

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département Chimie Industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Génie des procédés

ETUDE HYDRODYNAMIQUE D'UNE COLONNE A BULLES POUR LA PRODUCTION DE L'HYDROGENE PAR LES MICROALGUES

PAR

Fayrouz KAIDI

Devant le jury composé de :

N. AIT MESSAOUDENE	Professeur, USD. Blida	Président
F. BENTAHAR	Professeur U.S.T.H.B., Alger	Examineur
A. TOUZI	Directeur de Recherche, URER.MS Adrar	Examineur
R. RIHANI	Chargée de Recherche, CDER. Alger	Co-rapporteur
M.W. NACEUR	Professeur, USD. Blida	Rapporteur

Blida, Avril 2008

ملخص

هذه الأطروحة تتناول دراسة الخصائص الهيدروديناميكية لعمود الفقاعات بصدد استعمالها كمفاعل حيوي ضوئي لنمو الطحالب المجهرية، بالإضافة إلى إجراء تجارب أولية لإنتاج الهيدروجين البيولوجي بواسطة هذه الطحالب. يجدر الذكر أن الخصائص الهيدروديناميكية للعمود متعلقة أساساً بدراسة مجملة لتوزيع مدة الاستقرار، حجم الفقاعات و الاحتباس الغازي.

فيما يخص انتشار المرحلة الغازية، تم الحصول على معلومات إضافية حول الجريان داخل المفاعل، هذه الدراسة أوضحت العلاقة المترابطة بين الاحتباس الغازي و سرعة الغاز المنبعث.

أما بالنسبة للتغير في حجم الفقاعات بدلالة سرعة الغاز فقد بينت الدراسة أن القطر المتوسط للفقاعات يتزايد بزيادة سرعة الغاز المنبعث و ذلك نتيجة لانصهار الفقاعات فيما بينها و كذلك الأمر بالنسبة لقطر "سوتر".

التعيين التجريبي لمنحنيات توزيع مدة الاستقرار تم باستعمال الطريقة الإحصائية و من هنا تم إيجاد الوقت المتوسط للاستقرار.

من ناحية أخرى، استعمل عمود الفقاعات كمفاعل حيوي ضوئي لمتابعة نمو *Chlamydomonas sp* التي تم عزلها في المختبر من أجل محاولة إنتاج الهيدروجين البيولوجي في ظروف خالية من الأكسجين و ذلك عن طريق البقبة بالازوت.

الكلمات المفتاحية : عمود الفقاعات، الهيدروديناميك، الطحالب المجهرية، البيوهيدروجين، مفاعل حيوي ضوئي.

RESUME

Ce travail porte sur l'étude des caractéristiques hydrodynamiques d'une colonne à bulles afin de l'utiliser, par la suite, comme photobioréacteur pour la croissance des microalgues et de mener des essais préliminaires de production d'hydrogène. La caractérisation hydrodynamique de la colonne à bulles concerne principalement les mesures globales telles que : la distribution des temps de séjours, la taille des bulles et la rétention gazeuse.

L'étude de la dispersion de la phase gazeuse permet d'apporter des renseignements complémentaires sur l'écoulement des fluides au sein du réacteur. L'étude a montré que la rétention gazeuse est étroitement liée à la vitesse superficielle du gaz. Nous l'avons aussi corrélé avec la vitesse superficielle du gaz et de là, déterminer les régimes d'écoulements dans la colonne.

La variation de la taille des bulles en fonction de la vitesse superficielle du gaz montre que le diamètre moyen des bulles augmente avec l'augmentation de la vitesse du gaz injecté. Cela est dû à la coalescence des bulles. Aussi, le diamètre de Sauter varie dans les mêmes conditions. La détermination expérimentale des courbes traduisant la distribution des temps de séjour a été faite en adoptant la méthode conductimétrique et les temps de séjour moyen ont été déterminés.

Dans une seconde partie, la colonne à bulles est utilisée comme photobioréacteur pour suivre la croissance de la souche *Chlamydomonas* sp. sélectionnée à Adrar en vue de produire l'hydrogène en créant les conditions d'anoxie par barbotage d'azote.

Mots clés : Colonne à bulles, Hydrodynamique, Microalgues, Biohydrogène, Photobioréacteur, *Chlamydomonas* sp..

ABSTRACT

This work is devoted to the study of the bubbles column reactor hydrodynamic characteristics in order to use it as a photobioreactor for the growth of the microalgae and to carry out preliminary tests of hydrogen biological production. The hydrodynamic characterization of the bubble column in terms of: residence time distribution, bubbles size and gas holdup was studied.

The study of gas phase dispersion gives useful information about the flow made within the reactor. The study shows that the gas holdup is related to the superficial gas velocity under given flow regimes.

The variation of the bubbles mean diameter increases with the increase of the superficial gas velocity. This fact is explained by the coalescence of the bubbles. Moreover, the Sauter diameter varies in the same trend. The residence time distribution was carried out by the conductimetric method.

A second part consists to use the bubble column as a photobioreactor to follow *Chlamydomonas* sp. Strain growth and to carry out biological hydrogen production essays.

Key words: Bubble Column, Hydrodynamic, Microalgae, *Chlamydomonas* sp., Biohydrogen, Photobioreactor.

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, mené au laboratoire des Applications Energétiques de l'hydrogène de l'Université de Blida, sous la direction de Monsieur M.W. NACEUR, Professeur de l'Institut de Chimie Industrielle et au Centre de Développement des Energies Renouvelables (C.D.E.R.) de Bouzaréah, j'adresse ma reconnaissance et mes sincères remerciements à :

- Mr. M.W. NACEUR pour m'avoir accepté au sein de son laboratoire, dirigé, orienté et soutenu tout le long de ce travail. Qu'il puisse trouver ici, ma sincère reconnaissance.
- Melle R. RIHANI, Chargée de Recherche au C.D.E.R., pour ses précieux conseils et son aide sans réserve, pour son soutien moral et à qui j'exprime toute ma gratitude.
- Mr. N. AIT MESSAOUDENE, Professeur à l'U.S.D., Blida, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail en qualité de président de jury.
- Mme F. BENTAHAR, Professeur à l'U.S.T.H.B., pour avoir accepté de juger ce travail en me faisant l'honneur d'être membre de jury et examinatrice de ce mémoire.
- Mr. A. TOUZI, Directeur de Recherche et Directeur du URER.MS d'Adrar, qui m'a aussi honoré en tant que membre du jury et examinateur de ce mémoire.

Mes vifs remerciements s'adressent à Faiza, Omar, Rachid, Badia, Amel, Lamia, Fouzia, Nidal, Rhiad, Fayçal, Nacer, Lyes et Mr. LAIB (U.D.T.S.). J'associe à mes remerciements tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour la réalisation de ce mémoire.

Pour finir, je voudrais vraiment adresser une pensée spéciale et très chaleureuse à mes parents qui sont toujours présents dans mon cœur et mon esprit, à ma petite sœur Nawel et mon frère Kamel que j'adore, aussi mes amis qui m'ont apporté le support moral nécessaire, supporté et soutenu durant mon parcours.

H. Fayroux

TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	4
TABLE DES MATIERES	5
Liste des illustrations, graphiques et tableaux	6
INTRODUCTION	8
1. ETUDE HYDRODYNAMIQUE DE LA COLONNE A BULLES	11
1.1. Introduction	11
1.2. Principe de fonctionnement des colonnes à bulles	11
1.3. Régimes d'écoulements	13
1.4. Caractéristiques de la phase gazeuse	17
1.5. La distribution des temps de séjour	28
2. PRODUCTION DE L'HYDROGENE	34
2.1. Le contexte énergétique mondiale	34
2.2. Les différentes voies de production de l'hydrogène	36
2.3. Les bioprocédés pour la production de l'hydrogène	39
2.4. Culture des microalgues	42
2.5. Description de la souche <i>Chlamydomonas</i> sp.	43
2.6. Métabolisme de l'hydrogène chez la souche <i>Chlamydomonas</i> sp.	44
3. METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	46
3.1. Description du dispositif expérimental	46
3.2. Etude hydrodynamique	48
3.3. Matériel biologique	51
4. RESULTATS ET DISCUSSION	54
4.1. Etude hydrodynamique	54
4.2. Etude de la croissance microalgale et essai préliminaire de production de l'hydrogène	70
CONCLUSION	78
APPENDICE	
A. Liste des symboles	
B. Comptage sur cellule de Malassez	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1.	Structure générale d'une colonne à bulles	12
Figure 1.2.	Différentes configurations des diffuseurs de gaz	13
Figure 1.3.	Carte des différents régimes d'écoulement possibles au sein d'une colonne à bulles [23]	14
Figure 1.4.	Régimes d'écoulements dans une colonne à bulles [26] (a)- régime homogène ; (b)- régime transitoire ; (c)- régime hétérogène	15
Figure 1.5.	Allure typique de la rétention gazeuse en fonction de la vitesse superficielle de gaz pour une colonne à bulles	22
Figure 1.6.	Forme des bulles	26
Figure 1.7.	Distribution des temps de séjour dans un réacteur	29
Figure 1.8.	Exemple de courbe de traçage	30
Figure 2.1.	Le schéma énergétique	35
Figure 2.2.	Principales origines de l'hydrogène produit actuellement dans le monde.	36
Figure 2. 3.	Coupe observée d'une microalgue <i>Chlamydomonas</i> .	44
Figure 2. 4.	Les principales réactions de transferts d'électrons et les réactions métaboliques chez la souche <i>Chlamydomonas</i>	45
Figure 3.1.	Schéma du dispositif expérimental	47
Figure 3.2.	Diamètre des pores des deux diffuseurs de gaz.	49
Figure 4.1.	Profil de la rétention gazeuse en fonction de la vitesse superficielle du gaz pour les deux types de diffuseurs	56
Figure 4.2.	Identification des régimes d'écoulement cas du diffuseur 1 (150 μ m)	57
Figure 4.3.	Identification des régimes d'écoulement cas du diffuseur 2 (40 μ m)	58
Figure 4.4.	Comparaison de la rétention gazeuse des deux types de diffuseurs avec celles de la littérature	59

Figure 4.5.	Régimes d'écoulement dans la colonne à bulles cas du diffuseur 2 (40 μ m) (a)Q=0.5l/min, (b) Q=1.5l/min, (c) Q=2l/min.	60
Figure 4.6.	Variation du diamètre moyen des bulles en fonction du débit du gaz injecté.	61
Figure 4.7.	Variation du diamètre de Sauter en fonction de la vitesse superficielle du gaz.	62
Figure 4.8.	Aire interfaciale en fonction du débit de gaz pour les deux diffuseurs	64
Figure 4.9.	Courbe d'étalonnage	65
Figure 4.10.	Représentation de la variation de la concentration du traceur en fonction du temps pour le diffuseur 2 (40 μ m) Q=6 l/min	67
Figure 4.11.	Représentation de la variation de la concentration du traceur en fonction du temps pour le diffuseur 2 (40 μ m) Q=5 l/min	68
Figure 4.12.	Concentration du traceur à la sortie en mode batch (diffuseur 1, Q _G =1l/min)	69
Figure 4.13.	Concentration du traceur à la sortie en mode batch (diffuseur 1, Q _G =3l/min)	70
Figure 4.14.	Photographie de <i>Chlamydomonas</i> sp.	71
Figure 4.15.	Evolution de la densité optique au cours du temps	72
Figure 4.16.	Variation du pH en fonction du temps au cours de la croissance algale	73
Figure 4.17.	Variation de la matière sèche en fonction du temps	74
Figure 4.18.	Variation de l'oxygène dissous en fonction du temps	74
Figure 4.19.	Evolution de la densité optique en fonction du temps	75
Figure 4.20.	Variation de la matière sèche en fonction du temps	75
Figure 4.21.	Evolution de l'oxygène dissous lors de l'essai de production de l'hydrogène	76
Tableau 1.1.	Corrélations les plus fréquemment utilisées pour prédire la rétention gazeuse.	20
Tableau 2.1.	Comparaison des procédés biologiques de production de l'hydrogène	42
Tableau 4.1.	Relations issues des courbes $\log(\varepsilon_G) = f(U_G)$.	57
Tableau 4.2.	Les temps de séjours pour les deux diffuseurs et pour différents débits ⁴	66

INTRODUCTION

Les colonnes à bulles sont largement utilisées comme contacteurs gaz-liquide. Leurs applications touchent différents secteurs des industries chimique, pétrochimique, métallurgique et biotechnologique. Enfin, elles sont plus particulièrement utilisées comme réacteurs biologiques dans le traitement des eaux usées [1,2,3,4,5] ou dans la production de substances à forte valeur ajoutée tels que les enzymes, les protéines et les antibiotiques [6,7,8]. De plus, elles sont surtout exploitées dans certaines réactions telles que : l'oxydation, la chloration, l'hydrogénation et l'alkylation de composés organiques [9].

Les colonnes à bulles sont des réacteurs pneumatiques car l'énergie nécessaire au transport et à l'agitation des phases n'est pas fournie par un système extérieur, mais simplement par l'air injecté. Ce sont des enceintes cylindriques où le gaz est diffusé au sein de la phase liquide ou (liquide-solide) du bas de la colonne grâce à un distributeur qui peut revêtir différentes conceptions. Ce dernier permet de contrôler la dispersion initiale du gaz au sein de la colonne. Les deux phases circulent soit à co-courant ou à contre-courant.

