die Auswerteeinheit 20.1 und 20.2 in Echtzeit erfolgen, so dass eine Destabilisierung der Reaktionen des Bioreaktors 200 verhindert werden kann. Der Anlagenbetreiber kann dann beispielsweise durch Erhöhung
- 25 der CO₂-Zufuhr oder Reduzierung der CO₂-Zufuhr und/oder Substratzufuhr-Erhöhung oder -Reduktion entsprechend reagieren.
- 30

Ein beispielhafter Bereich für die CO₂-Partialdruckwerte eines Bioreaktors, der bei einer Temperatur von etwa 40°C betrieben wird, kann von etwa 80 bis etwa 200 hPa,

bevorzugter im Bereich von etwa 80 bis etwa 150 hPa, noch bevorzugter im Bereich von etwa 80 bis etwa 130 hPa, liegen. Andere Wertebereiche je nach Bauart des Bioreaktors, zu vergärender Substanz, Temperatur, Einbautiefe des Messsystems etc. sind möglich. Das Kohlendioxid kann dann so zum flüssigen (s. Anmerkung oben) Reaktorinhalt 40 zudosiert werden, dass der angegebene Wertebereich nicht verlassen wird. Der CO₂-Partialdruck könnte auch durch die H₂-Zufuhr 50 entsprechend beeinflusst werden. Dies ist jedoch ein sehr komplexes Verfahren und im Verein mit einer Steuerung der CO₂-Verfügbarkeit über den CO₂ Partialdruck in der Fermenterflüssigkeit erfindungsgemäß nicht erwünscht .

Wird der vordefinierte Wertebereich verlassen, kann der Anlagenbetreiber mit einem Warnton, einer farblichen Anzeige oder in anderer Weise darauf aufmerksam gemacht werden. Dies hängt von der Ausgestaltung der Auswerteeinheit und der Art der weiteren Datenverarbeitung und -übermittlung ab.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Prozessstabilität in Figur 5 auch auf Basis der Werte für die CO₂-Übersättigung pCO_{2 OS}, ausgehend von den ermittelten Werten des CO₂-Partialdrucks (pCO₂) überwacht werden:

Mit weiteren Sensoren (nicht gezeigt) kann zusätzlich der pH-Wert des flüssigen Reaktorinhaltes 40 gemessen werden, um hieraus den maximalen CO₂-Sättigungszustand pCO_{2 HH} zu errechnen und aus diesem, zusammen mit den ermittelten Werten für den CO₂-Partialdruck, den CO₂-Sättigungszustand pCO_{2 OS} des Prozesses zu ermitteln. Dieser kann dann im Rahmen der Gleichung (7)

$$1,2 \times pCO_{2\ HH} < pCO_{2\ OS} < 3 \times pCO_{2\ HH} \quad (7)$$

als Kriterium für die biologische Methanisierung herangezogen werden, und das Kohlendioxid und/oder Substrat können ausgehend von den ermittelten Werten des pCO_{2 OS} zum Reaktorinhalt 40 zudosiert werden, damit es zu keiner CO₂-Unterversorgung der gleichzeitig H₂- und CO₂-verarbeitenden hydrogenotrophen, methanbildenden Archaeen kommt.

Es ist dem Fachmann ersichtlich, dass die Erfindung nicht auf die vorstehend beschriebenen Ausführungsformen beschränkt ist, sondern vielmehr in vielfältiger Weise variiert werden kann. Andere Ausführungsformen sind möglich.

- 5 Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Versuchen erläutert, welche die Erfindung nicht beschränken sollen.

Versuche

- 10 Es wurden einige Versuche durchgeführt, um die vorliegende Erfindung zu veranschaulichen:

- In Figur 6 wird der Zusammenhang zwischen den CO₂-Partialdruck-Werten und der Zufuhr von Substrat einerseits und der Reduktion der Substratgaben andererseits, durchgeführt in einer Praxis-Biogasanlage im Laufe einer Woche, veranschaulicht.
- 15 Hierfür sind die ermittelten Werte für den CO₂-Partialdruck (pCO₂ in [hPa]) gegen mehrere Tage aufgetragen.

- Im Einzelnen ist die pCO₂-Überwachung einer landwirtschaftlichen Anlage mit flexibler Substratzufuhr gezeigt. Die Anlage wurde mit Mais- sowie Ganzpflanzensilage und Schweinegülle betrieben und verfügte über eine installierte elektrische Leistung
- 20 von 250 kW (250 kW_{el}-Anlage). Die Anlage wurde während der Messperiode mit abnehmenden Mengen an Maissilage beschickt. An Tag 1 und Tag 6 wurde jeweils die fünffache Menge an Gülle zugeführt. Die Silage wurde kontinuierlich zugeführt, mit sinkenden Mengen zum Ende der Woche. In Figur 6 sind die Ausschläge (Peaks) der
- 25 pCO₂-Werte durch die Zufuhr der Gülle ebenso deutlich zu erkennen wie die Abnahme des pCO₂ durch die Reduktion der Substratmenge im Laufe der Woche.

Die Figur belegt den direkten Zusammenhang zwischen zugeführter Substratmenge und dem CO₂-Partialdruck.

30

In Figur 7 wird der Zusammenhang zwischen den CO₂-Partialdruck-Werten und der Zufuhr von Substrat in einer Biogasanlage in einem Langzeittest veranschaulicht.

Die Reststoff-Biogasanlage wurde mit Speiseresten, Mais- und Grassilage betrieben und verfügte über eine installierte elektrische Leistung von 350 kW. Bei kontinuierlicher Fahrweise zeigte die Anlage $p\text{CO}_2$ -Werte von etwa 100 hPa. Zu Testzwecken wurden der Reststoff-Biogasanlage periodisch hohe Mengen an Speiseresten zugeführt. Danach schlugen die $p\text{CO}_2$ -Werte auf bis zu 350 hPa aus und zeigten die Belastung der Fermenterbiologie unmittelbar an. Danach sanken die $p\text{CO}_2$ -Werte wieder in einen unkritischen Bereich unterhalb von 100 hPa.

Figur 8 zeigt eine Biogasanlage mit akuter Prozessstörung, dargestellt anhand der FOS/TAC-Werte, der Menge der Gesamtsäuren (insbesondere Essig- und Propionsäure) sowie der CO_2 -Partialdruck-Werte im Reaktorinhalt.

Diese Biogasanlage wurde einen Monat hinsichtlich der $p\text{CO}_2$ - und FOS/TAC-Werte sowie zwei Wochen hinsichtlich der Gesamtsäuren überwacht, wobei der Prozess durch eine hohe Säurebelastung offensichtlich gestört war. Die Anlage wird mit Mais-, Gras- und Ganzpflanzensilage betrieben und verfügte über eine installierte elektrische Leistung von 1050 kW. Zu Beginn der Messungen wurden hohe FOS/TAC-Werte von über 1,2, hohe $p\text{CO}_2$ -Werte von über 400 hPa und auch hohe Gesamtsäure-Werte von über 6000 mg/l gemessen. Nachdem Maßnahmen zur Reduktion der Säurelast ergriffen wurden (wie Reduktion der Substratzufuhr, Einbringung vom aktiven säurearmen Gärrest aus einer anderen Anlage etc.) stabilisierten sich die Prozesskennzahlen. Auch die Biogas- und Methanproduktion normalisierten sich. Die Messwerte zeigten, wie sich der Prozess der Anlage im Laufe des überwachten Monats stabilisierte. Dabei zeigt sich eine deutliche Korrelation zwischen den $p\text{CO}_2$ -Werten, den FOS/TAC-Werten einerseits und den Gesamtsäuren andererseits.

