

Methanogene in der Elektrobiotechnologie

Die mikrobielle Elektrosynthese von Methan

FLORIAN MAYER, FRANZISKA ENZMANN, ANTONIO MARTINEZ LOPEZ,
DIRK HOLTSMANN
DECHEMA-FORSCHUNGSINSTITUT, INDUSTRIELLE BIOTECHNOLOGIE,
FRANKFURT A. M.

Methane is not only a potent greenhouse gas but also a modern biofuel, which is produced mainly by biological methanation in biogas plants. Here we describe an alternative process of methane production, called „microbial electrosynthesis“. This process has the potential to reduce CO₂ emissions and to convert electrical excess current or renewable energies into methane.

DOI: 10.1007/s12268-017-0825-1
© Springer-Verlag 2017

■ Neben der Reduktion der Kohlendioxid(CO₂)-Emissionen stellt die stoffliche Nutzung von CO₂ einen wesentlichen Baustein für eine nachhaltige Wirtschaft dar. Die meisten industriellen Synthesen von Kraftstoffen und Chemikalien beruhen zurzeit noch auf der Nutzung fossiler Kohlenstoffquellen. Da diese Vorräte jedoch endlich sind, ist die Entwicklung neuer chemischer und biotechnologischer Verfahren auf Basis alternativer Rohstoffe zur Erzeugung von Kraftstoffen und Chemikalien dringend notwendig. Zusätzlich setzt die Bundesregierung mit dem Beschluss, aus der Kernenergie auszusteigen, in Zukunft verstärkt auf den Ausbau erneuerbarer Energien, wie Photovoltaik und Windkraft. Da deren Stromproduktion erheblichen zeitlichen Schwankungen unterliegt, sind chemische Energiespeicher zur Speicherung von Überschussstrom notwendig. Schon heute müssen Windkraftwerke zeitweise abgeschaltet werden, um eine Netzüberlastung zu verhindern. Im Jahr 2011 mussten so rund 150 Gigawattstunden (GWh) Überschussstrom abgeregelt werden. Bis zum Jahr 2030 rechnet man mit 1.000 GWh und bis zum Jahr 2050 mit 12.000 GWh an Überschussstrom [1].

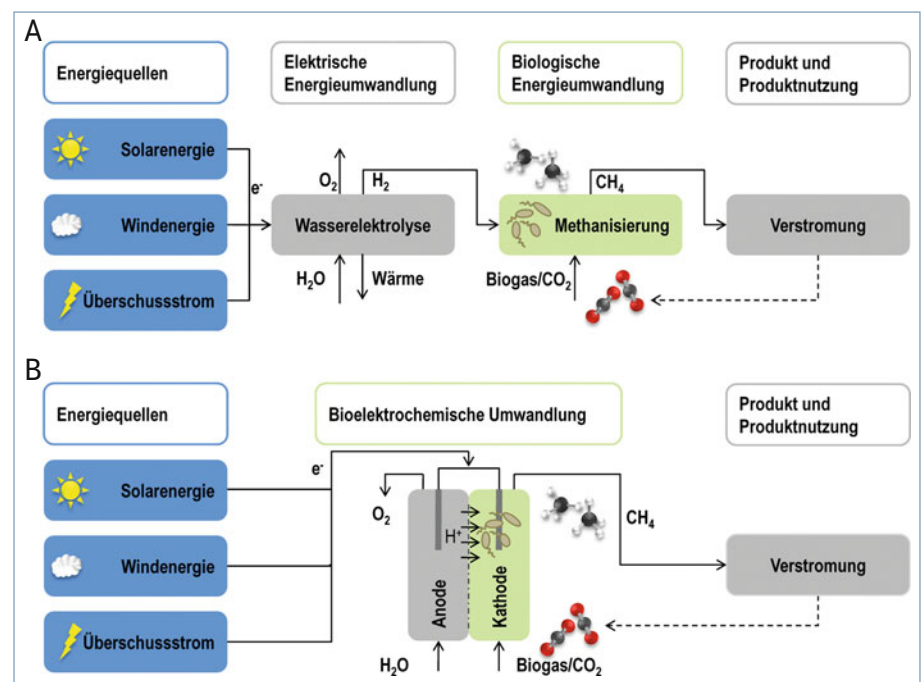
Methan als chemischer Energiespeicher

Ein geeigneter chemischer Energiespeicher für Überschussstrom ist Methan (CH₄). Durch