Dans nos conditions, la colonne à bulles fonctionne en « fed-batch » où la phase gazeuse est alimentée en continue dans la colonne alors que l'alimentation en liquide est en discontinue. Elles doivent leur large utilisation à certains avantages qu'elles offrent comparé aux autres types de réacteurs de part leur simple conception, leur coût relativement bas et leur maintenance aisée due principalement à la simplicité de leur structure, dépourvue de parties mobiles. De plus, elles possèdent de bonnes propriétés de transfert de matière et de chaleur. Tout ceci rend l'utilisation de ce type de réacteurs attractive [10,11,12,13].

Par ailleurs, elles ont fait l'objet de nombreux travaux et ce, depuis plusieurs années. Cependant, la compréhension de l'hydrodynamique des deux phases au sein de la colonne à bulles reste encore mal comprise due principalement à la complexité de la structure des écoulements et aux phénomènes existant aux interfaces des bulles. Par conséquent, la prévision des performances de ce type de réacteurs nécessite la bonne connaissance de

l'hydrodynamique des phases présentes. Elles sont conditionnées par la qualité de la distribution de la phase gazeuse au sein de la phase liquide. En effet, la dynamique du gaz dicte le mouvement du liquide et du mélange dans la colonne [11]. Il est à signaler que cette distribution peut être influencée par les paramètres suivants, à savoir: le "design" du réacteur, les conditions opératoires et les paramètres physico-chimiques de la phase liquide.

Quant aux travaux utilisant les colonnes à bulles comme bioréacteurs et photobioréacteurs, ils se sont surtout focalisés sur des applications en milieu hétérotrophe à l'obscurité et en présence d'une source de carbone organique. En revanche, pour les cultures en milieu autotrophe, la lumière fournie aux cultures microalgales reste un facteur essentiel et le besoin d'une illumination suffisante des bioréacteurs s'avère indispensable.

Toutefois, une bonne exploitation de la lumière reste complexe car éclairer suffisamment les microorganismes photosynthétiques et obtenir des concentrations élevées en biomasse dans le réacteur demeurent le but à atteindre. Selon Miron et al. [14], les colonnes à bulles peuvent être utilisées comme photobioréacteurs efficaces pour la culture en masse des microalgues. Sachant, que ces dernières sont une source de produits à forte valeur ajoutée tel que : les acides gras insaturés, les colorants naturels, les biopolymères et comme aliment en aquaculture [14].

Elles peuvent être aussi exploitées comme source d'énergie renouvelable et inépuisable puisque certaines algues vertes unicellulaires ou cyanobactéries sont connues par leur capacité de produire de l'hydrogène par photosynthèse. Cette voie biologique de production reste encore au stade de la recherche et développement car les quantités de gaz produites restent faibles. Elle reste néanmoins très futuriste pour des applications industrielles à grande échelle. Ainsi, pour comprendre et améliorer le processus biologique régissant la production de l'hydrogène, la mise en œuvre de photobioréacteurs fonctionnant en continu, permet de mieux gérer et contrôler cette production.

Aussi, la connaissance de certains paramètres tels que : le temps de mélange de la phase liquide, la vitesse de circulation du liquide et le mélange axial (caractérisé par la coefficient de dispersion axiale) est importante pour la bonne gestion des réacteurs de type colonnes à bulles [15,14,16,17].

Il s'agit dans ce travail de caractériser globalement, dans un premier temps, l'hydrodynamique de la colonne à bulles et d'utiliser dans un second temps cette même colonne comme photobioréacteur pour suivre en conditions contrôlées la croissance de la souche *Chlamydomonas* sp. sélectionnée localement. Une fois le procédé mis au point, des essais préliminaires de production de l'hydrogène seront réalisés.

Le travail se subdivise comme suit :

Au préalable, une étude bibliographique sur les colonnes à bulles et leurs applications ainsi que l'utilisation des microalgues comme source d'énergie sont présentés.

La première partie est consacrée à l'étude de l'hydrodynamique de la colonne à bulles à travers la mesure de la rétention gazeuse, la détermination de la taille des bulles et la distribution des temps de séjours. Ces mesures permettent la détermination du temps de mélange dans la colonne à bulles qui reste un paramètre clé dans le processus de mélange. Ce dernier est défini comme étant le temps nécessaire à un mélange d'atteindre un degré d'homogénéité spécifique après avoir injecté un traceur au sein du milieu. En effet, il correspond à un indice direct de l'homogénéité de la concentration des particules (les microorganismes, l'oxygène dissous,...). En outre, ce temps de mélange dépend de certains paramètres géométriques et technologiques (dimensions du bioréacteur, composition du milieu, les conditions opératoires, etc.). Enfin, le mélange de la phase liquide au sein de la colonne à bulles est représenté par un modèle à dispersion axiale.

La deuxième partie consiste à utiliser la colonne à bulles comme photobioréacteur et à suivre d'une part, la croissance et d'autre part, la production de l'hydrogène par la souche *Chlamydomonas* sp. En effet, l'intensité de la lumière incidente, le pH, la température, l'oxygène dissous sont mesurés. Il est à signaler que les essais de production de l'hydrogène sont conduits en utilisant le milieu TAP, en présence de lumière et en conditions anoxiques.

CHAPITRE 1

ETUDE HYDRODYNAMIQUE DE LA COLONNE A BULLES

1.1. Introduction

Les colonnes à bulles sont des contacteurs gaz/liquide ou gaz/liquide/solide. Elles permettent l'échange de matière entre les différentes phases mises en contact où la qualité de l'échange a un effet direct sur les performances du réacteur et sa vitesse dépend des caractéristiques d'écoulements et du mélange des phases. Plusieurs travaux ont été entrepris concernant l'étude hydrodynamique des colonnes à bulles gaz/liquide [1,18 in 19]. Or, la majorité de ces travaux se sont limités à l'étude des systèmes air/eau.

Dans cette partie, nous allons passer en revue les caractéristiques hydrodynamiques des colonnes à bulles notamment : les régimes d'écoulements, la rétention gazeuse, la taille des bulles et la distribution des temps de séjour.

1.2. Principe de fonctionnement des colonnes à bulles

La forme classique la plus répandue correspond à une colonne cylindrique ayant un rapport hauteur sur diamètre H_c/D_c variant généralement entre 3 et 6 et pouvant quelquefois atteindre des valeurs tournant autour de 10 et plus (figure 1.1). Elles peuvent fonctionner à co-courant ou à contre courant de liquide et de gaz.

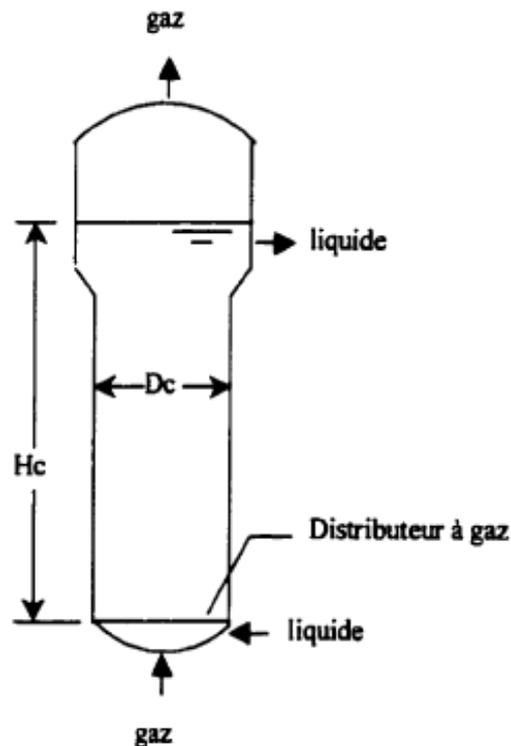


Figure 1.1. Structure générale d'une colonne à bulles

La distribution du gaz sur toute la section de la colonne est assurée par l'injection de gaz du bas de colonne à travers des distributeurs (figure 1.2). Ainsi, les bulles générées montent en ascension libre au sein de la phase liquide. Il existe aussi, une forme modifiée de la colonne, il s'agit des bassins d'aération ou des tours d'ozonation. En effet, la géométrie est différente, la hauteur d'eau est en général comprise entre 3 et 7m, tandis que la longueur ou la largeur n'est pas limitée. Dans ce cas, la vitesse superficielle du gaz est plus restreinte et varie entre 0,2 et 1 cm/s.

L'utilisation de colonne à bulles est conseillée pour réaliser des échanges gaz-liquides soit dans le cas des composés peu solubles dans l'eau comme l'oxygène et l'ozone, ou bien en présence de réactions chimiques lentes au sein du liquide.

Afin de maîtriser les écoulements complexes au sein des colonnes à bulles, on peut rajouter des dispositifs internes tels que : des garnissages, des mélangeurs statiques, etc.

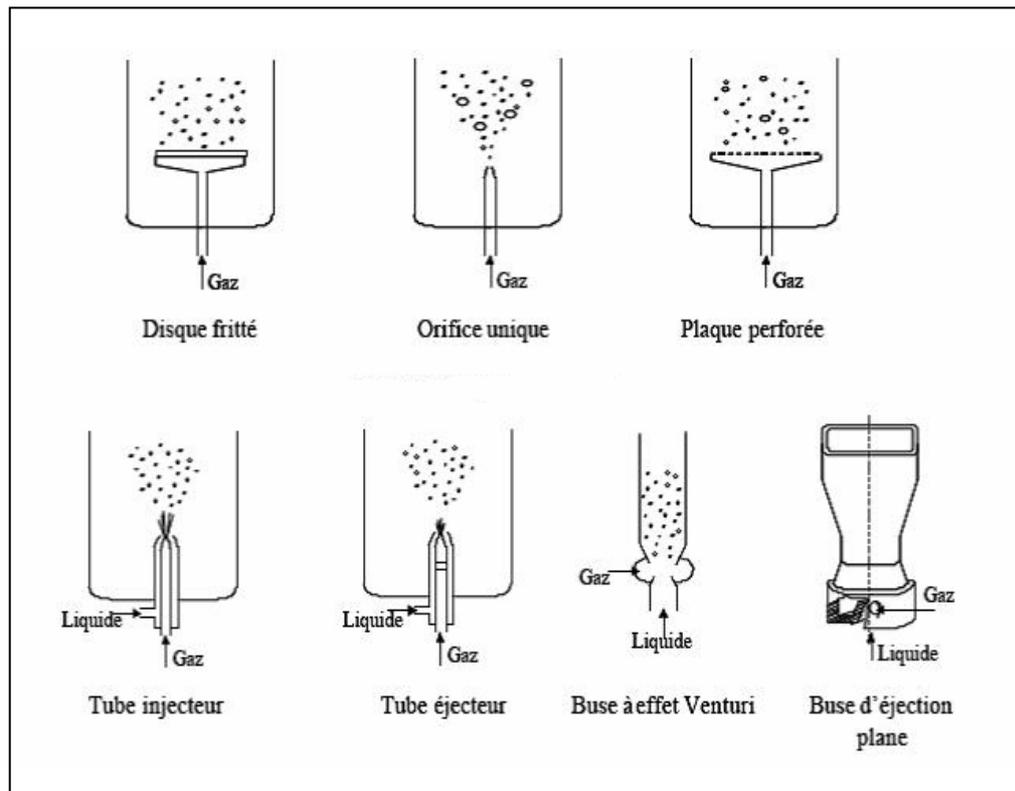


Figure 1.2 : Différentes configurations des diffuseurs de gaz.

1.3. Régimes d'écoulements

La connaissance du régime d'écoulement dans un réacteur est primordiale pour réduire les pertes d'énergie et dimensionner correctement les installations gaz-liquide, sans omettre que le régime de bullage influe sur la distribution de la taille des bulles et par conséquent sur l'efficacité du réacteur. Cependant, le régime hydrodynamique dans une colonne à bulles reste difficile à prédire malgré plusieurs tentatives de corrélations empiriques de certains chercheurs [20,21], car il existe plusieurs régimes possibles qui dépendent des conditions opératoires par exemple : la vitesse superficielle du gaz, la géométrie de la colonne et du diffuseur de gaz ainsi que les propriétés physico-chimique de la phase liquide [22].

Les régimes d'écoulements au sein des colonnes à bulles sont souvent classés en fonction des paramètres utilisés par l'expérimentateur pour contrôler l'écoulement (les vitesses superficielles du gaz et du liquide).

Plusieurs cartes d'écoulement ont été proposées illustrant les différents domaines d'existence des différents régimes. La figure 1.3 donne un exemple de carte d'écoulement dans une colonne à bulles qui a été proposée par Deckwer et al. [23] et Shah et al. [1] pour un système air/eau. D'après cette carte, nous remarquons que le régime d'écoulement dépend fortement de la vitesse du gaz injecté. En effet, à de faibles vitesses de gaz (inférieure à 4 cm/s) on retrouve le régime homogène (régime à bulles) où le diamètre de la colonne ne semble avoir aucun effet significatif sur le régime d'écoulement.

