



生物制氢技术

陈德扬 16300720018

随着环保要求的日益严格和化石能源的不断开采，人类寻找可替代的新能源的步伐也从未停止。氢能作为清洁高效无污染的可再生能源，受到人们的普遍重视。当今世界尤其是工业化国家汽车尾气是环境污染温室效应最主要的污染源之一，大约 31% 的温室气体 CO_2 来自于汽车发动机的尾气排放。而氢气在燃烧时仅产生水，不排放 CO_2 ，它是一种比化石燃料更令人满意的环保型能源。同时氢气是可再生的能源，随着产氢技术的不断发展，氢能源还将成为储量丰富的燃料。

一、 技术原理

1.1 光合作用制氢

光合作用制氢是利用藻类和光合细菌直接将太阳能转化为氢能，一些藻类能利用二氧化碳和水并转化成氢气；而光合异养细菌能将乙酸、乳酸、丁酸等有机酸转换成氢气及二氧化碳。

微藻及蓝细菌光水解制氢是以太阳能为能源，以水为原料，通过微藻及蓝细菌的光合作用及其特有的产氢酶系将水分解为氢气和氧气，并且在制氢过程中不产生二氧化碳。近年，随着对微藻光水解制氢技术研究的不断深入，发现了许多能够用于制氢的微藻和蓝细菌：莱茵衣藻 (*Chlamydomonas Reinhardtii*) 就是一种人们熟知的能够产生氢气的微藻。另外绿藻斜生栅藻、海洋绿藻、和鱼腥藻 (*Anabeana*) 等都具有产氢的能力。

但光合细菌和藻类产氢的机理不完全相同。

光合细菌属于原核生物，**催化光合细菌产氢的酶主要是固氮酶**。光合细菌只含有光合系统 PSI，一般认为光合细菌产氢的机制是光子被捕获到光合作用单位后，其能量被送到光合反应中心，进行电荷分离，产生高能电子，并造成质子梯度，合成 ATP。产生的高能电子从 Fd 通过 Fd-NADP^+ ，还原酶传至 NADP^+ 形成 NADPH，固氮酶利用 ATP 和 NADPH 进行 H^+ 还原，生成 H_2 。失去电子的光合反应中心必须得到电子以回到基态，继续进行光合作用。光合细菌以还原型硫化物或有机物作为电子供体，



图 1 产氢藻类





并且在光合成过程中不产 O_2 。一般而言，光合细菌产氢需要充足的光照和严格的厌氧条件。

藻类属真核生物，含光合系统 PS I 和 PS II，不含固氮酶，产 H_2 代谢全部由氢酶调节。放氢反应主要有两条途径进行：一条途径是葡萄糖等底物经分解代谢产生还原剂作为电子供体，电子传递途径是：电子供体 \rightarrow PS I \rightarrow Fd \rightarrow 氢酶 $\rightarrow H_2$ 。同时伴随有 CO_2 产生。另一条途径是光解水产 H_2 ，电子传递途径是： $H_2O \rightarrow PS II \rightarrow PSI \rightarrow Fd \rightarrow$ 氢酶 $\rightarrow H_2$ ，同时伴随着 O_2 的生成。