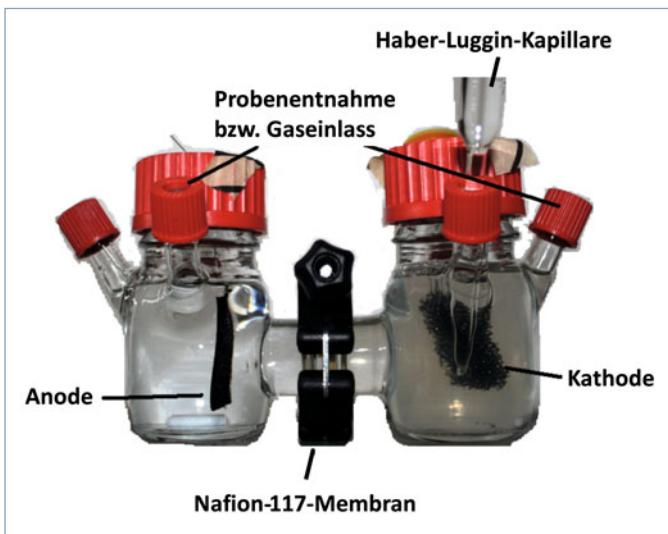
die aktuelle Nutzung des fossilen Erdgases steht eine Infrastruktur zur Lagerung, Transport und Nutzung von Methan zur Verfügung. Methan stellt mit seinem hohen Heizwert von ca. 50 Megajoule pro Kilogramm (MJ/kg) einen guten alternativen Energieträger zum

Erdöl (Heizwert: 43,4 MJ/kg) dar und ist bereits in Form von Erdgas in der Automobilindustrie als alternativer Kraftstoff etabliert. Zudem wird Methan aufgrund seines hohen Energiegehalts in Haushalten und in der Industrie als Heizgas verwendet. Methan kann aktuell mit verschiedenen Methoden aus CO₂ erzeugt werden. Im Sabatier-Prozess kann Methan chemisch-katalytisch an Kupfer- oder Nickelelektroden aus CO₂ und Wasserstoff (H₂) erzeugt werden. Dieser Prozess ist etabliert, benötigt jedoch zur Reaktion hohe Temperaturen (250 bis 500 °C), einen hohen Druck (25 bar) und ist gegenüber Spurenstoffen, wie z. B. Schwefelverbindungen, sehr empfindlich.

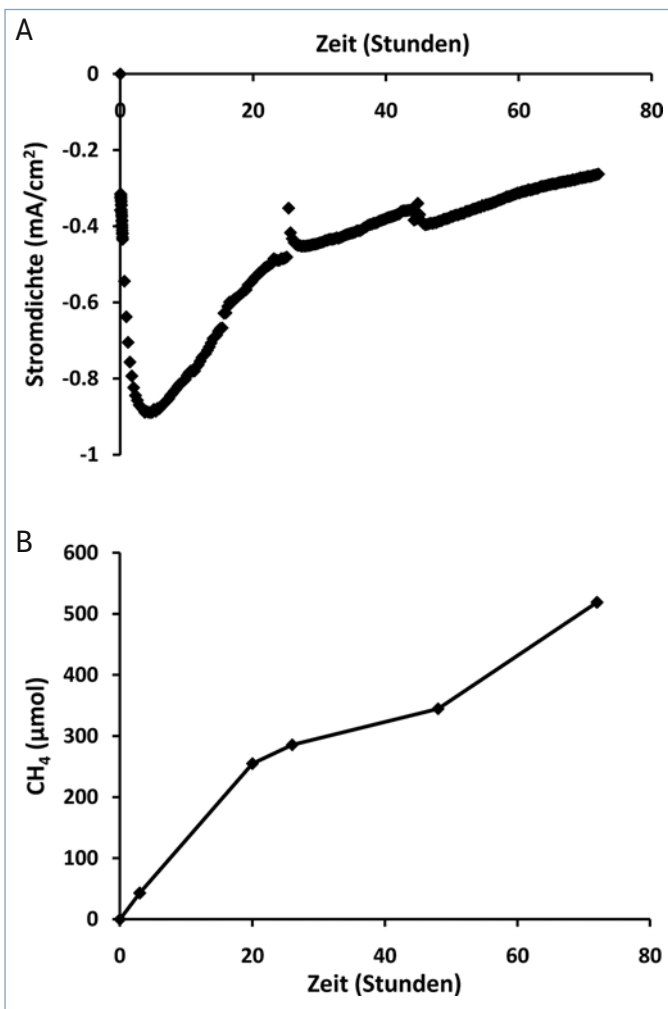
Eine weitere Methode zur Erzeugung von CH₄ ist die biologische Methanisierung. Auf diesem Verfahren beruhen die ca. 8.000 Biogasanlagen in Deutschland. Dabei werden Bioabfälle und/oder energiereiche Nutzpflanzen in vier Schritten (Hydrolyse, Acidogenese,