D'autre part, si le diamètre de la colonne est assez faible, cas où la section d'écoulement est petite, l'augmentation de la vitesse du gaz va engendrer des changements brusques dans le régime avec une probabilité de formation de poches de gaz. Cependant, les frontières entre les différents régimes d'écoulements (figure 1.3) n'ont jamais été bien définies et les zones de transitions sont relativement étendues, en raison essentiellement des conditions opératoires et du dispositif expérimental. En outre, d'après Shah et al. [1] la transition entre les régimes d'écoulements peut dépendre du type de diffuseur de gaz.

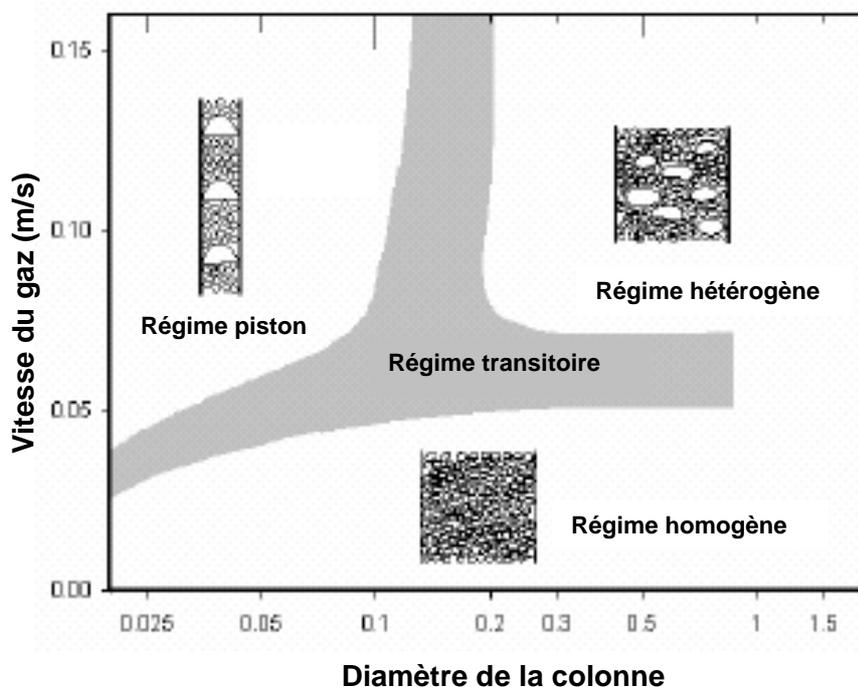


Figure 1.3 : Carte des différents régimes d'écoulement possibles au sein d'une colonne à bulles [23]

Lors d'un écoulement diphasique gaz-liquide où la phase continue est le liquide, trois régimes d'écoulements sont communément observés dans les colonnes à bulles classiques à savoir : le régime homogène, le régime transitoire et le régime hétérogène [1,9,24,25]. Chacun de ces régimes d'écoulements est caractérisé par des comportements hydrodynamiques particuliers.

- a- Régime homogène : le gaz est dispersé sous forme de bulles de tailles homogènes, il se répartit globalement dans l'ensemble du volume de la colonne. Ce régime n'apparaît que pour de faibles vitesses (cf. figure 1.4 (a)).
- b- Régime transitoire : le régime de transition apparaît lorsque la vitesse superficielle de gaz augmente, Il est caractérisé par l'apparition d'agrégats de bulles et par la naissance d'une population poly-dispersée de bulles (cf. figure 1.4 (b))
- c- Régime hétérogène : en augmentant le débit de gaz, les bulles coalescent pour donner lieu à des bulles de différentes tailles (cf. figure 1.4 (c)).

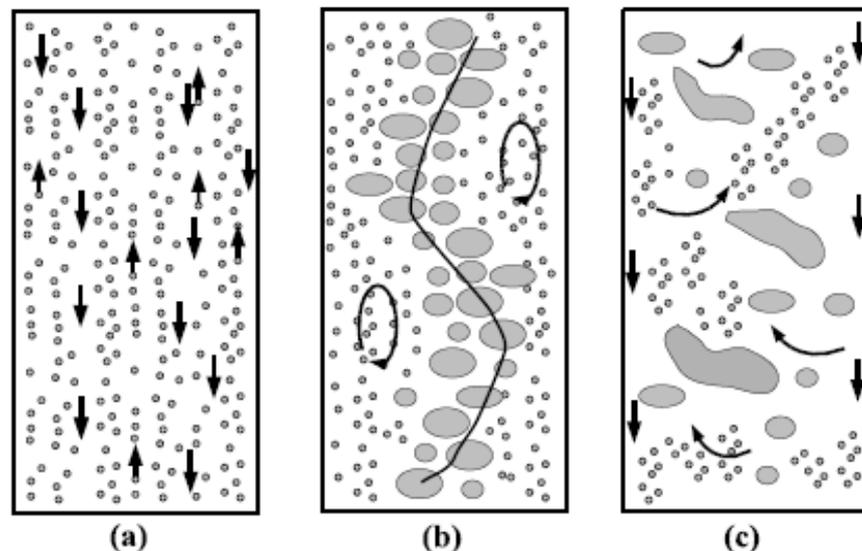


Figure 1.4 : Régimes d'écoulements dans une colonne à bulles [26]
 (a)- régime homogène ; (b)- régime transitoire ; (c)- régime hétérogène

Le régime homogène, le plus simple est obtenu à de faibles vitesses superficielles de gaz, (celles inférieures à 5 cm/s dans le cas des colonnes à bulle en fonctionnement semi-batch) [27,28], ce régime est caractérisé par l'ascension plus ou moins uniforme de petites bulles de même diamètre dans le liquide où toutes les bulles ont des vitesses quasiment semblables [29,24]. Selon Thorat et Joshi [30], il n'existe pas de coalescence ou une dissolution des bulles dans ce régime car l'interaction entre ces bulles est faible.

Toutefois, Oshinowo et Charles [31], ont réalisé des essais dans une colonne à bulles de 0,254 m de diamètre. Durant leurs essais, ils ont fait varier deux paramètres à savoir : la pression et la température et ils ont constaté l'existence de six (06) régimes d'écoulements différents : le régime à bulles, écoulement en « bouchons », écoulement en bouchons dispersés, écoulement en bouchons bouillonnant, écoulement en mousse et enfin le régime annulaire.

En revanche, Bouaifi et al. [32], Kantarci et al. [25], Hebrard et al. [33] ont rapporté l'existence de quatre régimes d'écoulement dans les colonnes à bulles à savoir : le régime homogène à bullage parfait, le régime homogène à bullage imparfait, le régime turbulent et le régime en bouchons. Ces régimes dépendent du diamètre de la colonne, de la vitesse superficielle du gaz et du type du diffuseur de gaz.

Néanmoins, Mouza et al.[34] ont mentionné qu'en fonction du débit de gaz injecté, deux principaux régimes d'écoulements peuvent être observés dans une colonne à bulles, d'une part, le régime homogène rencontré à de faibles vitesses de gaz, caractérisé par une étroite distribution de la taille des bulles et une rétention gazeuse uniforme ; et d'autre part, le régime hétérogène (écoulement turbulent) observé à partir de vitesses de gaz élevées, cet écoulement est caractérisé par la coexistence de bulles non sphériques de tailles et de vitesses ascensionnelles différentes dues à la coalescence des bulles. Ainsi, à des vitesses de gaz élevées on retrouve des rétentions de gaz relativement basses [35,36,37].

Un régime d'écoulement à bouchons peut apparaître quand la vitesse de gaz augmente et que la section d'écoulement est petite, les bouchons peuvent avoir un diamètre presque identique à celui de la colonne.

Quant au régime hétérogène, il est obtenu à des vitesses superficielles de gaz élevées (supérieures à 5 cm/s dans une colonne fonctionnant en batch) en présence de recirculation liquide et gazeuse. Très souvent observé dans les colonnes industrielles et les colonnes à grand diamètre [24], ce régime est caractérisé par un mouvement turbulent des bulles et qui est parfois dû à la coalescence des bulles, signe d'une grande différence de la taille des bulles [29,25].

1.4. Caractéristiques de la phase gazeuse

1.4.1. Rétention gazeuse

La rétention gazeuse est un paramètre clé pour la conception et l'analyse des colonnes à bulles permettant de décrire ses performances et caractérisant le phénomène de transport au sein de la colonne [38,39]. L'évolution de cette grandeur avec la vitesse superficielle de gaz permet de distinguer différents régimes hydrodynamiques, elle reste le paramètre le plus couramment utilisé pour caractériser les régimes d'écoulements, puisqu'elle permet une analyse directe et simple des données [40]. De plus, la distribution de la taille des bulles liée à la rétention gazeuse détermine l'aire interfaciale le plus souvent indispensable au transfert de matière [41,42]. Il s'agit donc d'un paramètre de première importance.

La rétention gazeuse lors d'une dispersion gaz/liquide dépend principalement de la vitesse superficielle du gaz mais aussi de nombreux facteurs. Elle dépend notamment de la géométrie de la colonne, du type de diffuseur, de la vitesse de circulation du liquide et des propriétés physico-chimiques des deux phases telles que : la densité, la viscosité, la tension de surface et les caractéristiques de coalescences du liquide [33,36]. Notons que la présence d'électrolytes dans le milieu diminue la coalescence et augmente la rétention gazeuse [43].

En général, la rétention ou le taux de vide global d'une phase, est définie comme étant le volume de la phase, i , rapporté au volume total du réacteur. Ce dernier peut être constitué de trois phases :

$$\varepsilon_i = \frac{V_i}{V_G + V_L + V_S} \quad (1.1)$$

Où : V_i : volume occupé par la phase i ,

V_G : Volume du gaz

V_L : volume du liquide

V_S : volume du solide

Avec : $\varepsilon_G + \varepsilon_L + \varepsilon_S = 1$.

Où :

ε_G : rétention gazeuse

ε_L : rétention liquide

ε_S : rétention solide

1.4.1.1 Méthodes de détermination de la rétention gazeuse

Actuellement, il existe plusieurs techniques de mesures de la rétention gazeuse tels que : les sondes de pression, l'électro-conductivité, la radiation γ , la PIV, etc. [44,45]. Toutefois, la technique usuelle permettant d'estimer la rétention gazeuse est la méthode du profil de pression en utilisant des prises de pression statique positionnées le long des parois du réacteur à différentes hauteurs [46-49].

Elle peut être estimée globalement en mesurant l'expansion du liquide au sein de la colonne avant et après coupure de gaz. La différence des hauteurs rapportées à la hauteur de la dispersion après injection de gaz correspond au taux de gaz dans la colonne à bulles. Elle est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\varepsilon_G = \frac{H - H_0}{H} \quad (1.2)$$

Où :

H : hauteur de dispersion après injection de gaz

H₀ : hauteur du liquide au repos

1.4.1.2. Corrélations de la rétention gazeuse

Afin d'établir une corrélation pouvant permettre de prédire la rétention gazeuse dans une colonne à bulles, paramètre qui influe fortement sur le fonctionnement de cette dernière. Il serait bénéfique selon Mouza et al. [34] de palier tous les facteurs interférant sur cette grandeur. Suite aux observations visuelles et l'analyse des résultats expérimentaux; ces auteurs ont conclu que la rétention gazeuse est le résultat de l'interaction de plusieurs paramètres géométriques et opératoires, tels que :

- la vitesse superficielle de la phase gazeuse,
- les propriétés physiques de la phase liquide (tension de surface, viscosité),
- géométrie de la colonne
- géométrie et type de diffuseur.

Il existe plusieurs corrélations dans la littérature qui permettent de prédire la rétention gazeuse dans une colonne à bulles pour un système di-phasique ou tri-phasique. Le tableau 1.1 résume les corrélations les plus fréquemment utilisées [25].

Tableau 1.1 : Corrélations les plus fréquemment utilisées pour prédire la rétention gazeuse.

Auteurs	Corrélations
Akita and Yoshida [41]	$\frac{\varepsilon_G}{(1-\varepsilon_G)^4} = 0,2 \left(\frac{gD_C^2 \rho_L}{\sigma} \right)^{1/8} \left(\frac{gD_C^3}{v_L^2} \right)^{1/12} \left(\frac{U_G}{\sqrt{gD_C}} \right)$
Yamashita et Inoue [50]	$\varepsilon_G = \frac{U_G}{2,2 U_G + 0,3 (gd_T)^{0,5}}$
Joshi et Sharma [51]	$\varepsilon_G = \frac{U_G}{0,3 + 2U_G}$
Hikita et al. [47]	$\varepsilon_G = 0,672 \left(\frac{U_G \mu_L}{\sigma} \right)^{0,578} \left(\frac{\mu_L^4 g}{\rho_L \sigma^3} \right)^{-0,131} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,062} \left(\frac{\mu_G}{\mu_L} \right)^{0,107}$
Hammer et al. [52]	$\frac{\varepsilon_G}{(1-\varepsilon_G)} = 0,4 \left(\frac{U_G U_L}{\sigma_L} \right)^{0,87} \left(\frac{\mu_L^4 g}{\rho_L \sigma_L^3} \right)^{-0,27} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,17}$
Idogawa et al. [53]	$\frac{\varepsilon_G}{(1-\varepsilon_G)} = 1,44 U_G^{0,58} \rho_G^{0,12} \rho_1^{-0,16 \exp(-P)}$
Reilly et al. [49]	$\varepsilon_G = 0,296 U_G^{0,44} \rho_L^{0,19} \sigma^{-0,16} + 0,009$
Idogawa et al. [54]	$\frac{\varepsilon_G}{(1-\varepsilon_G)} = 0,059 U_G^{0,8} \rho_G^{0,17} \rho_1^{-0,22 \exp(-P)}$
Mouza et al. [34]	$\varepsilon_G = 0,001 \left[F_r^{0,5} A_r^{0,1} E_0^{2,2} \left(\frac{d_s}{d_c} \right) \right]^{2/3}$ $F_r = \frac{U_G^2}{D_C g} \quad A_r = \frac{D_C^3 \rho_L^2 g}{\mu_L^2} \quad E_0 = \frac{D_C^2 \rho_L g}{\sigma_L}$

La plupart de ces corrélations sont développées à des conditions ambiantes et ne prennent pas en considération l'effet de la pression ni de la température. Certaines d'entre elles sont valables uniquement pour un système air/solution aqueuse et ne prennent pas en considération la nature du liquide.