Figur 9 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen den in einer Labor-Biogasanlage periodisch ermittelten FOS/TAC-Werten und dem kontinuierlich gemessenen CO_2 -Partialdruck im Reaktorinhalt. Dieser Langzeitversuch lief über 51 Tage und zeigt, dass eine Korrelation zwischen den ermittelten FOS/TAC-Werten und dem kontinuierlich gemessenen CO_2 -Partialdruck vorliegt. Die vorgestellten Versuche belegen damit, dass der CO_2 -Partialdruck ein geeigneter Parameter ist, um die Prozessstabilität der Biogaserzeugung in zuverlässiger Weise zu ermöglichen.

Die Erfindung umfasst Aspekte, die in den nachfolgenden Sätzen offenbart sind, die Teil der Beschreibung darstellen, aber keine Ansprüche sind:

5

Sätze

1. Verfahren zur automatischen Überwachung der Stabilität der Methanerzeugung in Biogasreaktoren zur anaeroben Vergärung organischer Substanz mittels eines Messsystems zur Bestimmung von CO_2 -Partialdruck (pCO_2) im flüssigen Fermenterinhalt, wobei die pCO_2 -Messwerte automatisch in kurzen
10 Zeitabständen ermittelt und für eine prozesstechnische Bewertung der Biogas- und Methanbildung im Labor- und Praxismaßstab verwendet werden. Die Bewertung sorgt für eine optimale Prozessführung. Auf dieser Basis kann die Anlagensteuerung manuell, teil- oder vollautomatisiert die Zufuhr des Gärsubstrates gestalten. Dies sorgt unter Wahrung der Prozessstabilität für eine bestmögliche Ausnutzung des
15 Fermentervolumens. Dadurch können die Biogasanlagen eine bessere Wirtschaftlichkeit erreichen und sind für die Einführung einer flexiblen Biogaserzeugung vorbereitet.
2. Verfahren nach Satz 1, wobei der pCO_2 -Sensor je nach Bauart des
20 Biogasreaktors und der Zugänge in den Fermenter an beliebiger Stelle eingeführt werden kann. Dabei muss gewährleistet sein, dass der Sensor in der Fermenterflüssigkeit eingetaucht ist und beim regelmäßigen Rühren des Fermenterinhaltes umspült wird.
- 25 3. Verfahren nach Satz 1 und 2, wobei die ermittelten pCO_2 -Werte als Parameter zur Stabilitätsbeurteilung des Prozesses der Biogas- und Methanbildung verwendet werden.
4. Verfahren nach Satz 1 bis 3, wobei die automatischen pCO_2 -Messsysteme
30 eine einstellbare zeitliche Auflösung haben und eine *online* Fähigkeit aufweisen, die zu einer Automatisierung der Anlagensteuerung im Allgemeinen und der Substratzufuhr im Besonderen verwendet werden kann.
5. Verfahren nach Satz 4, wobei wenn die optimalen pCO_2 -Werte unterschritten

werden, die Substratzufuhr erhöht werden kann. Eine Überschreitung der optimalen $p\text{CO}_2$ -Werte zeigt eine fortschreitende Destabilisierung, die Substratzufuhr soll reduziert bzw. eingestellt werden.

- 5 6. Verfahren nach Satz 1 bis 4, wobei der pH-Wert des flüssigen Reaktorinhaltes in die Bewertung des CO_2 -Partialdrucks im Fermenterinhalt einbezogen und daraus der CO_2 -Sättigungszustand des Prozesses ermittelt werden kann.
7. Verfahren nach Satz 1 bis 6, wobei sich die Anwendung auch auf die
10 Stabilitätsbeurteilung des Biogasprozesses im Labor- und Pilotmaßstab bezieht.
8. Verfahren nach Satz 1 bis 7, wobei die Anwendung einen Sensor zur Bestimmung des CO_2 -Partialdrucks in der Flüssigphase des Biogasreaktors nutzt, wobei dieser Sensor mit der zugehörigen Auswerteeinheit die Messwerte als CO_2 -
15 Partialdruck ausgibt oder eine Umrechnung in CO_2 -Partialdruck zulässt oder die Bestimmung der CO_2 -Sättigung des in der Flüssigphase des Biogasreaktors ermöglicht.

Bezugszeichenliste

	5	Reaktordecke
	10.1, 10.2	Sensor
5	20.1, 20.2	Auswerteeinheit
	15	Seitenwand des Bioreaktors
	25	Boden des Bioreaktor
	30	Rührer
	40	Reaktorinhalt
10	45	Oberfläche des Reaktorinhalts
	48	Einbautiefe / Flüssigkeitsüberstand
	50	H ₂ -Zudosierung
	60	CO ₂ -Zudosierung
	100, 200	Biogasreaktor

Patentansprüche

1. Verfahren zum automatischen Überwachen der Stabilität der Methanerzeugung in einem oder mehreren Biogasreaktoren (100, 200) zur anaeroben Vergärung von organischer Substanz mit den Schritten:
 - Bestimmen des CO₂-Partialdrucks (pCO₂) im flüssigen Reaktorinhalt (40) unter anaeroben Messbedingungen mit einem Messsystem (10.1, 10.2) während der Biogaserzeugung, wobei die pCO₂-Messwerte automatisch in regelmäßigen einstellbaren Zeitabständen ermittelt werden, und
 - Einsetzen der ermittelten Werte zur prozesstechnischen Bewertung als Parameter zur Stabilitätsbeurteilung des Prozesses der Biogas- und Methanbildung.
2. Verfahren nach Anspruch 1
dadurch gekennzeichnet,
 - dass als Messsystem ein oder mehrere Sensoren (10.1, 10.2) eingesetzt werden, die den CO₂-Partialdruck messen, wobei jeder Sensor (10.1, 10.2) vollständig in den flüssigen Reaktorinhalt (40) eingetaucht und bevorzugt umspült wird, wenn der Reaktorinhalt (40) gerührt wird.
3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
 - dass das verwendete Messsystem (10.1, 10.2) ein automatisiertes Messsystem darstellt, das in regelmäßigen einstellbaren Zeitabständen den CO₂-Partialdruck bestimmt, und zu einer Automatisierung der Anlagensteuerung, insbesondere einer Automatisierung der Substratzufuhr zum Biogasreaktor (100), verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
 - dass das verwendete Messsystem (10.1, 10.2) zur online-Verwendung, insbesondere zur online-Überwachung eines Bioreaktors (100, 200) in Echtzeit, geeignet ist und bevorzugt eine einstellbare zeitliche Auflösung aufweist.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,

dass das verwendete Messsystem (10.1, 10.2) durch die Reaktordecke (5) oder seitlich durch vorhandene Öffnungen in der Reaktorwand (15) des Bioreaktors (100, 200) in den flüssigen Reaktorinhalt (40) eingebracht wird.