▲ **Abb. 1:** Vergleich der beiden Verfahren *power to gas* mit biologischer Methanisierung (A) und mikrobielle Elektrosynthese (B). Mit beiden Verfahren wird elektrischer Strom aus erneuerbaren Energien oder aus Überschussstrom in Methan gespeichert.



◀ **Abb. 2:** Darstellung einer H-Zelle für die mikrobielle Elektrosynthese.



◀ **Abb. 3:** Chronoamperometrische Messung (A) und Methanproduktion (B) bei einem angelegten Potenzial von -1 Volt (vs. Ag/AgCl) über 70 Stunden während der mikrobiellen Elektrosynthese von Methan.

Acetogenese und Methanogenese) zu CH_4 abgebaut. Dabei ist die Methanogenese der Schritt, in dem durch methanogene Archaeen Methan erzeugt wird. In der hydrogenotrophen Methanogenese wird aus CO_2 und dem bei der Acidogenese und Acetogenese erzeugten H_2 Methan gebildet. Vor allem Methanogene aus den Ordnungen Methanobacteria-

les, Methanomicrobiales, Methanococcales und Methanopyrales sind zur Methanbildung aus H_2 und CO_2 befähigt. Zugleich wird auch Acetat (entstanden durch die Acetogenese) mittels acetoklastischen, methanogenen Archaeen aus den Gattungen *Methanosarcina* oder *Methanosaeta* in CH_4 und CO_2 umgewandelt. Um das so erzeugte Rohbiogas in

das Erdgasnetz einschleusen zu können, ist eine Aufbereitung des Rohbiogases auf Erdgasqualität erforderlich.

Verfahren zur Speicherung von Überschussstrom

Zur Speicherung von elektrischem Überschussstrom kommen aktuell zwei Verfahren infrage. Eines dieser Verfahren ist eine Kombination aus *power-to-gas*-Prozess und biologischer Methanisierung. Dieses zweistufige Verfahren nutzt im ersten Schritt den Überschussstrom aus erneuerbaren Energien, um eine Wasserelektrolyse zu betreiben. Der dabei entstehende H_2 wird in einem zweiten Schritt in einen Fermenter geleitet und mit CO_2 (bzw. Biogas) durch biologische Methanisierung zu CH_4 umgewandelt (**Abb. 1A**). Das so erzeugte Biogas kann nach Konditionierung als synthetisches Erdgas verwendet werden. Ein weiteres mögliches Verfahren ist die mikrobielle Elektrosynthese (MES), die noch eine sehr neue Technik darstellt. Im Gegensatz zum Verfahren „*power to gas* mit biologischer Methanisierung“ wird bei der MES Strom direkt in einem Einzschrit-Verfahren genutzt, um die mikrobielle Reduktion des CO_2 zu ermöglichen (**Abb. 1B**). Der Grundgedanke beruht darauf, dass elektroaktive Mikroorganismen als Biokatalysatoren direkt Elektronen von einer Kathode zur Reduktion von CO_2 verwenden und aus diesem Rohstoff verschiedene Endprodukte wie Methan, Acetat, Ethanol, Butanol, Isopropanol oder Butyrat, je nach verwendetem Mikroorganismus, herstellen [2, 3]. Generell können die elektroaktiven Mikroorganismen als Biofilm an der Kathode oder als planktonische Zellen im Medium des Kathodenraums vorliegen. Dabei können die Mikroorganismen verschiedene Wege des Elektronentransfers von der Elektrode zur Zelle nutzen [4].