Récemment, Shaikh et al. [5] ont fait une analyse statistique des mesures collectées dans la littérature. L'erreur relative moyenne absolue est de 15% et la déviation standard est de 14%. Ces résultats illustrent la difficulté de prendre en considération tous les paramètres influençant la rétention gazeuse. Néanmoins, l'inconvénient d'une corrélation est qu'elle n'est pas applicable à toutes les géométries et toutes les conditions opératoires.

1.4.1.3. Les facteurs influençant la rétention gazeuse

Le comportement de la rétention gazeuse est attribué à différents facteurs à savoir : la vitesse superficielle de gaz, les propriétés physiques de la phase liquide, les conditions opératoires (pression, température,...), la géométrie de la colonne et le type de diffuseur de gaz [55,25].

Selon Herbrard et al. [33] qui ont étudié l'influence des caractéristiques du diffuseur de gaz sur le comportement hydrodynamique des colonnes à bulles, ont montré que la taille des bulles et la rétention gazeuse dépendaient en premier lieu des propriétés physico-chimiques du liquide ensuite du type du diffuseur de gaz.

1.4.1.3.a. Influence de la vitesse superficielle du gaz

La vitesse superficielle du gaz est la vitesse moyenne du gaz qui est diffusé tout le long de la colonne et qui n'est autre que le débit volumique divisé par la surface transversale de la colonne.

La plupart des travaux scientifiques menés jusqu'à présent montrent que la vitesse superficielle du gaz a un effet sur la rétention gazeuse [41,56,23,47]. Ceci est dû à la transition du régime au sein du réacteur [1]. De plus, tous les travaux ont aboutit à la même conclusion, à savoir la rétention gazeuse augmente avec l'augmentation de la vitesse superficielle du gaz [12,57,58,24,29,23,59].

Cette augmentation est proportionnelle à la vitesse superficielle du gaz dans le cas du régime à bulles (homogène) [60,61]. Cependant, pour le régime hétérogène, l'effet de la vitesse du gaz est moins prononcé [61,62].

Hyndman et al. [24] ont analysé l'influence de la taille des bulles sur la rétention gazeuse. Selon ces auteurs, le régime hétérogène apparaît lorsque la vitesse superficielle du gaz augmente ainsi que la rétention gazeuse due aux grandes bulles. Cependant, la contribution des petites bulles à la rétention gazeuse reste constante, elles n'augmentent pas avec l'augmentation de la vitesse du gaz contrairement aux grandes bulles.

La corrélation classique de la rétention gazeuse est sous la forme d'une loi de puissance de la vitesse superficielle du gaz. Ainsi, Deckwer [9] obtient l'expression suivante :

$$\varepsilon_G = C U_G^\alpha \quad (1.3)$$

Où, α dépend du régime d'écoulement, dans le cas du régime homogène, il varie de 0,7 jusqu'à 1,2. Cependant, pour un régime hétérogène, l'exposant α varie entre 0,4 et 0,7 pour le système air-eau [1], 0,6 et 0,8 [9], 0,3 et 0,4 [63], ce qui correspond à la formation de grosses bulles en plus des petites qui existaient déjà en régime homogène. Alors que "C" dépend du régime d'écoulement et des propriétés physiques du fluide.

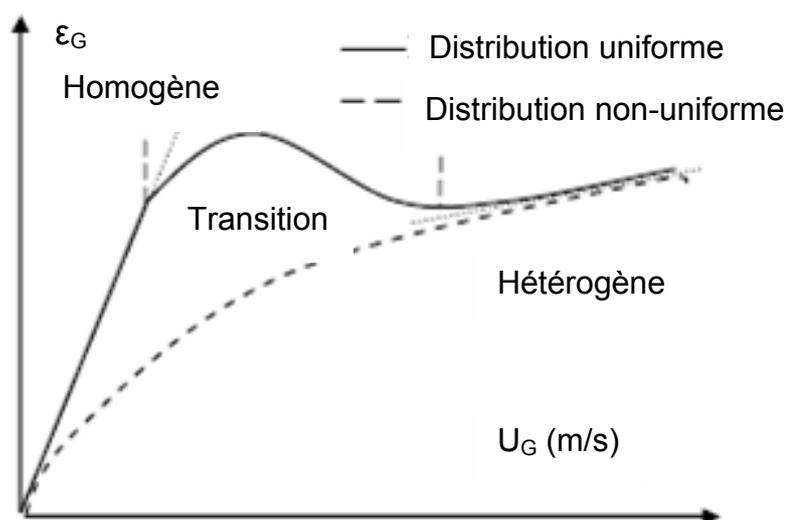


Figure 1.5 : Allure typique de la rétention gazeuse en fonction de la vitesse superficielle de gaz pour une colonne à bulles

1.4.1.3.b. Influence du design du diffuseur de gaz

Un paramètre non négligeable et souvent omis dans de nombreuses corrélations est le type du diffuseur de gaz employé. Le type et la position du diffuseur de gaz utilisés dans un contacteur gas/liquide ou gaz/liquide/solide jouent un rôle très important car ils peuvent affecter les valeurs de la rétention gazeuse ainsi que d'autres paramètres caractérisant les colonnes à bulles, entre autre la taille des bulles du gaz dispersé. Habituellement, le distributeur du gaz est installé au fond du réacteur pour donner une meilleure dispersion du gaz sous forme de bulles et il permet de créer une mise en contact intime entre les deux phases.

Il existe plusieurs diffuseurs de gaz efficaces qui diffèrent par leurs géométries, leurs tailles, le nombre d'orifices qu'ils comportent ainsi que leurs diamètres. Les diffuseurs les plus communément utilisés dans le cas des colonnes à bulles sont les frittés, les plaques perforées, les becs à multiples ou unique orifice, les anneaux perforés, etc. [64,21,65,66,67].

Behkish [55] a montré que la rétention gazeuse est inversement proportionnelle au diamètre de l'orifice du diffuseur. La formation de petites bulles de gaz retarde la transition du régime homogène au régime hétérogène puisque la coalescence des bulles devient faible [68].

Selon Pohorecki et al. [69] aucun effet significatif du diffuseur de gaz sur la rétention gazeuse n'a été constaté. Ces auteurs ont utilisé différents types de diffuseurs dont le diamètre varie de 22 à 108 mm et le diamètre de l'orifice entre 1 et 5 mm. Seule la vitesse superficielle du gaz a un effet sur la rétention gazeuse et sur le diamètre de Sauter. Cependant, une vitesse superficielle du gaz variant de 0,002 à 0,02 m/s est responsable du maintien du régime homogène. En conséquence, pour de faibles vitesses de gaz (<0,04 m/s) seul un diffuseur à orifice unique peut faire apparaître le régime hétérogène. Tandis que les autres distributeurs de gaz (plaques perforées, plaques poreuses et multiples orifices) permettent d'observer un régime homogène.

Pourtant, Luo et al. [38] ont montré que la rétention gazeuse était fortement affectée par le type de diffuseur surtout à de faibles vitesses de gaz (inférieures à 0,06 m/s). De même Bouaifi et al. [32] ont montré que plus les bulles sont petites, plus la rétention gazeuse est meilleure. Finalement, l'utilisation des diffuseurs avec des orifices de petits diamètres permet d'obtenir des rétentions gazeuses plus importantes.

Quant à Kaji et al. [70], ils ont étudié l'influence du diamètre de l'orifice et de la tension de surface sur la distribution de la rétention gazeuse en utilisant des aérateurs poreux avec des diamètres de pores qui varient entre 5 μm et 400 μm . Ils ont observé que la transition du régime homogène au régime hétérogène est rencontrée à de faibles vitesses de gaz quand le diamètre des pores est faible.

Mouza et al. [34] ont étudié l'effet des propriétés du liquide sur la distribution de la taille des bulles et la rétention gazeuse dans une colonne à bulles équipée de deux diffuseurs poreux de diamètres moyens de pores respectifs de 20 et 40 μm . Ils ont conclu que les diffuseurs poreux possédaient des avantages par comparaison aux autres types de diffuseurs.

1.4.2. Diamètre des bulles

Le design des contacteurs gaz-liquides repose sur la compréhension du mécanisme de la distribution de la taille des bulles à l'intérieur des réacteurs. En effet, le diamètre des bulles dépend du type de distributeur utilisé pour générer les bulles et l'énergie dissipée dans le milieu. Il est à signaler que la taille des bulles a une influence directe sur certains paramètres comme la rétention gazeuse, l'aire interfaciale,... De ce fait, elle reste un bon critère pour l'évaluation de l'efficacité des réacteurs gaz-liquide [32].

Kantarci et al. [25] ont montré que la taille moyenne des bulles dans ce type de réacteur peut être affectée par les paramètres suivants : les propriétés du liquide, la vitesse et la distribution du gaz, la pression utilisée et le diamètre de la colonne.

Camarasa et al. [36] ont étudié l'influence des propriétés de la phase liquide et des différents types de diffuseurs de gaz sur l'hydrodynamique et les caractéristiques des bulles dans une colonne à bulles. Pour cela, ils ont utilisé une solution eau-alcool qui leur a permis d'effectuer une étude comparative par rapport au système air/eau. Ces auteurs ont

trouvé que les caractéristiques des bulles dans un système air/eau sont comparables aux résultats obtenus en utilisant soit des diffuseurs poreux soit des diffuseurs à multiples orifices, ce qui diffère complètement pour les solutions non coalescentes.

Selon Mattia Polli et al. [71], la dispersion du gaz dans une colonne à bulles est un paramètre critique déterminant les performances des contacteurs gaz-liquide. Ainsi, Il est préférable d'avoir de petites bulles pour faciliter leurs dispersion uniforme tout le long du réacteur et ce afin de maximiser l'aire interfaciale et améliorer le phénomène de transfert de matière.

En 2001, Bouaifi et al. [32] ont montré que la gamme de distribution de la taille des bulles est largement plus étendue pour les distributeurs perforés comparativement aux autres types de diffuseurs par exemple (les plaques poreuses ou les membranes flexibles) où la gamme du diamètre moyen des bulles varie entre 4,5 mm et 7,5 mm. Selon ces mêmes auteurs, le diamètre de Sauter, d_s , dépend du diffuseur de gaz utilisé et il augmente avec l'augmentation du rapport P_g/V_L (P_g est l'énergie consommée dans le liquide aéré et V_L étant le volume total du liquide) tout en utilisant un diffuseur poreux ou une membrane flexible, ce qui n'est pas le cas pour le diffuseur perforé.

Koide et al. [72] ont mesuré la rétention gazeuse et la taille des bulles du système air-eau dans une colonne de 5.5m de diamètre interne. Ils ont comparé les données obtenues dans cette colonne à celles obtenues dans des colonnes de plus petits diamètres (0,1-0.6m). A l'issue de leur travail, ils ont montré que le diamètre des bulles obtenu dans leur colonne est plus grand que ceux calculés avec les corrélations développées dans le cas des colonnes de faibles diamètres. Cette différence des résultats a été attribuée à la coalescence et à la rupture des

bulles de gaz, la dispersion de ces dernières est affectée par les dimensions de la colonne.

1.4.2.1. Techniques physiques de détermination de la taille des bulles

Les techniques physiques qui permettent d'accéder au diamètre des bulles sont les suivantes : les techniques aux sondes à fibre optique ou électrochimiques et la technique photographique.

Les techniques à sonde permettent de mesurer une propriété physique qui peut être la capacité électrique, la résistivité, l'indice de réfraction, etc. [73]. La présence de ces sondes ne doit pas modifier l'hydrodynamique de la dispersion gaz-liquide. Quant à la technique photographique, elle consiste à photographier les bulles, au moyen d'une caméra numérique ou rapide, associées à un système de traitement d'images [74]. Elle permet une étude statistique suffisante pour caractériser la population de bulles observée. Sa limite d'utilisation est relative à la transparence du milieu étudié et à la densité des bulles présentes dans la zone à photographier.

1.4.2.2 Détermination du diamètre des bulles

Lage et al. [75] ont mentionné que la distribution de la taille des bulles au sein de la colonne n'est pas uniforme. Cette variation affecte la forme et la vitesse d'ascension des bulles. La taille des bulles dans les colonnes à bulles est mesurée à un débit de gaz fixe. Généralement les bulles ont une forme ellipsoïdale (figure 1.6)[32].