5 6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
das ein optimaler Bereich für die CO₂-Partialdruckwerte eines Bioreaktors (100), insbesondere abhängig vom Reaktorvolumen, der Temperatur, der Einbautiefe des Messsystems, der zu verarbeitenden organischen Substanz, ausgewählt wird, so
10 dass beim Unterschreiten des gewählten Bereichs, die Substratzufuhr zum Bioreaktor (100) erhöht und beim Überschreiten des Bereichs die Substratzufuhr reduziert wird.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 6,
15 **dadurch gekennzeichnet,**
dass ein optimaler Bereich für die CO₂-Partialdruckwerte eines Bioreaktors (100, 200), der bei einer Temperatur von etwa 38°C bis 55°C betrieben wird, im Bereich von etwa 80 bis etwa 200 hPa, bevorzugt im Bereich von etwa 80 bis etwa 150 hPa, noch bevorzugter im Bereich von etwa 80 bis etwa 130 hPa, liegt,
20 wobei je nach Einbautiefe des Messsystems (10.2), das den CO₂-Partialdruck misst, die Ober- und Untergrenze des Bereichs pro Meter Flüssigkeitsüberstand (48) jeweils um etwa 10 hPa erhöht wird.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 7,
25 **dadurch gekennzeichnet,**
dass der oder die Biogasreaktoren (100, 200) kontinuierlich betrieben werden, wobei in regelmäßigen Abständen eine Substratzufuhr und Abfuhr von vergorenem Substrat durchgeführt wird.

30 9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass das verwendete Messsystem (10.1, 10.2) zum Bestimmen des CO₂-Partialdrucks im flüssigen Reaktorinhalt (40) des Biogasreaktors (100, 200) mit einer

Auswerteeinheit (20.1, 20.2) verbunden ist, die die Messwerte des CO₂-Partialdrucks ausgibt oder die gemessenen Werte in den CO₂-Partialdruck umrechnet.

10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 9,

5 **dadurch gekennzeichnet,**

dass die Methanerzeugung eine biologische Methanisierung, insbesondere eine biologische Methanisierung im *in situ*-Verfahren in einem Power-to-Gas-Verfahren, darstellt, bei der der organischen Substanz im anaeroben Reaktor (200) zusätzlich Wasserstoff (59) und gegebenenfalls Kohlendioxid (60) zugeführt werden.

10

11. Verfahren nach Anspruch 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass Kohlendioxid und/oder Substrat, insbesondere saures oder säurearmes Substrat, in Abhängigkeit von den ermittelten Werten des CO₂-Partialdrucks (pCO₂) dem flüssigen Reaktorinhalt (40) zudosiert werden

15

12. Verfahren nach Anspruch 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass ein optimaler Bereich für die CO₂-Partialdruckwerte eines Bioreaktors (200), insbesondere abhängig vom Reaktorvolumen, der Temperatur, der Einbautiefe des Messsystems (10.1, 10.2), der zu verarbeitenden organischen Substanz, ausgewählt wird, so dass bei Unterschreiten der gewählten optimalen pCO₂-Werte, die CO₂-Zufuhr (60) und/oder Substratzufuhr zum Bioreaktor (200) erhöht und bei Überschreiten der gewählten optimalen pCO₂-Werte die CO₂-Zufuhr (60) und/oder Substratzufuhr zum Bioreaktor (200) verringert wird.

25

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12,

dadurch gekennzeichnet,

dass als weiteres Kriterium für die Prozessstabilität die CO₂-Übersättigung des flüssigen Reaktorinhalts (40) berücksichtigt wird, wobei der pH-Wert des Reaktorinhalts (40) gemessen wird, aus dem pH-Wert der maximale CO₂-Sättigungszustand pCO_{2 HH} wie folgt berechnet wird:

30

$$pCO_{2\text{ HH}} = 10^{\text{pKa-pH}} \times (p_{\text{air}} + p_{\text{Gasraum}} + p_{\text{Tiefe}})$$

wobei

$p\text{CO}_2_{\text{HH}}$ den maximalen CO_2 -Sättigungszustand nach der erweiterten Henderson-Hasselbalch-Gleichung darstellt,

5 p_{Gasraum} den Druck im Gasraum des Reaktors (200) darstellt und

p_{Tiefe} die Druckkorrektur für die Tiefe des Einbauortes (48) des $p\text{CO}_2$ -Messsystems (10.2) innerhalb des Reaktors (200) darstellt;

anhand des maximalen CO_2 -Sättigungszustands $p\text{CO}_2_{\text{HH}}$ zusammen mit dem ge-
10 messenen $p\text{CO}_2$ -Wert die CO_2 -Übersättigung des flüssigen Reaktorinhalts (40) $p\text{CO}_2_{\text{OS}}$ wie folgt berechnet wird:

$$p\text{CO}_2_{\text{OS}} = p\text{CO}_2_{\text{akt}} - p\text{CO}_2_{\text{HH}}$$

wobei

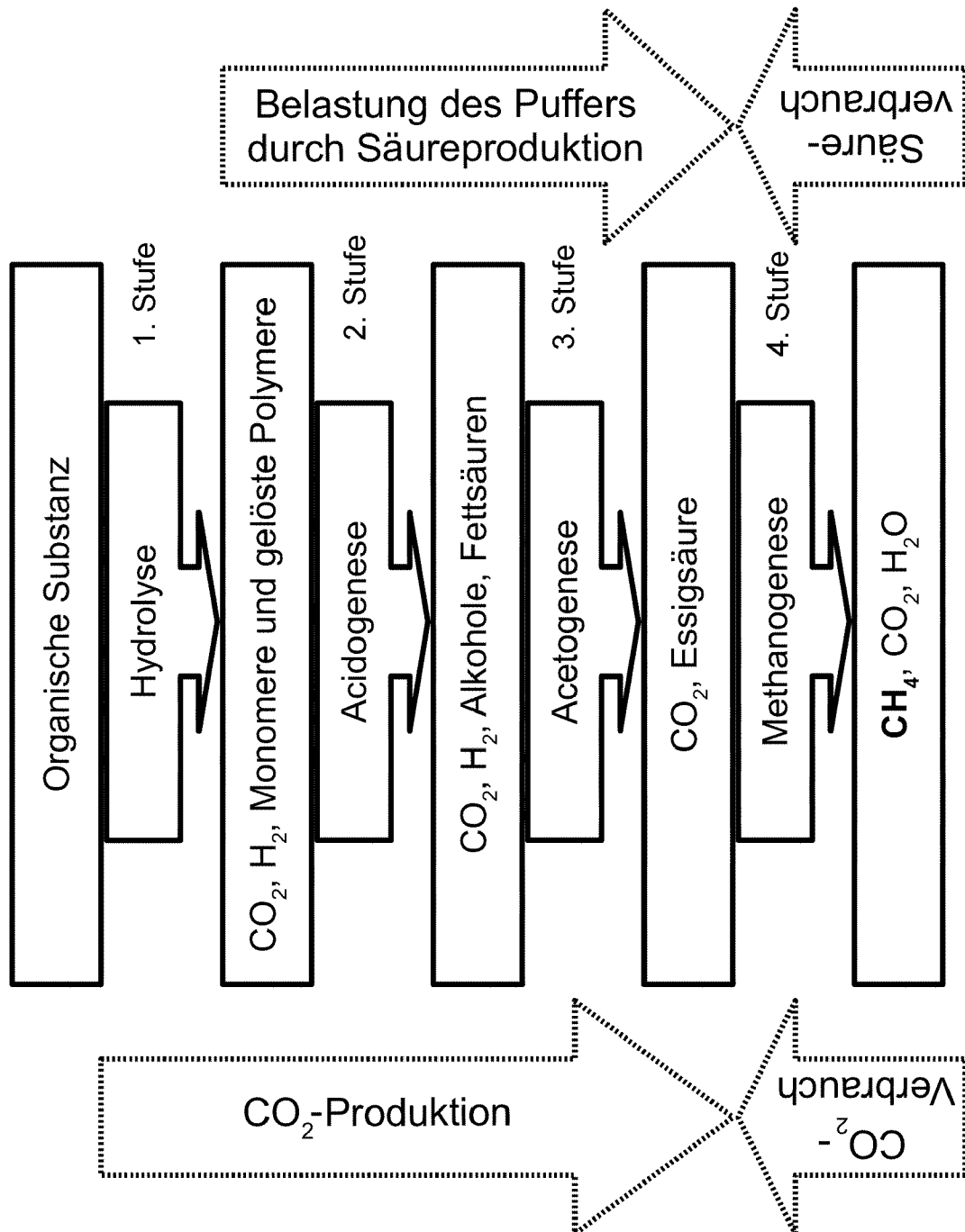
15 $p\text{CO}_2_{\text{OS}}$ die CO_2 -Übersättigung des flüssigen Reaktorinhalts (40) darstellt,