Elektronentransferwege zwischen Elektroden und Mikroorganismen

Der direkte Elektronentransfer (DET) kann mithilfe von konduktiven Pili (*nanowires*) oder Cytochromen erfolgen. Bekannteste Vertreter, die den DET nutzen, sind *Geobacter sulfurreducens* und *Shewanella oneidensis*. Diese Organismen bilden im Allgemeinen Biofilme auf den Elektroden aus. *Nanowires* wurden bislang bei Methanogenen noch nicht beschrieben und nur Methanogene aus der Ordnung Methanosarcinales besitzen Cytochrome. Diese Cytochrome sind Teil einer Protonen-getriebenen Elektronentransportkette

und äußerst wichtig für die Energiekonservierung in diesen Methanogenen [5, 6].

Ein weiterer Weg des Elektronentransfers kann mithilfe von Redoxmediatoren erfolgen und wird als mediatorvermittelter Elektronentransfer (MET) bezeichnet. Diese Redoxmediatoren können dann an der Elektrode sowohl reduziert als auch oxidiert werden und dienen als Elektronenüberträger zwischen Elektrode und dem Mikroorganismus. Der Vorteil dieses Transports ist, dass die Mikroorganismen keinen Biofilm an der Elektrode bilden müssen. Einige Mikroorganismen können Redoxmediatoren synthetisieren. *S. oneidensis* scheidet den Redoxmediator Riboflavin aus und cytochromhaltige Methanogene besitzen von Natur aus den einzigartigen Elektronenüberträger Methanophenazin, der ein wichtiger Bestandteil der Protonen-getriebenen Elektronentransportkette in diesen Methanogenen ist [6, 7]. Eine dritte Möglichkeit, Elektronen extrazellulär zwischen Elektrode und Mikroorganismus auszutauschen, ist der indirekte Elektronentransfer (IET). Beim IET wird an der Elektrode zunächst elektrochemisch z. B. Wasserstoff gebildet, welcher anschließend von dem Mikroorganismus als Elektronenquelle verwendet werden kann.

Die mikrobielle Elektrosynthese von Methan

Zur mikrobiellen Elektrosynthese werden oftmals H-Zellen verwendet. Diese klassische MES-Zelle besteht aus zwei Kompartimenten, dem Anoden- und Kathodenraum, die über eine semipermeable Membran voneinander getrennt sind (Abb. 2). An der Anode wird elektrischer Strom oder Überschussstrom verwendet, um Wasser zu spalten. Die Protonen wandern durch die Membran in den Kathodenraum, und die Elektronen stehen an der Kathode zur Verfügung, wobei zur Reduktion von CO_2 zu CH_4 durch Methanogene acht Elektronen benötigt werden. Zur MES von Methan haben wir einen *Methanococcus*-Stamm in einer H-Zelle verwendet und die