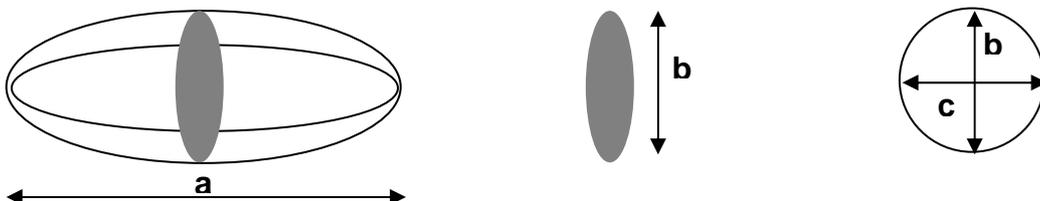


Figure 1.6 : Forme des bulles

Le volume des bulles ellipsoïdales peut être calculé en assimilant une bulle à une sphère [76]:

$$V_b = \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{4}{3} \pi \cdot \left(\frac{a}{2}\right) \cdot \left(\frac{b}{2}\right) \cdot \left(\frac{c}{2}\right) \quad (1.4)$$

On suppose que : $b=c$

Alors :

$$V_b = \frac{4}{3} \pi \cdot \left(\frac{a}{2}\right) \cdot \left(\frac{b}{2}\right)^2$$

Et donc :

$$R = \sqrt[3]{\frac{a \cdot b^2}{8}}$$

Soit :

$$d_i = \sqrt[3]{a \cdot b^2} \quad (1.5)$$

Où a et b sont respectivement la longueur et la hauteur de l'ellipse. Une population de bulles est sélectionnée et ce pour calculer le diamètre de Sauter, d_s , qui est défini par l'équation suivante :

$$d_s = \frac{\sum n_i d_{bi}^3}{\sum n_i d_{bi}^2} \quad (1.6)$$

n_i : nombre de bulles

d_{bi} : diamètre de bulle

1.4.3. Aire interfaciale

L'aire interfaciale (a) est un paramètre important pour prédire et dimensionner un contacteur à bulles. Cette valeur permet de rendre compte de l'évolution de la surface d'échange offerte au transfert de matière. Nous pouvons constater que cette valeur de " a " dépend principalement entre autre de la taille des bulles et de l'hydrodynamique associée.

Selon Hébrard [77] et Moustiri [78], l'aire interfaciale à échelle globale dans un contacteur à bulles est calculée à partir des valeurs moyennes du diamètre de Sauter et de la rétention du gaz. Elle est donc restreinte à une gamme de débit pour laquelle le diamètre de Sauter est accessible. Dans ce cas, l'aire interfaciale est estimée, en supposant une population de bulles sphériques.

L'aire interfaciale peut être aussi déduite à l'aide du système d'acquisition et du traitement d'image [79] pour mesurer les valeurs du diamètre de bulle, de la fréquence de formation et de la vitesse d'ascension associée.

$$a = \frac{6\varepsilon_G}{d_s(1 - \varepsilon_G)} \quad (1.7)$$

1.5. La distribution des temps de séjour

C'est en 1953 que Danckwerts a introduit le concept de la distribution des temps de séjour (DTS) afin d'étudier et de caractériser les réacteurs réels. Cette fonction de distribution facilement accessible par l'expérience, donne une information plus globale sur la circulation du fluide dans le réacteur que les équations hydrodynamiques classiques de la mécanique des fluides. Par contre, Villermaux en 1993 [80] a attribué la notion de la distribution des temps de séjour uniquement aux réacteurs chimiques, avec un sens large au terme « réacteur », et qui englobe toute portion d'espace traversée par des éléments mobiles qui séjournent pendant un temps variable. De plus, elle peut s'appliquer à des réacteurs de géométries complexes et pour différentes natures de fluide.

Dans un réacteur réel, les molécules, qui pénètrent à un instant donné, ne sortent pas toutes ensemble. Il existe donc une distribution des temps de séjour t_s . Cette distribution notée $E(t_s)$ (figure 1.7) dépend de l'hydrodynamique de l'écoulement et de la géométrie du réacteur. En plus, elle a une influence sur les performances chimiques (sélectivité, rendement, etc.) des réacteurs. Elle est définie telle que $E(t_s)dt_s$ est la fraction du débit de sortie qui contient des molécules d'âge compris entre t_s et t_s+dt_s [81].

$E(t_s)$ est donc la densité de probabilité du temps de séjour t_s dans le débit de sortie et par conséquent :

$$\int_{t_1}^{\infty} E(t_s) dt_s = 1 \quad (1.8)$$

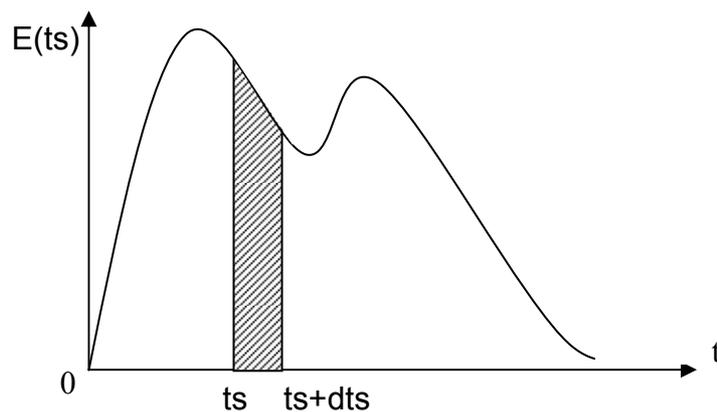


Figure 1.7 : Distribution des temps de séjour dans un réacteur

De ce fait, la distribution des temps de séjour permet de rendre compte du fonctionnement hydrodynamique des réacteurs au moyen de modèles mathématiques représentatifs adaptés à l'extrapolation.

1.5.1. Traçage d'un fluide

La méthode des traceurs consiste à marquer des molécules entrant dans le réacteur et à suivre au moyen d'un enregistreur leur déplacement au sein du réacteur. Ainsi, à l'aide du profil de la réponse à une perturbation impulsion ou échelon de façon à ne pas perturber l'écoulement, il est possible de connaître la DTS. Diverses méthodes de traçage permettent d'établir la DTS [82] telles que : la

radioactivité, la colorimétrie (bleu de méthylène) et la conductimétrie. Cependant, l'injection du traceur et sa détection doivent satisfaire les exigences suivantes :

- Substance inerte (pas d'interaction physique ou chimique avec les éléments du réacteur),
- Etre détectable (avoir les propriétés physiques du fluide),
- L'injection doit être homocinétique,
- Le détecteur doit être sensible au débit du traceur...

1.5.1.1. Temps de mélange

Le temps de mélange dans la colonne est défini comme étant le temps nécessaire à l'obtention d'un mélange à un degré d'homogénéisation de 99% donné dans les conditions d'agitation pneumatique bien déterminée. C'est donc l'intervalle de temps entre l'injection du traceur et le moment où la composition de la masse fluide correspond au degré de mélange choisi (figure 1.8).

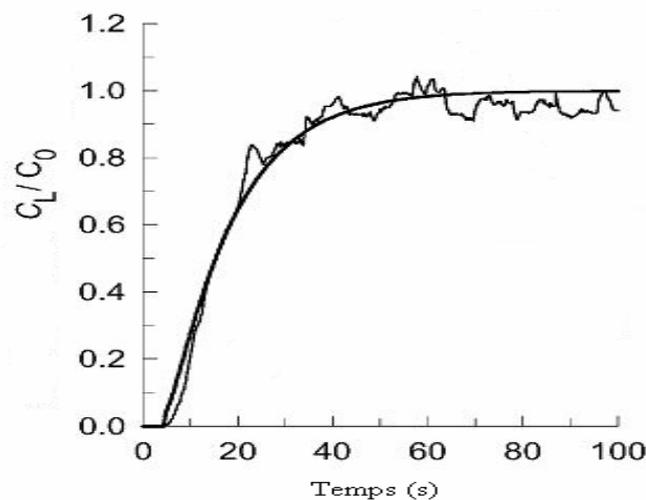


Figure 1.8 : Exemple de courbe de traçage

1.5.2. Modélisation des écoulements de fluide

Le réacteur réel peut être caractérisé grâce à l'allure de la courbe de DTS obtenue par la méthode des traceurs afin de permettre une modélisation de l'hydrodynamique du réacteur. Beaucoup de modèles peuvent être utilisés pour décrire des réacteurs de type colonne à bulles. Cependant, quelques aspects sont

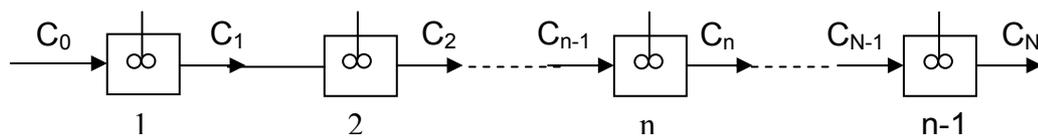
à prendre en considération comme la nature mathématique des équations et le degré de complexité de leur solution [9].

Les modèles les plus préconisés sont le modèle de cascade de réacteurs ouverts parfaitement agités et le modèle piston avec dispersion axiale.

En raison du rapport élevé de la hauteur sur le diamètre de la colonne, le gradient radial est souvent négligé par comparaison au gradient axial [83].

a- Modèles des réacteurs agités en série

Dans ce modèle, l'écoulement d'un fluide dans un réacteur de volume V_r peut être assimilé à celui d'une cascade de N réacteurs identiques parfaitement agités.



Le temps de passage de ces réacteurs est donné comme suit :

$$\tau_1 = \tau_2 = \dots \tau_k = \dots = \tau_N = \frac{1}{N} \tau$$

avec $\tau = \frac{V_r}{Q}$

Le bilan dans un réacteur de rang n de la cascade s'écrit :

$$\boxed{Q C_{n-1} = Q C_n + \frac{V_r}{N} \frac{dC_n}{dt}} \quad (1.8)$$

Fonction de transfert du nième réacteur :

$$g(s) = \frac{\bar{C}_n}{\bar{C}_{n-1}} = \left[1 + \frac{\tau s}{N} \right]^{-1} \quad (1.9)$$

La fonction de transfert de N réacteurs est :

$$G(s) = [g(s)]^N = \left[1 + \frac{\tau s}{N}\right]^N \quad (1.10)$$

La transformée inverse de G(s) est :

$$E(t) = \left[\frac{N}{\tau}\right]^N \frac{t^{N-1}}{(N-1)!} \exp\left[-\frac{Nt}{\tau}\right] \quad (1.11)$$

b- Modèle piston avec dispersion axiale

Ce modèle est employé pour caractériser les écoulements dans les réacteurs tubulaires. Il prend en compte deux effets : la convection, qui représente l'écoulement en bloc, et la dispersion, qui résulte de la diffusion moléculaire et turbulente. Il existe deux types de contributions à la dispersion : radial et axial [84]. L'effet radial est négligeable devant l'effet axial lorsque le rapport L/D est supérieur à 4. Dans ce cas, l'écriture du bilan de matière en traceur en régime non permanent s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1.12)$$

Où C est la concentration du traceur, U la vitesse du fluide, D_z le coefficient de dispersion axiale, z la coordonnée axiale et t, le temps.

Ohni et Inoue [85] ont déterminé le coefficient de dispersion longitudinale dans une colonne à bulles fonctionnant en mode batch avec un diamètre de 0,04, 0,08 et 0,16m. Ils ont utilisé le modèle de diffusion unidimensionnelle résultant de l'équation (1.12) quand le terme convectif est négligeable :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (1.13)$$

Les conditions aux limites utilisées par ces auteurs sont :

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \text{ quand } z=0 \text{ et } z=L$$

Avec des conditions initiales :

$$C(z,0) = \begin{cases} C_0 & \text{pour } 0 \leq z \leq \beta \\ 0 & \text{pour } z \geq \beta \end{cases}$$

Où β est la hauteur occupée par le traceur.

La solution de l'équation (1.12) est alors :

$$\frac{c(t,z)}{c_E} = 1 + \frac{2L}{\pi\beta} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi}{L}\beta\right) \cos\left(\frac{n\pi}{L}z\right) \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 D_z t\right] \right\} \quad (1.14)$$

CHAPITRE 2

PRODUCTION DE L'HYDROGENE

2.1. Le contexte énergétique mondiale

La consommation énergétique mondiale ne peut que croître vu l'accroissement accéléré de la population qui pourrait atteindre les 50 Milliards d'habitants en l'an 2050. Elle est largement dominée par les énergies fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon) qui représentent plus de 85% de l'énergie primaire (figure 2.1). De plus, leur utilisation massive expose la planète à deux problèmes majeurs : une énorme pollution due à l'émission de gaz à effet de serre et l'épuisement des réserves en énergies fossiles.

La prise de conscience progressive, plus précisément après le protocole de Kyoto en 1997, des risques de changement climatiques qui risqueront d'être plus sévères et des conditions nécessaires à un développement durable de la planète conduit à la recherche d'autres sources d'énergies plus respectueuses de l'environnement, innovantes dans le cadre de développement durable pour se substituer aux énergies fossiles. A terme, les énergies renouvelables présenteront la meilleure alternative.