$p\text{CO}_2_{\text{HH}}$ den maximalen CO_2 -Sättigungszustand darstellt,

$p\text{CO}_2_{\text{akt}}$ den gemessenen $p\text{CO}_2$ -Wert darstellt;

und die CO_2 -Partialdruck-Werte im flüssigen Reaktorinhalt (40) des Bioreaktors (200)
20 durch entsprechendes Zudosieren von Kohlendioxid (60) und/oder Substrat derart
eingestellt werden, dass gilt:

$$1,2 \times p\text{CO}_2_{\text{HH}} < p\text{CO}_2_{\text{OS}} < 3 \times p\text{CO}_2_{\text{HH}}.$$

**Fig. 1**

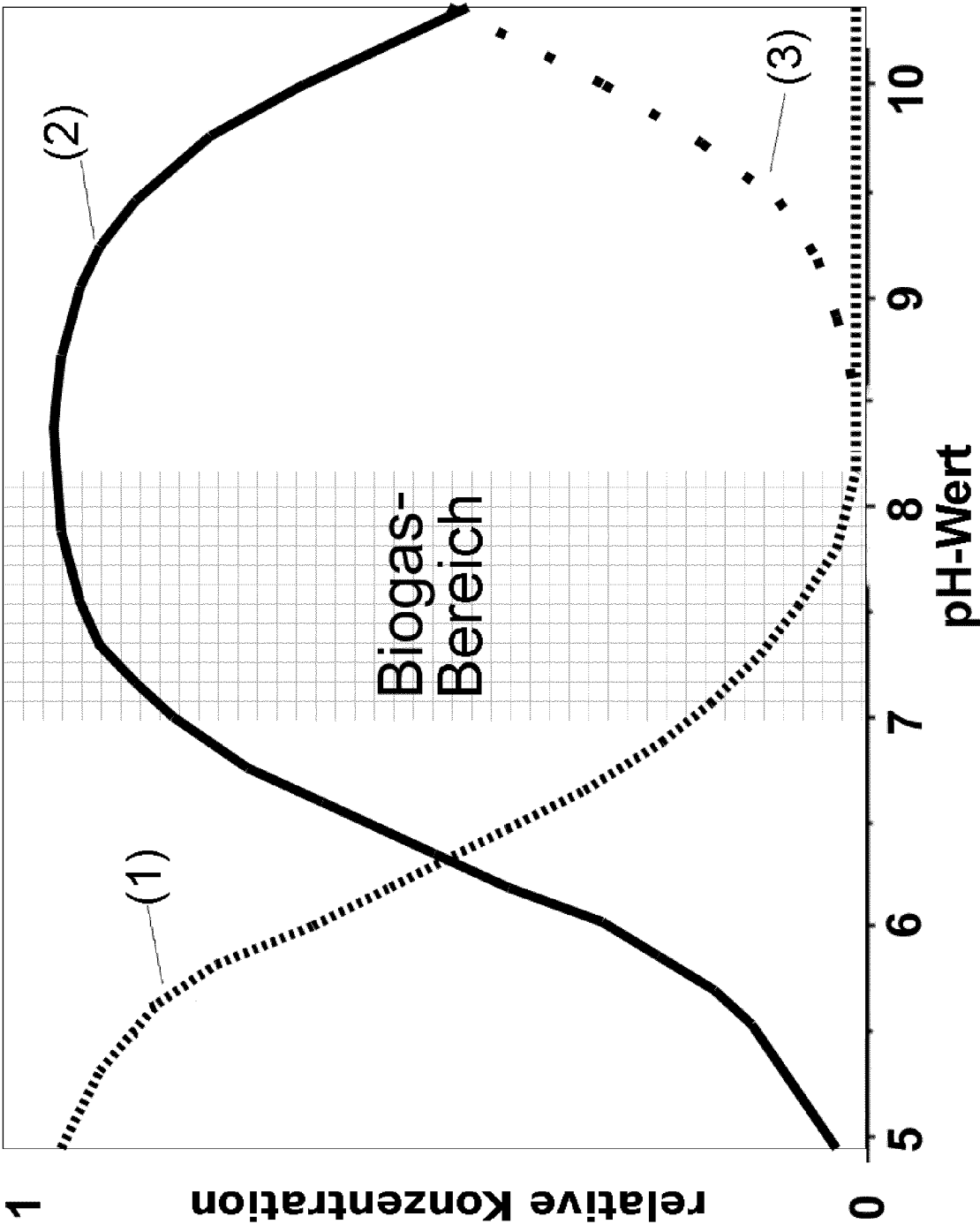
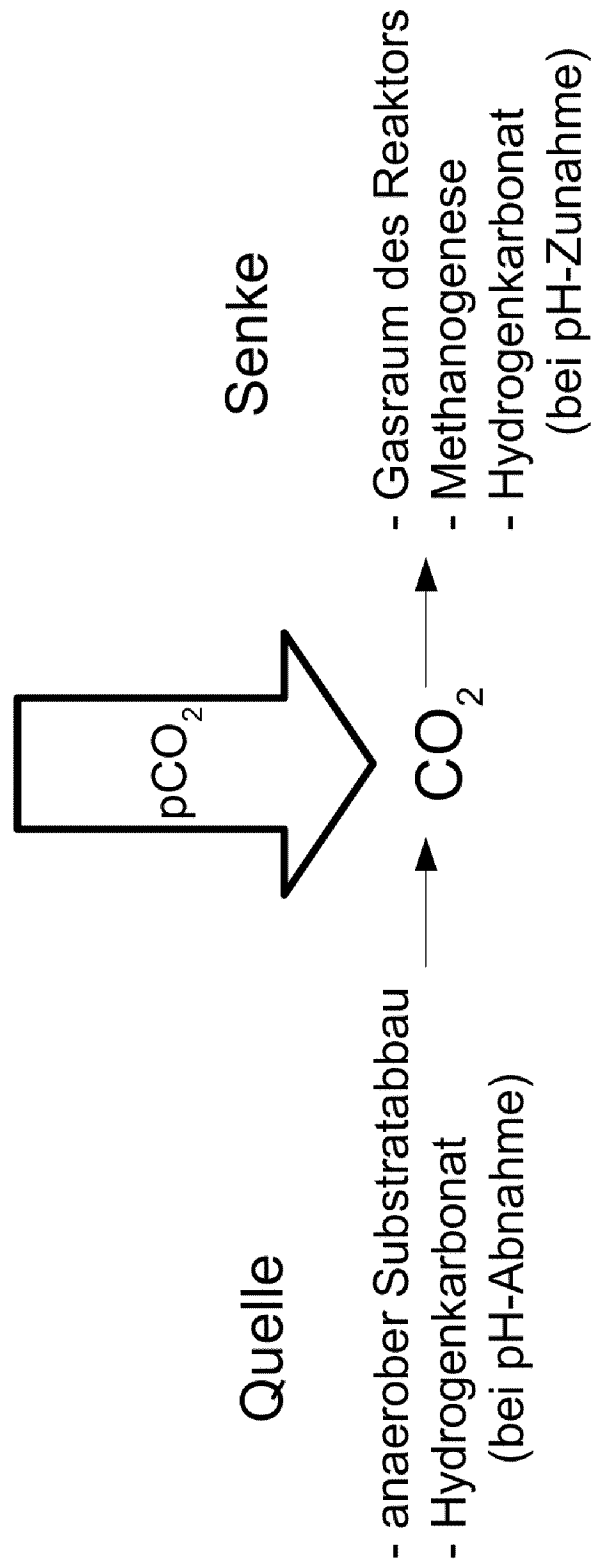