Arbeitselektrode mit einem Potenzial von -1 Volt (vs. Ag/AgCl) polarisiert. Es zeigte sich, dass der Mikroorganismus elektroaktiv ist und Strom aufnehmen kann (Abb. 3A). Im gleichen Zeitraum von 70 Stunden wurde Methan durch mikrobielle Elektrosynthese produziert (Abb. 3B). Dabei wurden über 80 Prozent der eingesetzten Elektronen zur MES von Methan verwendet. Damit konnte eine bedeutend höhere Elektronennutzung als in metallkatalysierten Systemen (zehn bis 57 Prozent) erreicht werden. Die direkte elektrochemische Reduktion von CO_2 zu Methan ist, verglichen mit der beschriebenen mikrobiellen Elektrosynthese, energieintensiver, da hohe Potenziale benötigt werden und ein Mangel an geeigneten Elektrokatalysatoren besteht, die die notwendigen Überspannungen reduzieren können. Im Jahr 2015 konnten Beese-Vasbender *et al.* mit dem *Methanobacterium*-verwandten Isolat IM1 zeigen, dass die mikrobielle Elektrosynthese von Methan auch bei niedrigeren Potenzialen von $-0,6$ bis $-0,8$ Volt (vs. Ag/AgCl) möglich ist [8].

Ausblick: Biogas-Upgrading mit MES

Eine mögliche weitere Anwendung der mikrobiellen Elektrosynthese stellt neben der Speicherung von elektrischem Überschussstrom auch die Veredelung von Rohbiogas dar. Das in Biogasanlagen erzeugte Rohbiogas besteht im Durchschnitt zu 60 Prozent aus CH_4 , zu 35 Prozent aus CO_2 , zu drei Prozent aus Wasserdampf und zu einem Prozent aus Stickstoff. Bei mesophilen Biogasanlagen liegen die CH_4 -Werte sogar nur bei 50 bis 55 Prozent. Weitere Komponenten im Rohbiogas sind Wasserstoff, Sauerstoff, Ammoniak und Schwefelwasserstoff (zusammen ein Prozent). Vor der Einschleusung des Biogases in das Erdgasnetz muss dieses gereinigt und das CO_2 abgetrennt werden. Aufgrund des relativ hohen Anteils an CO_2 stellt Rohbiogas nicht nur eine hervorragende CO_2 -Quelle dar, sondern kann auch durch die MES-Technologie im Methangehalt aufgewertet werden.

Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten im Rahmen des Tandemprojektes „Mikrobielle Elektrosynthesen“ (FKZ: 031A226) und im Rahmen des Projektes „MIKE“ (FKZ: 033RC013A). ■

Literatur

- [1] Küffner G (2012) Ökostrom-Überschuss: Strom zu Gas zu Strom. FAZ (6.7.12)
- [2] Nevin KP, Woodard TL, Franks AE *et al.* (2010) Microbial electrosynthesis: feeding microbes electricity to convert carbon dioxide and water to multicarbon extracellular organic compounds. *MBio* 1, doi: 10.1128/mBio.00103-10
- [3] Holtmann D, Hannappel A, Schrader J (2014) Microbial Electrosynthesis. In: Encyclopedia of Applied Electrochemistry. Springer, New York, S 1268–1275
- [4] Sydow A, Krieg T, Mayer F *et al.* (2014) Electroactive bacteria – molecular mechanisms and genetic tools. *Appl Microbiol Biotechnol* 98:8481–8495
- [5] Thauer RK, Kaster AK, Seedorf H *et al.* (2008) Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation. *Nat Rev Microbiol* 6:579–591
- [6] Mayer F, Müller V (2014) Adaptations of anaerobic archaea to life under extreme energy limitation. *FEMS Microbiol Rev* 38:449–472
- [7] Deppenmeier U (2002) Redox-driven proton translocation in methanogenic archaea. *Cell Mol Life Sci* 59:1–21
- [8] Beese-Vasbender PF, Grote JP, Garrelfs J *et al.* (2015) Selective microbial electrosynthesis of methane by a pure culture of a marine lithoautotrophic archaeon. *Bioelectrochemistry* 102:50–55



Florian Mayer, Franziska Enzmann, Antonio Martinez Lopez und Dirk Holtmann (v. l. n. r)

Korrespondenzadresse:

Dr.-Ing. Dirk Holtmann
 DECHEMA-Forschungsinstitut
 Industrielle Biotechnologie
 Theodor-Heuss-Allee 25
 D-60486 Frankfurt a. M.
 Tel.: 069-7564-610
 Fax: 069-7564-388
 holtmann@dechema.de