Les énergies renouvelables à priori inépuisables et perturbant moins l'environnement que les énergies fossiles ont trouvé un regain d'intérêt de part leur avantage majeur en contribuant efficacement contre le réchauffement climatique et répondant aux exigences environnementales actuels. Toutefois, elles présentent l'inconvénient de ne pas être encore compétitives.

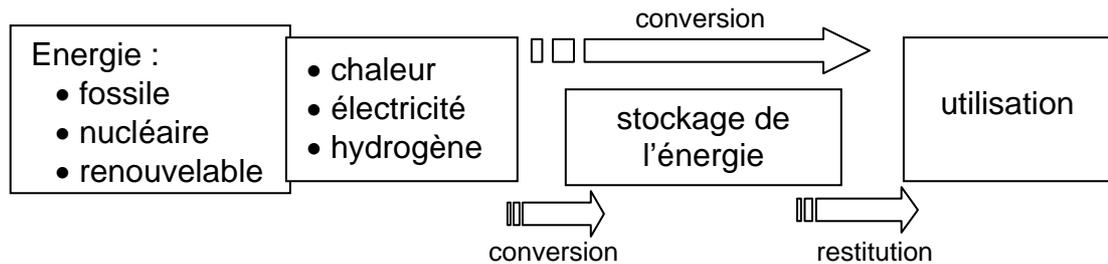


Figure 2.1 : Le schéma énergétique

Incontestablement, l'un des plus grands défis qu'ait à relever le monde aujourd'hui consiste à garantir à long terme l'accès à des sources d'énergie qui soient abondantes, bon marché, propres et renouvelables. Il ne suffit pas de mettre au point des technologies de production d'énergie propre : encore faut-il qu'elles soient accessibles et abordables. L'hydrogène semble être l'idéal vecteur énergétique de remplacement, il constitue un espoir sérieux pour parvenir à une ère industrielle moins émettrice de gaz carbonique. De plus, il possède à l'heure actuelle les meilleurs atouts, étant donné qu'il est considéré comme étant « le vecteur énergétique du futur ».

Les applications de l'hydrogène dans le domaine de l'énergie sont en effet nombreuses et sont d'un intérêt évident pour répondre à la demande de la société en terme de développement durable. Il peut être fabriqué au moyen de plusieurs procédés en utilisant différentes sources d'énergie et être intégré dans la structure d'alimentation en énergie existante. De même, son utilisation est très favorable à l'environnement car les émissions ne sont principalement constituées que de vapeur d'eau.

Aussi, les marchés de l'hydrogène sont en pleine croissance du fait de la demande du secteur de raffinage (normes anti-pollution). L'hydrogène, à moyen ou à long terme, présentera une alternative "propre" aux sources d'énergie conventionnelles. Cependant, les coûts de production de l'hydrogène dépendent essentiellement de plusieurs facteurs à savoir : le procédé utilisé, la durée de vie des installations, le nombre d'heure d'utilisation, le coût des utilités tel que l'électricité, la main d'œuvre, l'entretien, etc.

Certains procédés nécessitent des investissements importants alors que d'autres exigent le recours à une matière première coûteuse. De ce fait, produire de l'hydrogène à faible coût à partir d'une source renouvelable (biomasse, eau) est l'un des grands défis de la recherche énergétique.

2.2. Les différentes voies de production de l'hydrogène

Si l'hydrogène trouve autant d'attraits, c'est que cette molécule se combine aisément à l'oxygène de l'air pour donner de l'énergie et de l'eau comme seul sous-produit de la réaction de combustion. Aussi, il faudra qu'il réponde aux exigences économiques et environnementales actuelles. Il est principalement produit à 96% à partir des énergies fossiles [86] et de gaz naturel (48%) (figure 2.2). Le volume de la production de l'hydrogène a atteint environ 500 Milliards de Nm³ en fin 2002. Les voies de production les plus utilisées dans l'industrie sont :

- Le reformage à la vapeur du gaz naturel,
- La gazéification du charbon,
- La gazéification de la biomasse,
- L'électrolyse de l'eau ainsi que l'électrolyse avancée.

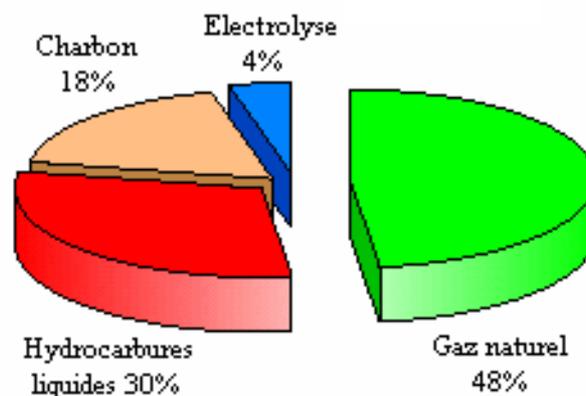


Figure 2.2 : Principales origines de l'hydrogène produit actuellement dans le monde.

2.2.1. Carburants fossiles

On peut distinguer trois technologies dominantes aujourd'hui pour la production de gaz de synthèse à partir des hydrocarbures : le vaporeformage (reformage à vapeur), l'oxydation partielle et le reformage autothermique.

2.2.1.1. Le vaporeformage du gaz naturel (Steam Methane Reforming ; SMR)

Actuellement, c'est le procédé le plus utilisé pour produire de l'hydrogène. Le gaz naturel contient du méthane qui doit être désulfuré avant de passer à l'unité de vaporeformage. Ce procédé se scinde en deux réactions, la première correspond au vaporeformage proprement dit, c'est la réaction du méthane avec l'eau qui produit de l'oxyde de carbone CO et de l'hydrogène. La seconde est la réaction entre l'eau et le CO qui produit du CO₂ et du H₂ (Water Gas Shift) [87]. Ces procédés sont mûrs techniquement et des unités produisant de 20 à 100.000 m³/h existent déjà.

2.2.1.2. L'oxydation partielle

C'est un procédé qui est également arrivé à maturité, C'est une réaction qui se déroule à haute température (1200 à 1500 °C) entre un combustible, carburant (gaz naturel, hydrocarbures légers, charbon) et un oxydant (l'air ou plus couramment l'oxygène) en présence de modérateurs de température, suivi d'une purification du gaz.

2.2.1.3. Le reformage autothermique

Ce procédé représente une combinaison des deux procédés précédents. Il est probablement le plus intéressant des procédés de production de l'hydrogène à partir d'hydrocarbures. L'oxydation partielle étant exothermique, la chaleur dégagée permet de fournir de la chaleur au vaporeformage qui est une réaction endothermique. Le mélange produit doit être purifié du CO grâce aux réactions de Water Gas Shift. Ce procédé est envisagé dans les applications automobiles pour un reformage embarqué.

2.2.2. Electrolyse

L'électrolyse reste aujourd'hui la technique de base pour fournir de l'hydrogène ultra pur pour les industries des semi conducteurs et de l'alimentaire. Ce procédé repose sur la décomposition de l'eau en hydrogène et en oxygène par passage du courant électrique.

L'efficacité de l'électrolyse approche environ 65%, quoiqu'en théorie elle peut atteindre jusqu'à 80 ou 85% [88]. Cependant, il demeure un procédé coûteux, dû à la forte consommation d'électricité et de l'investissement de l'électrolyseur qui est de deux fois plus élevé que celui du reformage à la vapeur du gaz naturel.

2.2.3. Gazéification du charbon

La gazéification du charbon fut la source principale de l'hydrogène avant le reformage, mais elle n'est plus utilisée actuellement car l'obligation de traiter de grandes quantités de cendres rend aujourd'hui cette technologie fort coûteuse en investissements. Cependant, elle permet de produire de l'électricité et des sous produits comme l'hydrogène, en mélangeant le charbon à de l'eau et de l'air à 1000°C sous haute pression, un gaz contenant en majorité du CO et de l'hydrogène sont obtenus [88].

2.2.4. Production de l'hydrogène à partir de la biomasse

Le bois et les déchets végétaux permettent de produire de l'hydrogène, mais aucun procédé n'est encore arrivé à maturité techniquement. Plusieurs méthodes existent actuellement à savoir :

- La transformation en alcool (éthanol, méthanol) ou méthane suivi de reformage,
- La pyrolyse et la gazéification de la biomasse suivie de reformage,
- L'utilisation des algues vertes et de bactéries, pour produire de l'hydrogène.

Ce type de procédé reste actuellement au stade de recherche fondamentale.

2.2.4.1. Gazéification de la biomasse

La biomasse peut être soit séchée puis introduite dans le gazéifieur, soit pyrolysée puis introduite sous forme d'huile dans le gazéifieur [89]. Après reformage, les impuretés sont éliminées et récupération de gaz riche en H₂ et CO qui peut être purifié pour en extraire l'hydrogène.

2.3. Les bioprocédés pour la production de l'hydrogène

L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique apparaît comme une des solutions d'avenir dans la perspective d'une économie énergétique propre et durable, particulièrement dans le domaine des transports, à condition qu'il soit d'origine renouvelable. L'intérêt pour l'hydrogène biologique est réapparu au début des années quatre-vingt-dix avec les changements climatiques planétaires dus à la pollution atmosphérique causée par la combustion des carburants fossiles.

En effet, l'hydrogène biologique est l'un des meilleurs candidats pour succéder aux hydrocarbures de par son caractère renouvelable et non polluant. En outre, les enjeux liés à cette forme d'énergie sont considérables. Mais les rendements sont très faibles car cette voie de production fait encore l'objet de recherches fondamentales, on a recours actuellement aux modifications génétiques pour stimuler cette production.

Parmi les microorganismes présentant un intérêt industriel, les microalgues, les cyanobactéries et les bactéries photosynthétiques occupent une place à part dans la mesure où elles sont capables de produire de l'hydrogène, à partir seulement d'énergie solaire et d'eau.

2.3.1. Production de l'hydrogène par les bactéries photosynthétiques

La production bactériologique de l'hydrogène dépend essentiellement de la sensibilité de l'enzyme « nitrogénase » à l'oxygène [90,91]. Certaines bactéries photo-hétérotrophes sont capables de convertir les acides organiques en anaérobie et en présence de lumière en hydrogène et en dioxyde de carbone. L'enzyme qui catalyse la production de l'hydrogène par les bactéries photosynthétiques est la nitrogénase. Or, l'activité de cette enzyme se trouve limitée en présence d'oxygène, d'ammoniac ou en présence d'un rapport élevé

N/C [92]. Il est à signaler que l'intensité lumineuse peut aussi affecter les performances de la photofermentation. Son augmentation conduit à une amélioration du taux de production de l'hydrogène [93].

Par ailleurs, certaines bactéries [90,94] sont capables de produire de l'hydrogène sous des conditions aérobies. Ces microorganismes génèrent de l'adénosine triphosphate (ATP) par respiration ce qui augmente la concentration cellulaire et par conséquent favorise l'activité de la nitrogénase [90]. Pour la production de l'hydrogène, les bactéries photosynthétiques utilisent les acides organiques comme substrat et non pas l'eau [95].

2.3.2. Production de l'hydrogène chez les cyanobactéries et les microalgues

2.3.2.1. Production de l'hydrogène par les cyanobactéries

La possibilité de produire de l'hydrogène par les cyanobactéries a fait l'objet de recherche théorique et pratique [96,97]. Les cyanobactéries sont des microorganismes photoautotrophes [98] capables de produire de l'hydrogène. Elles possèdent trois enzymes responsables d'une façon directe ou indirecte de la production de l'hydrogène et qui sont : l'hydrogénase réversible appelée aussi hydrogénase bidirectionnelle, l'hydrogénase et la nitrogénase. Les cyanobactéries produisent naturellement de l'hydrogène, mais de façon discontinue et en petite quantité.

2.3.2.2. Production de l'hydrogène par les microalgues

Outre leurs vertus alimentaires ou pharmaceutiques, les algues continuent de nous étonner avec un autre potentiel qu'elles possèdent, c'est leurs capacités à produire une énergie propre « l'hydrogène ».

C'est en 1942 que Gaffron et J.Rubin [99] ont décrit la possibilité de produire de l'hydrogène chez les microalgues et que l'algue verte *Scenedesmus obliquus* était capable sous des conditions spécifiques de produire de l'hydrogène. Cependant, la quantité d'hydrogène produit est de l'ordre de trace.

Le mécanisme de cette production est resté un mystère durant de longues années. Plus tard, un certain nombre d'auteurs se sont attachés à étudier d'autres espèces d'algues parmi celles-ci : *Chlamydomonas reinhardtii*, *Chlorella fusca* et *Scenedesmus obliquus*. Vers la fin des années 90, Melis [100] a montré qu'en privant les algues du soufre il commuterait la production de l'oxygène à la production de l'hydrogène et il a également constaté que l'enzyme responsable de cette réaction était l'hydrogénase.

L'émission de l'hydrogène peut durer jusqu'à 160 h à condition d'assurer le bullage du milieu avec un gaz neutre afin de créer des conditions anaérobies. Les algues vertes microscopiques peuvent produire de l'hydrogène à partir d'eau en utilisant la lumière solaire comme source d'énergie, mais seulement en anaérobiose à cause de la sensibilité de l'hydrogénase à l'oxygène [101, 102 in 103].