Fig. 2

**Fig. 3**

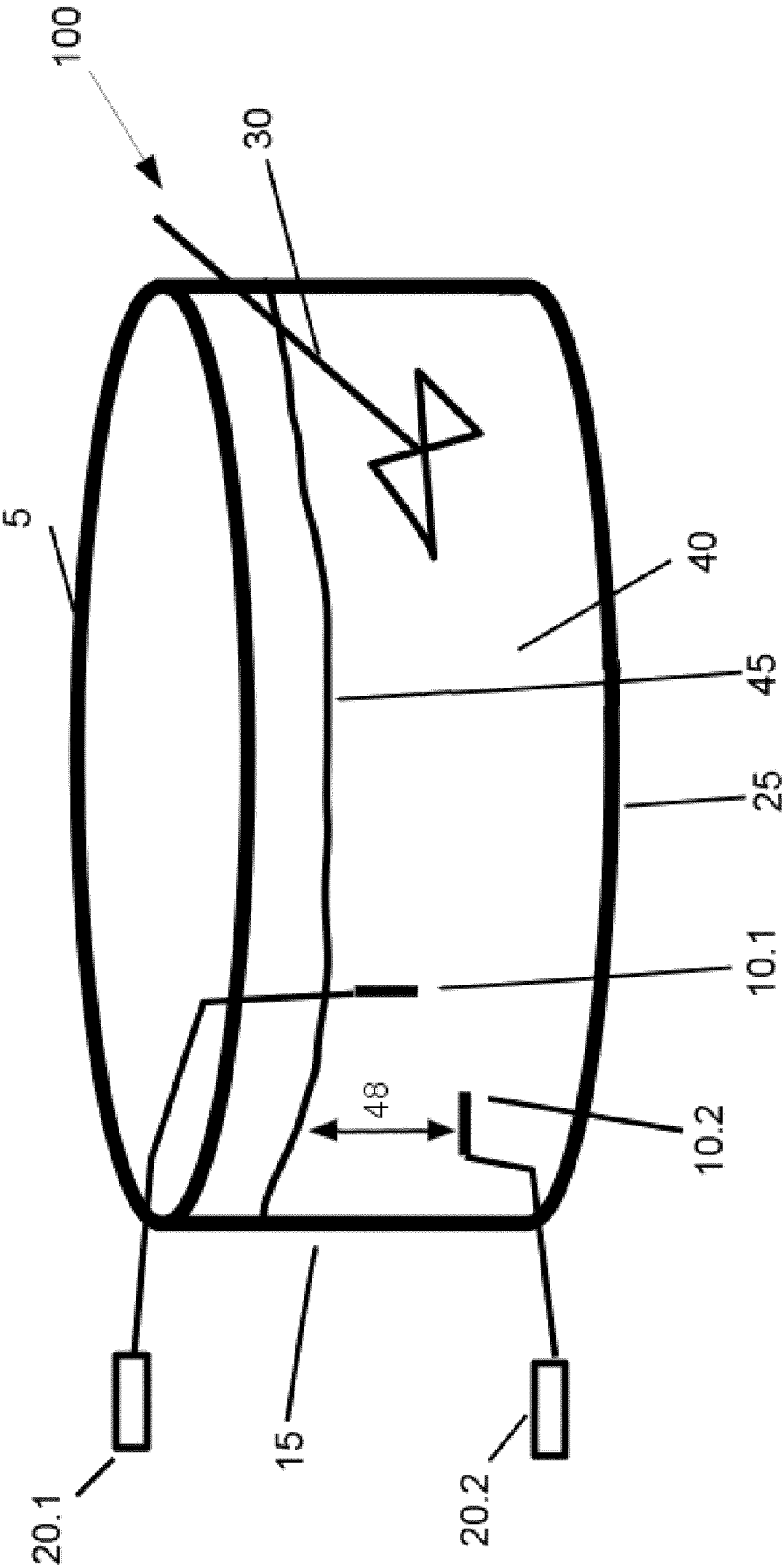


Fig. 4

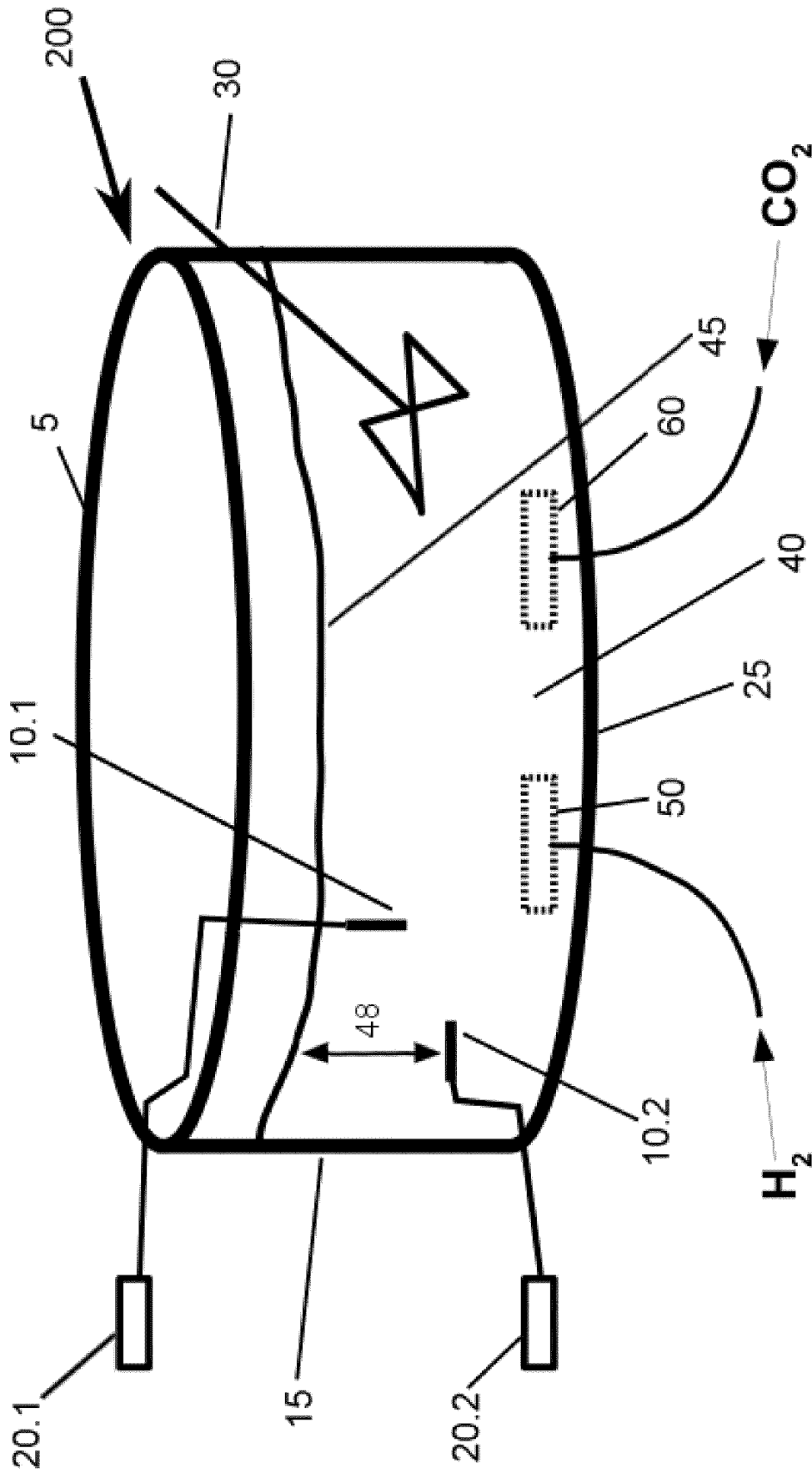


Fig. 5

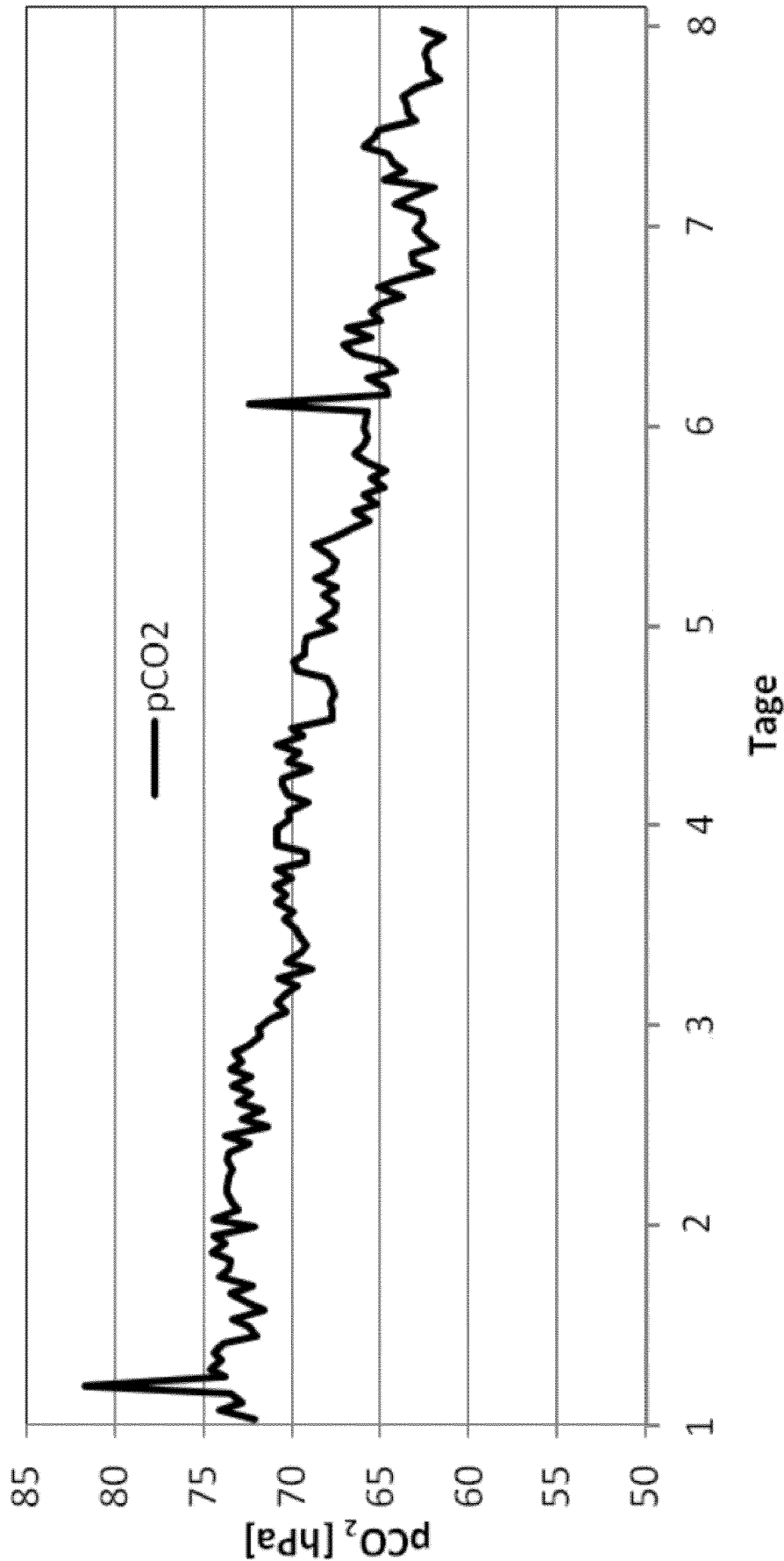


Fig. 6

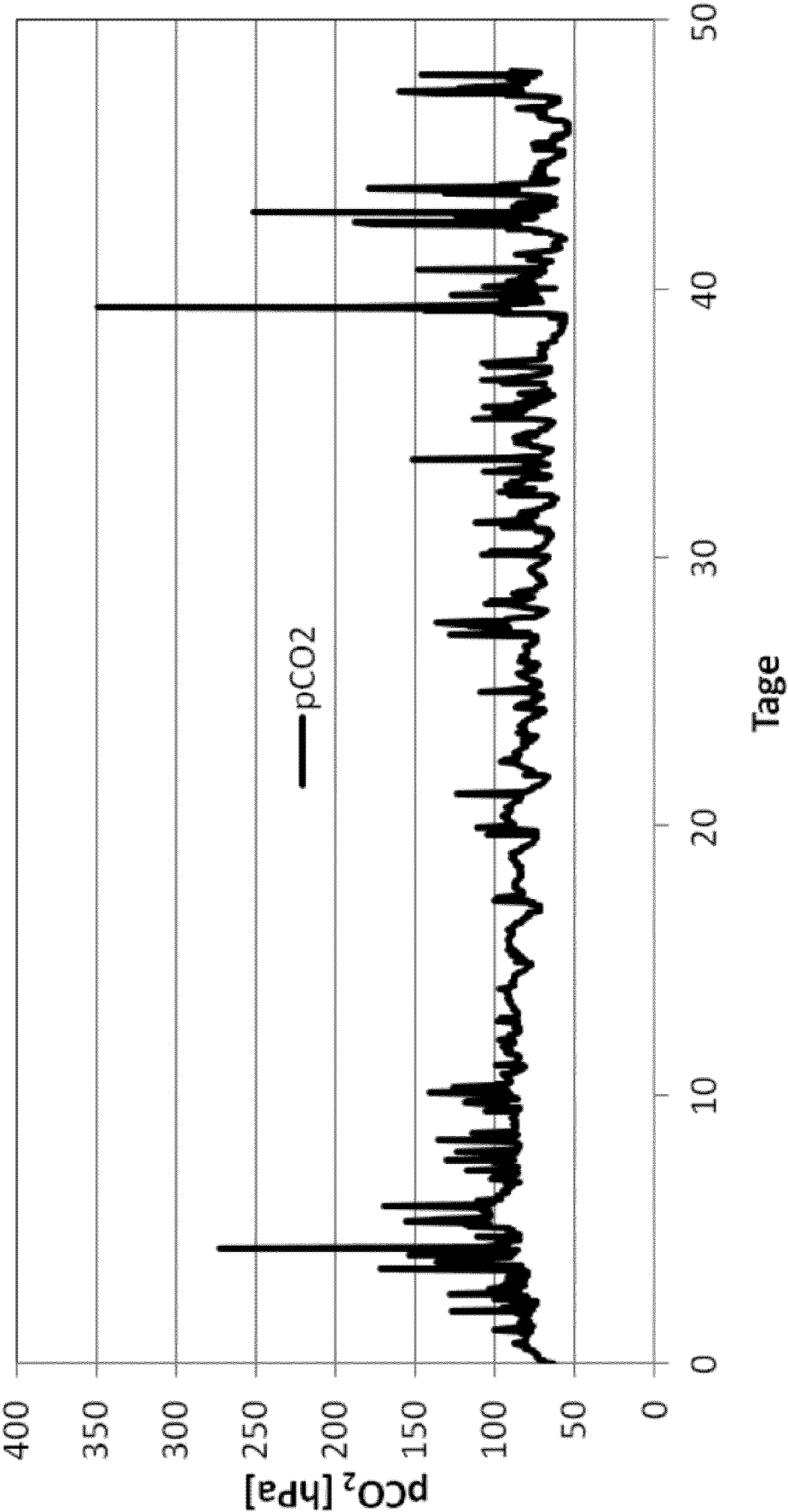


Fig. 7

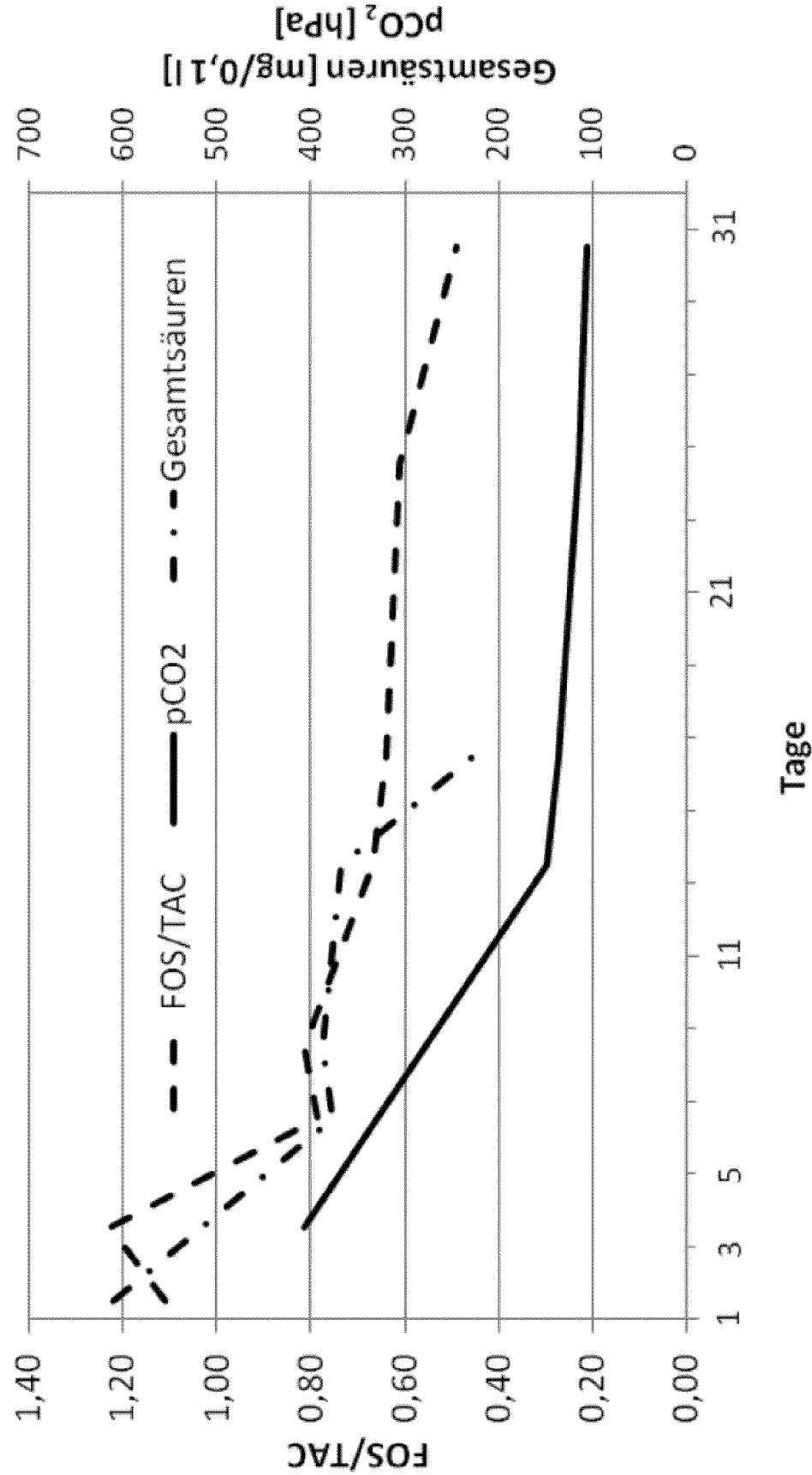


Fig. 8

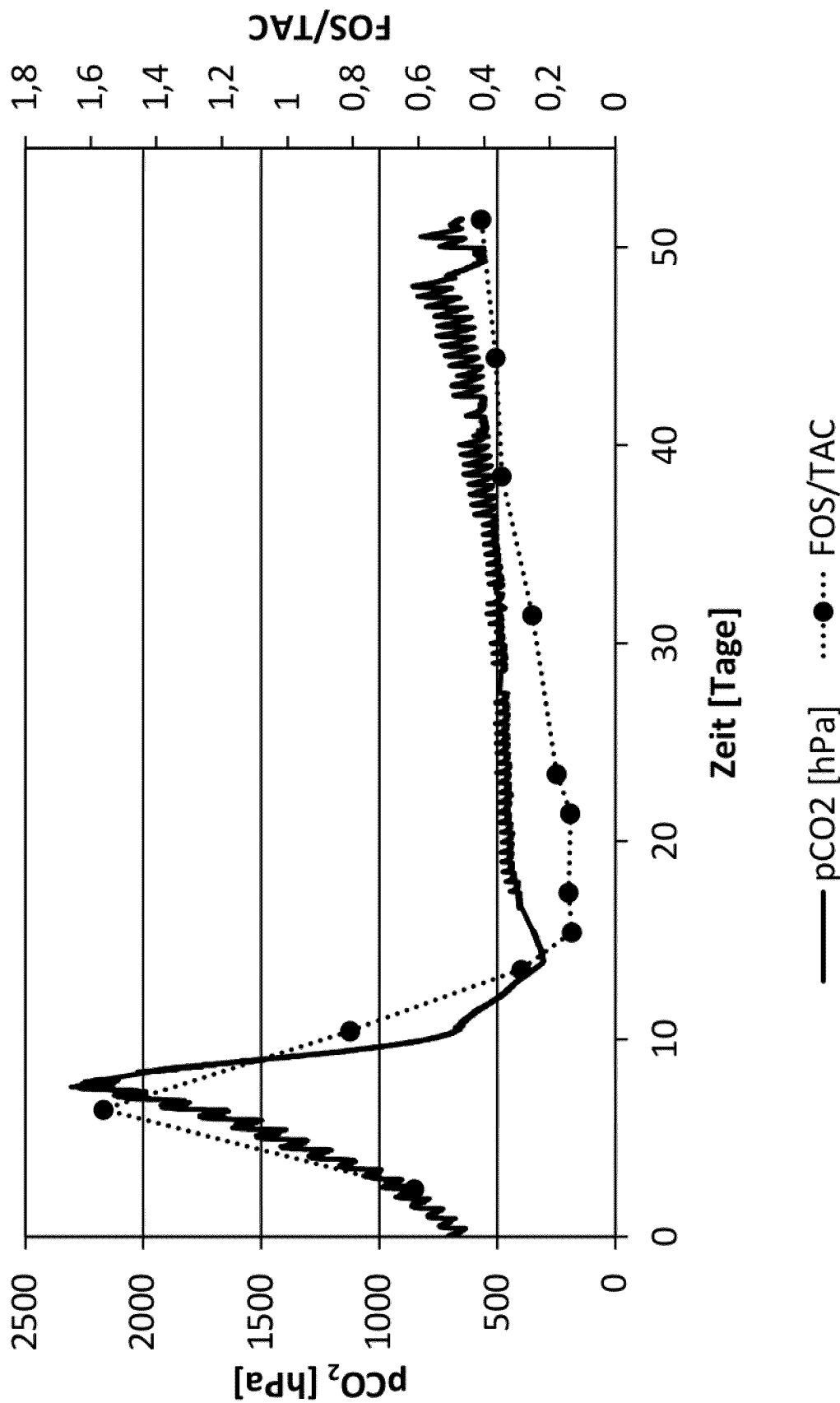


Fig. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/050988

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C12M 1/107*(2006.01)i; *C12M 1/34*(2006.01)i; *C12M 1/36*(2006.01)i; *C12P 5/02*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C12M; C12P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, BIOSIS, COMPENDEX, EMBASE, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014128300 A1 (KRAJETE GMBH [AT]) 28 August 2014 (2014-08-28) page 43, paragraph 2 page 67, paragraph 3 - page 68, paragraph 1	1-13