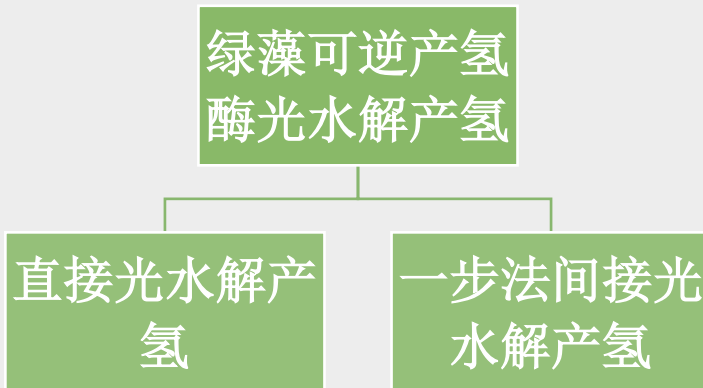


图 2 光合水解产氢的分类

● 直接光水解产氢

可逆产氢酶对氧气极为敏感，当气相环境中氧气浓度接近 1.5% 时，可逆产氢酶迅速失活，产氢反应立即停止，所以直接光水解产氢过程难以持续进行，很难发展成为大规模制氢技术。一步法间接光水解制氢可以实现 O_2 和 H_2 的产生在时间和空间上的分离。绿藻在不含硫培养基中，光合作用放氢能力逐渐降低到小于呼吸作用的耗氧能力，使藻液保持厌氧状态，产氢酶表达水平提高，放氢时间延长，氢产量随之提高。

状态，产氢酶表达水平提高，放氢时间延长，氢产量随之提高。

● 一步法间接光水解产氢

间接光水解产氢的工艺路线，主要是 Greenbawn 提出的一步法间接光水解产氢工艺。将藻细胞悬浮在无硫培养基中，厌氧条件下 3h 诱导可逆产氢酶的表达，然后光照下绿藻细胞为了维持自身生命活动，消耗体内营养物质，产生的电子通过电子传递链到可逆产氢酶还原质子产氢，得到的气体含有 H_2 ， O_2 ， CO_2 ，该方法不能使氢气、氧气的产生完全分离。

1.2 发酵制氢

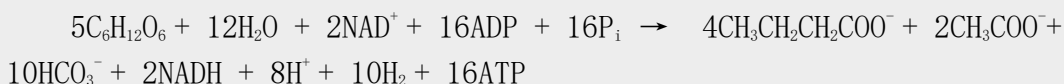
发酵制氢是利用厌氧微生物将工农业废弃物里的小分子有机物转化为氢气。在厌氧条件下，有机废弃物料酸化成有机酸的过程中也产生氢气。

● 丁酸型发酵 (Butyric acid-type fermentation) 产氢途径





发酵中主要末端产物为丁酸、乙酸、 H_2 、 CO_2 和少量的丙酸。丁酸型发酵主要是在梭状芽孢杆菌属的作用下进行的, 如丁酸梭状芽孢杆菌和酪丁酸梭状芽孢杆菌。从氧化还原反应平衡来看, 以乙酸作为唯一终产物是不理想的, 因为产乙酸过程中将产生大量 $NADH + H^+$, 同时, 由于乙酸所形成的酸性末端过多, 所以常因 pH 值很低而产生负反馈作用。在这一循环机制中, 尽管葡萄糖的产丁酸途径中并不能氧化产生乙酸过程中过剩的 $NADH + H^+$, 但是, 因为产丁酸过程可减少 $NADH + H^+$ 的产生量, 同时可减少发酵产物中的酸性末端, 所以对加快葡萄糖的代谢进程有促进作用。从丁酸型发酵的末端产物平衡分析, 丁酸与乙酸摩尔数之比约为 2:1, 其反应式如下:



$$\Delta G^\circ = -252.3 \text{ kJ/mol} \quad \text{葡萄糖 (pH=7, T=298.15K)}$$

● 乙醇型发酵 (Ethanol-type fermentation) 产氢途径

在经典的生化代谢途径中, 所谓乙醇发酵是由酵母菌属等将碳水化合物经糖酵解 (EMP) 或 ED 途径生成丙酮酸, 丙酮酸经乙醛生成乙醇。在这一发酵中, 发酵产物仅