En conditions favorables, de tels processus présentent des rendements de conversion de l'énergie solaire de l'ordre de 10%. Cependant, les productions observées sont généralement transitoires. De ce fait, les rendements obtenus actuellement sur une période significative, de l'ordre de la semaine, n'excèdent pas 1%. Une stabilisation de ces processus en vue de leur optimisation dans le cadre de système de cultures économiquement viables, pourrait donner accès à une ressource abondante, susceptible de constituer une part significative du bouquet énergétique.

Il est utile de signaler que le métabolisme de production de l'hydrogène est catalysé par deux types d'enzymes à savoir : les nitrogénases et les hydrogénases.

- Hydrogénase : c'est une protéine enzymatique Fe-S que possèdent de nombreux micro-organismes et qui activent réversiblement l'hydrogène moléculaire. Son inconvénient majeur est sa sensibilité à une teneur élevée en oxygène, qui à partir d'un certain seuil, inhibera la production de l'hydrogène.

- Nitrogénase : C'est une enzyme que possèdent les bactéries et la plupart des Cyanobactéries capables de fixer l'azote, elle est constituée essentiellement de deux protéines : une protéine Fe et une protéine Mo-Fe. Il faut noter ici que la protéine Fe est également très sensible à l'inhibition par l'oxygène.

Une comparaison des bioprocédés de la production de l'hydrogène est mise en évidence sur le tableau 2.1.

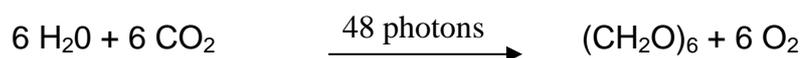
Tableau 2.1 : Comparaison des procédés biologiques de production de l'hydrogène.

Système de production de l'hydrogène	Taux de l'hydrogène synthétisé	Références
Biophotolyse directe	0,07 mmol H ₂ / (L.h)	[104]
Biophotolyse indirecte	0,36 mmol H ₂ / (L.h)	[105,106]
Photo fermentation	0,16 mmol H ₂ / (L.h)	[107]
Fermentations en obscurité	64,5 mmol H ₂ / (L.h)	[108]
Deux étapes de fermentation	51,20 mmol H ₂ / (L.h)	[109]
(Photo+obscurité)	47,92 mmol H ₂ / (L.h)	[110]

2.4. Culture des microalgues

Premier maillon de la chaîne alimentaire, en plus de leurs vertus énergétiques, les microalgues sont utilisées comme aliment en aquaculture. Les souches microalgales peuvent être isolées directement à partir d'échantillons d'eau douce brute ou salée, par repiquages successifs et purification.

Elles se développent par photosynthèse, c'est-à-dire l'assimilation du carbone minéral pour la construction de matière organique, suivant le schéma :



Pour cela, il est indispensable de garantir les conditions nécessaires d'énergie lumineuse et de sels minéraux.

Plusieurs facteurs abiotiques influent sur la croissance des microalgues à savoir :

- a. La lumière : l'intensité lumineuse joue un rôle important. Elle peut être naturelle ou reconstituée par des tubes fluorescents ;
- b. La température : les changements de température entraînent d'importantes variations de la vitesse de croissance des microalgues, il existe une température optimale pour chaque espèce cultivée ;
- c. L'agitation : la plupart des cultures ont tendance à sédimenter. Il est donc nécessaire de les agiter quotidiennement, manuellement ou par bullage avec du CO₂ dilué dans l'air, ce qui a l'avantage d'apporter du carbone aux microalgues. L'agitation permet aussi l'homogénéisation de la lumière incidente.

2.5. Description de *Chlamydomonas* sp.

L'algue verte unicellulaire *Chlamydomonas* sp. est un organisme phytoplanctonique d'eau douce et de sol (figure 2.3) appartenant à l'ordre des volvocales où le stade flagellé mobile est dominant, c'est des algues unicellulaires ou coloniales (91 genres et environ 1060 espèces). Ce sont des cellules de forme ronde à ovale et parfois légèrement incurvé munies de deux flagelles généralement de même longueur, attachées au chloroplaste, un noyau plus ou moins central et des vacuoles. Leur diamètre varie entre 5 et 10 microns. Près de 500 espèces ont été identifiées.

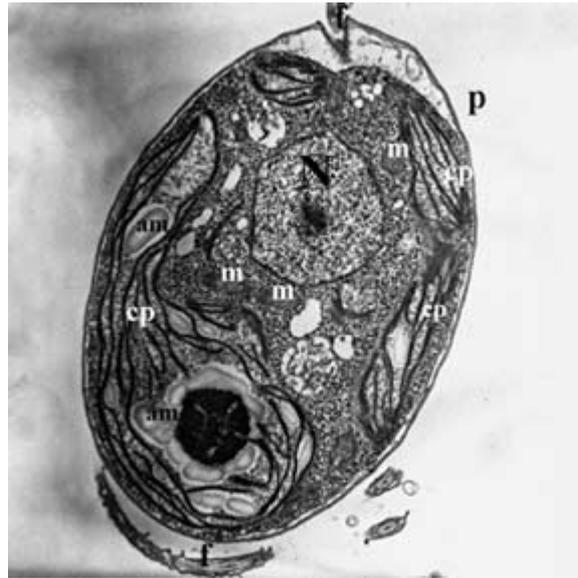


Figure 2. 3 : Coupe observée d'une microalgue *Chlamydomonas*.

N. noyau, **m.** mitochondrie, **cp.** chloroplaste, **am.** grain d'amidon, **f.** flagelles, **p.** paroi.

Dr. Jacqueline Olive/CNRS-INSTITUT JACQUES MONOD

2.6. Métabolisme de l'hydrogène chez *Chlamydomonas* sp.

Le mécanisme photosynthétique est bien illustré dans la figure 2.4 où l'énergie lumineuse captée par les molécules de chlorophylle des antennes collectrices des photosystèmes I et II (PS I et PS II) est transmise aux centres réactionnels P700 et P680.

L'algue verte unicellulaire *Chlamydomonas* est donc capable de se servir du pouvoir réducteur formé par le PS I pour produire de l'hydrogène moléculaire (H_2). Cette réaction, catalysée par l'hydrogénase fait intervenir des protons (H^+) comme substrat accepteur d'électrons. Dans un premier temps, les électrons issus du PS II et du PS I sont dirigés vers l'hydrogénase. Cependant, l'accroissement de la concentration en oxygène dans le milieu, qui a un effet inhibiteur sur l'hydrogénase, et le déclenchement du cycle de Calvin conduisent à un arrêt rapide de la production d'hydrogène.

L'excitation du centre réactionnel du PS II conduit à la photodissociation de l'eau (H_2O) et à la production d'oxygène moléculaire (O_2). Les plastoquinones réduites servent de donneur d'électrons au PS I, via une petite protéine soluble

contenant du cuivre, la plastocyanine (Pc). Sous l'action de la lumière, le PS I réduit la ferrédoxine (Fd) puis le NADP^+ , par l'intermédiaire de la protéine FNR, en NADPH. De l'ATP est synthétisé à partir d'adénosine-diphosphate (ADP) et de phosphate inorganique (P_i) grâce au gradient électrochimique transmembranaire formé à la lumière. NADPH et ATP sont ensuite utilisés pour la réduction du gaz carbonique (CO_2) au cours d'un ensemble de réactions métaboliques. Ces réactions, connues sous le nom de cycle de Calvin, constituent la voie principale d'incorporation du carbone dans la matière vivante.

Les électrons provenant du centre réactionnel du photosystème I sont transportés un à un par la ferrédoxine qui est une enzyme clé du métabolisme énergétique, car elle distribue ses électrons à de nombreuses voies métaboliques dont le cycle de Calvin impliquant la Ferrédoxine- NADP^+ Réductase (FNR).

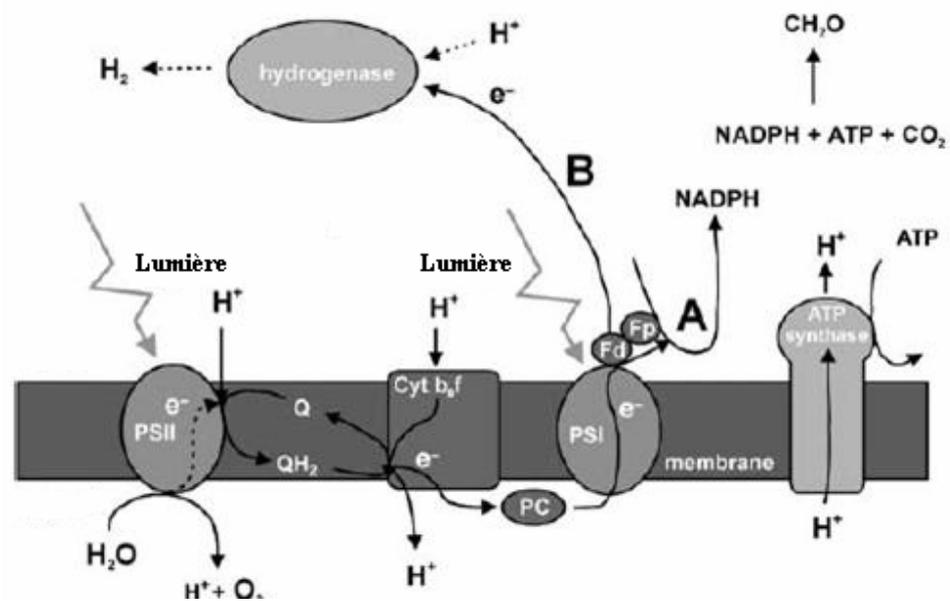


Figure 2. 4 : Les principales réactions de transferts d'électrons et les réactions métaboliques chez la souche *Chlamydomonas*

CHAPITRE 3

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

3.1. Description de l'installation expérimentale

Afin de caractériser la colonne à bulles, nous l'avons utilisée dans un premier temps, comme réacteur pour l'étude hydrodynamique et ensuite, comme photo bioréacteur pour la culture des microalgues et pour la production de l'hydrogène par voie biologique, vu sa simple technologie et sa mise en œuvre aisée. Cette dernière a été conçue au Centre de Développement des Techniques Nucléaires (CDTN) d'Alger.

Le dispositif expérimental utilisé au cours de ce travail est une colonne cylindrique en verre de diamètre interne de 0,04m et d'une hauteur de 0,86m munie de plusieurs tubulures latérales permettant d'effectuer des prélèvements à différents niveaux. A cet effet, deux diffuseurs poreux en verre fritté de différentes porosités ont été utilisés, du petit diamètre de 40 μ m jusqu'au grand diamètre de 150 μ m, ces diffuseurs ont été adaptés à la colonne au même laboratoire de verrerie du CDTN et ce pour les besoins d'un fonctionnement gaz-liquide. Ce dernier correspond au système (air/eau) où l'air comprimé est distribué via le diffuseur du bas de la colonne. La mesure du débit d'air s'effectue grâce à un débitmètre de marque (ROTA).

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 3.1.