Y	WO 2014140703 A1 (UNIV SASKATCHEWAN [CA]) 18 September 2014 (2014-09-18) cited in the application [0096],[0102],[0117]-[0118]	1-13
Y	DE 102014006501 A1 (E S C H ENGINEERING SERVICE CT UND HANDEL GMBH [DE]) 12 November 2015 (2015-11-12) cited in the application [0023]-[0027]	1-13
A	DE 102011110638 A1 (KUJAWSKI OLAF [DE]) 21 February 2013 (2013-02-21) cited in the application [0055]-[0057],[0135],[0142]	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 April 2020

Date of mailing of the international search report

08 May 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Schönwasser, D

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/050988

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2014128300	A1	28 August 2014	EP	2959003	A1	30 December 2015
				WO	2014128300	A1	28 August 2014
WO	2014140703	A1	18 September 2014	NONE			
DE	102014006501	A1	12 November 2015	NONE			
DE	102011110638	A1	21 February 2013	DE	102011110638	A1	21 February 2013
				EP	2559750	A1	20 February 2013

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C12M1/107 C12M1/34 C12M1/36 C12P5/02 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C12M C12P		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, BIOSIS, COMPENDEX, EMBASE, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2014/128300 A1 (KRAJETE GMBH [AT]) 28. August 2014 (2014-08-28) Seite 43, Absatz 2 Seite 67, Absatz 3 - Seite 68, Absatz 1 -----	1-13
Y	WO 2014/140703 A1 (UNIV SASKATCHEWAN [CA]) 18. September 2014 (2014-09-18) in der Anmeldung erwähnt [0096], [0102], [0117] - [0118] -----	1-13
Y	DE 10 2014 006501 A1 (E S C H ENGINEERING SERVICE CT UND HANDEL GMBH [DE]) 12. November 2015 (2015-11-12) in der Anmeldung erwähnt [0023] - [0027] ----- - / - -	1-13
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
27. April 2020		08/05/2020
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Schönwasser, D

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 10 2011 110638 A1 (KUJAWSKI OLAF [DE]) 21. Februar 2013 (2013-02-21) in der Anmeldung erwähnt [0055]-[0057],[0135],[0142] -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/050988

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2014128300 A1	28-08-2014	EP 2959003 A1	30-12-2015
		WO 2014128300 A1	28-08-2014
WO 2014140703 A1	18-09-2014	KEINE	
DE 102014006501 A1	12-11-2015	KEINE	
DE 102011110638 A1	21-02-2013	DE 102011110638 A1	21-02-2013
		EP 2559750 A1	20-02-2013