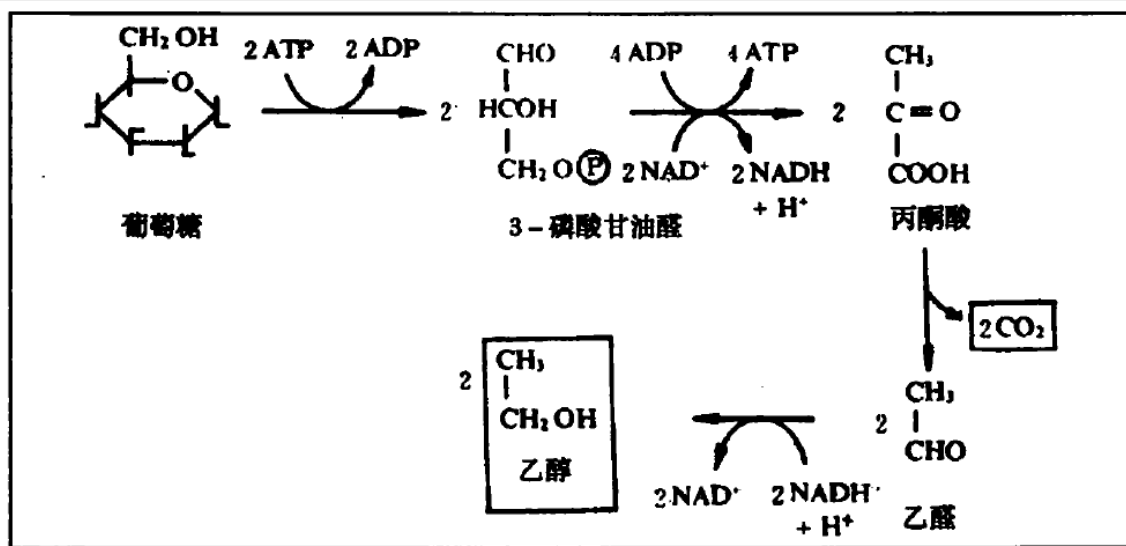


图3 细菌乙醇型发酵

有乙醇和 CO_2 , 无 H_2 产生。但在一定酸性条件下, 细菌末端发酵产物变为乙醇、乙酸、 H_2 、 CO_2 及少量丁酸。





图 6 氢燃料动力飞机

二、 技术应用

通过微藻光生物水解制氢技术以及发酵制氢技术产生的氢能源有可能成为未来世界新一代支撑能源，同时，利用微藻可逆产氢酶生产可持续的氢燃料，还将带动微藻氢代谢，微藻生物化工等相关技术的发展。

如果相应的制氢技术走向成熟完善，那么一直以来因为缺乏廉价制氢技术支持而没有被大规模推广的氢气电池，氢动力能源汽车飞机将走向市场。相关使用氢气化工产业将会因氢气制取成本的降低而使得生产成本下降。氢能源将广泛应用于氢动力汽车、氢能发电、燃料电池、融熔燃料等诸多领域，发挥重大的作用和功效。



图 6 氢能源汽车

三、 技术优缺点

● 优点

①制氢技术产生的氢气是公认的可再生的清洁能源，燃烧时只产生水，不污染环境。

②氢燃料是除核燃料外热值最大的燃料，且质量较小，便于运输和再利用。

③发酵制氢技术可以利用的原料是农业废弃的秸秆和工业上产生的小分子有机废物，这些原料易于获得，获得的成本相对低廉，并且可以实现废物的再利用，发酵产生氢气，环保清洁，不污染环境。



图 6 采用氢燃料电池的德国海军 212A 型潜艇

● 缺点

①制氢技术距离真正大规模应用还为时尚早。将大规模制氢技术的开发完全寄托于藻类和细菌的代谢模式上，可能过于乐观。





②微藻产氢相关基因 HydA 表达量很小, 只有无氧环境条件的诱导才会大量表达。此外, 对高产氢微藻的选育以及用基因工程的方法对其进行改造仍是研究的难点。

参考文献

1. 王海宾, 贾万利, 柳耀辉. 生物制氢的现状与发展趋势 [J]. 生物技术. 2005. 15 (4): 90-93.
2. 任南琪, 李永峰, 郑国香, 林海龙, 张蕊. 生物制氢: 1. 理论研究进展 [J]. 地球科学进展. 2004. 19: 537-541.
3. 王亚楠, 傅秀梅, 刘海燕, 管华诗, 王长云. 生物制氢最新研究进展与发展趋势 [J]. 应用与环境生物学报. 2007. 13 (6): 895-900.