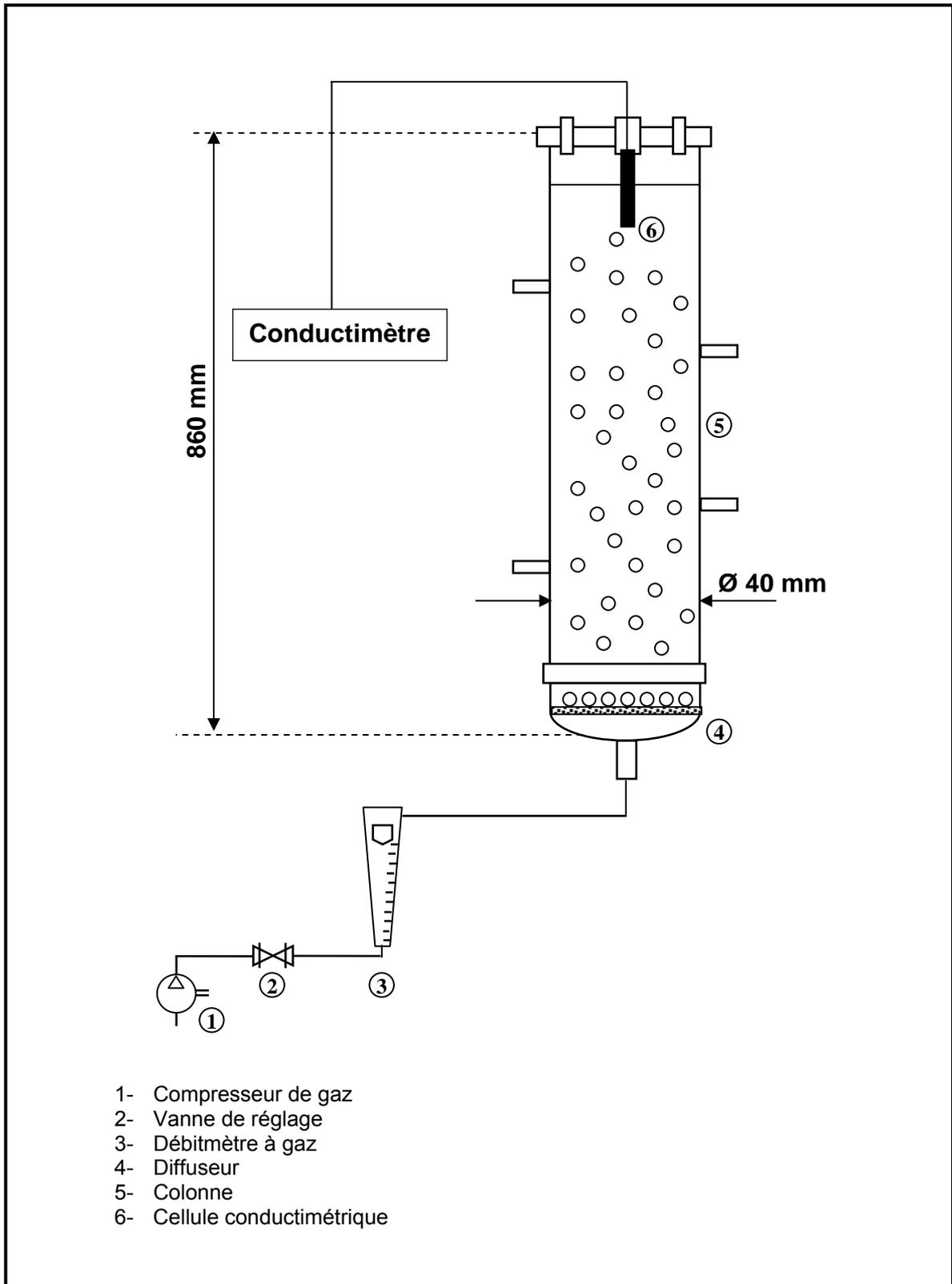


Figure 3.1 : Schéma du dispositif expérimental

3.2. Etude hydrodynamique

3.2.1. La distribution des temps de séjour

Afin de caractériser et de mieux comprendre les phénomènes d'écoulements au sein de la colonne à bulles en terme de mélange et de mise en contact, nous avons utilisé la méthode de la distribution des temps de séjour (DTS). Cette dernière permet de caractériser de façon globale le mélange des phases générées par l'écoulement dans un réacteur réel en injectant un traceur. Chaque molécule du traceur ne traverse pas en effet le réacteur avec le même temps, mais à un temps de séjour variable.

La distribution des temps de séjour a été déterminée en utilisant la méthode conductimétrique où un faible volume de chlorure de potassium (KCl) a été injecté sous forme d'impulsion à la partie basse de la colonne. Durant chaque essai 5ml de KCl 4N ont été injectés. La variation de la conductivité à la sortie (au sommet de la colonne) a été mesurée au moyen d'une cellule de conductivité qui est placée dans le réacteur à une hauteur suffisante pour détecter la moindre variation du traceur et est reliée à un conductimètre de marque INOLAB. L'enregistrement des variations de la conductivité a été réalisé en utilisant un enregistreur. Notons que la conductivité de la solution a été reliée à la concentration en traceur grâce à une courbe d'étalonnage.

Les mesures de la distribution des temps de séjour au moyen d'un traceur offrent un bon nombre de renseignements sur l'écoulement du fluide au sein du réacteur. Dans le cas d'une injection impulsion dans un réacteur fermé, le relevé expérimental de la courbe de concentration $C(t)$ permet d'établir la courbe DTS où la fonction $E(t)$ est définie par :

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (3.1)$$

avec $C(t)$, la concentration en traceur à la sortie du réacteur en fonction du temps.

Nous pouvons également à partir des données expérimentales calculer les paramètres de la DTS tels que le temps de séjour moyen \bar{t}_s ou la variance normée σ_θ^2 .

$$\bar{t}_s = \frac{\sum t_i \cdot C_i \cdot \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} \quad \text{ou bien} \quad t_{sm} = \frac{\int_0^\infty t C(t) dt}{\int_0^\infty C(t) dt} \quad (3.2)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum (t_i - \bar{t})^2 C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} = \frac{\sum t_i^2 C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} - \bar{t}^2 \quad \text{et} \quad \sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{\bar{t}_s^2} \quad (3.3)$$

3.2.2. Système de distribution du gaz

La distribution de gaz a été assurée par deux diffuseurs de gaz en verre fritté de diamètre moyen de pore de 40 μ m et de 150 μ m chacun (Figure3.2).



Diffuseur1 (150 μ m)



Diffuseur2 (40 μ m)

Figure 3.2 : Diamètre des pores des deux diffuseurs de gaz.

Les essais sont réalisés en milieu diphasique (eau-air), où le liquide est en batch et le gaz en continu. Les expériences ont été menées en faisant varier le débit d'air de 1l/min jusqu'à 6l/min.

Les paramètres d'études sont :

- 1- l'influence de la porosité du diffuseur de gaz
- 2- l'influence de la vitesse du gaz (U_G)

3.2.3. Mesure de la rétention gazeuse

C'est l'un des paramètres les plus importants, caractérisant l'hydrodynamique d'un réacteur gaz-liquide. La rétention gazeuse est déterminée en fonction de la vitesse superficielle du gaz et du type de diffuseur. Pour les colonnes à bulles, l'estimation de la rétention de la phase gazeuse a été réalisée à partir de la différence des hauteurs avant et après coupure du débit de gaz, ce qui correspond au taux de gaz dans la colonne suivant la formule :

$$\varepsilon_G = \frac{H - H_0}{H} = \frac{\Delta H}{H_0} \quad (3.4)$$

Où :

H_0 : la hauteur du liquide avant injection du gaz

ΔH : l'augmentation du niveau du liquide après injection du gaz

3.2.4. Mesure de la taille des bulles

Les travaux publiés jusqu'à ce jour, traitant les caractéristiques des bulles, montrent que la taille des bulles augmente avec l'augmentation des paramètres suivants : la vitesse superficielle du gaz, la viscosité du liquide, la tension de surface, etc.

La mesure du diamètre moyen d'une bulle à partir d'une population de bulles est réalisée par une méthode photographique à partir de plusieurs prises de photos numériques en un point de la colonne loin du distributeur de gaz de sorte à ce que la distribution des bulles soit uniforme. Les prises de photos ont été réalisées grâce à un appareil photo numérique de marque (SONY).

Les bulles de gaz, sont supposées être de forme ellipsoïdales et sont mesurées directement à partir des photos superposées sur papier millimétré.

Le diamètre du volume équivalent est pris comme étant représentatif de la dimension des bulles.

$$d_i = \sqrt[3]{a^2 b} \quad (3.5)$$

a, b étant respectivement le grand et le petit axe de l'ellipse.

La distribution de la taille des bulles est définie par le diamètre de Sauter (d_s).

$$d_s = \frac{\sum_i n_i \cdot d_i^3}{\sum_i n_i \cdot d_i^2} \quad (3.6)$$

n : étant le nombre des bulles ayant un diamètre équivalent d_i .

3.3. Matériel biologique

3.3.1. Souche algale utilisée

Les microalgues utilisées dans cette étude sont isolées à partir d'échantillons d'eaux douces prélevés dans la région d'Adrar (Sud/Ouest algérien). L'espèce microalgale étudiée est *Chlamydomonas* sp.

3.3.2. Milieu de culture

Le milieu de culture utilisé est le Tris-Acetate-Phosphate (TAP) qui est très employé pour la culture de microalgues afin de produire de l'hydrogène [111,112].

La composition du milieu est la suivante :

NH ₄ Cl	0.4	g/l
MgSO ₄ , 7H ₂ O	0.1	g/l
CaCl ₂ , 2H ₂ O	0.05	g/l
K ₂ HPO ₄	0.108	g/l
KH ₂ PO ₄	0.056	g/l
Tris	2.42	g/l
Acide acétique glacial	1	ml
Trace de métal contenant : Na ₂ EDTA, ZnSO ₄ , 7H ₂ O, H ₃ BO ₃ , MnCl ₂ , 4H ₂ O, FeSO ₄ , 7H ₂ O, CoCl ₂ , 6H ₂ O, CuSO ₄ , 5H ₂ O, (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ , 4H ₂ O, KOH.		

Le milieu est autoclavé à 120°C, pendant 20 minutes puis ajusté à un pH de 7,2.

3.3.3. Culture de microalgues

Le milieu est réparti en Erlenmeyers de 250 ml à raison de 50 ml. La culture microalgale estensemencée et maintenue en suspension à température ambiante et sous un éclairage continu, en respectant une photopériode (lumière/obscurité) de 16/8 pendant trois semaines.

Une agitation quotidienne est effectuée pour assurer l'homogénéité de la suspension. Après cette durée, 0,5 ml de culture sont repiquées dans un autre Erlenmeyer contenant un milieu de culture frais. La culture de trois semaines est inoculée dans la colonne à bulles, préalablement stérilisée, contenant 900 ml de milieu de culture, complété à 1000 ml par la préculture.

Durant l'expérimentation, la culture est maintenue en continue sous une lumière blanche en utilisant des tubes de néons.

3.3.4. Mesure de la densité optique

Le suivi de la croissance est réalisé en mesurant la densité à une longueur d'onde de 625nm. L'appareil utilisé à cet effet est un spectrophotomètre UV/Visible de type 1601 SCHIMADZU, avec un trajet optique de 1cm.

3.3.5. Comptage des cellules

Le comptage des cellules a été effectué au microscope optique, en utilisant la cellule de Malassez (Appendice B).

3.3.6. Observations microscopiques

Des observations sont effectuées de façon continue à l'aide d'un microscope optique pour contrôler l'état physiologique des cellules et de déceler d'éventuelles contaminations.

Des prélèvements quotidiens sont effectués afin de pouvoir mesurer la concentration en oxygène dissous, le pH, la température et la matière sèche à l'aide d'un oxymètre de type INOLAB.

3.3.7. Détermination de la matière sèche

Un volume (V_e) d'échantillon liquide non centrifugé est versé dans une capsule en porcelaine préalablement tarée (P1). Celle-ci est ensuite placée dans une étuve à 105°C pendant 24 heures, afin d'obtenir la matière sèche. A la sortie de l'étuve, la capsule est refroidie dans un dessiccateur, puis pesée (P2).

3.3.8. La mesure de l'intensité lumineuse

Pour ce faire, nous avons utilisé un luxmètre de type TESTO 545 qui nous renseigne sur les valeurs de l'intensité lumineuse en Lux.

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSION

4.1. Etude hydrodynamique

Ce travail consiste à étudier le comportement des phases liquide et gazeuse dans la colonne à bulles. Pour mieux comprendre la dispersion de la phase gazeuse, nous avons étudié la rétention gazeuse globale et la taille des bulles. Quant à la distribution des temps de séjour, elle nous permettra d'estimer le temps de mélange de la phase liquide.

4.1.1. Rétention de gaz (ε_G)

Dans la colonne à bulles, l'injection du gaz permet d'assurer le mélange de la phase liquide. L'étude de la dispersion de la phase gazeuse apportera justement des renseignements complémentaires sur l'écoulement des fluides au sein du réacteur. La rétention gazeuse, ε_G , paramètre important caractérisant l'hydrodynamique des colonnes à bulles, dépend principalement de la vitesse superficielle du gaz et du type de diffuseur de gaz.

L'évolution de la rétention gazeuse en fonction de la vitesse superficielle du gaz est un moyen de déceler la transition d'un régime d'écoulement à un autre au sein du réacteur. Ceci est matérialisé par des changements de pente sur la courbe.

Les essais réalisés ont permis d'étudier l'influence de la vitesse du gaz et du type de distributeur sur l'écoulement du système air-eau au sein de la colonne à bulles. L'évolution de la rétention gazeuse (ε_G) avec la vitesse superficielle du gaz des deux diffuseurs (150 μm et 40 μm) est illustrée sur la figure 4.1.

Cette figure montre qu'au départ il y a un accroissement de la rétention gazeuse en fonction de la vitesse superficielle de gaz. Cette allure est caractéristique d'une distribution de gaz initiale uniforme comme l'ont déjà signalée Zahradnik [35] et Camarasa [36]. Nous remarquons, également, que pour des vitesses faibles de gaz, notamment celles inférieures à 4 cm/s, la rétention gazeuse est quasiment similaire pour les deux diffuseurs.

Par contre, pour des vitesses de gaz supérieures à 4 cm/s, nous constatons que l'écart devient plus marquant et les valeurs de la rétention obtenues dans le cas du diffuseur 1 (150 μm) sont supérieures à celles obtenues dans le cas du diffuseur 2 (40 μm). Ceci met en évidence clairement, l'effet des deux diffuseurs employés sur la rétention gazeuse.

En effet, le diffuseur 1 génère des bulles de plus grande taille comparativement au diffuseur 2, dans ce cas la coalescence des bulles est plus importante ce qui conduit à une augmentation de la rétention gazeuse dans l'ensemble du réacteur. En outre, nous remarquons des changements de pente dus aux changements de régime d'écoulement, c'est-à-dire le passage du régime homogène au régime hétérogène.

Nous avons enfin noté une augmentation de la rétention gazeuse liée certainement à l'élévation de la vitesse du gaz injecté, ce que corroborent les observations faites par Thomas [113].

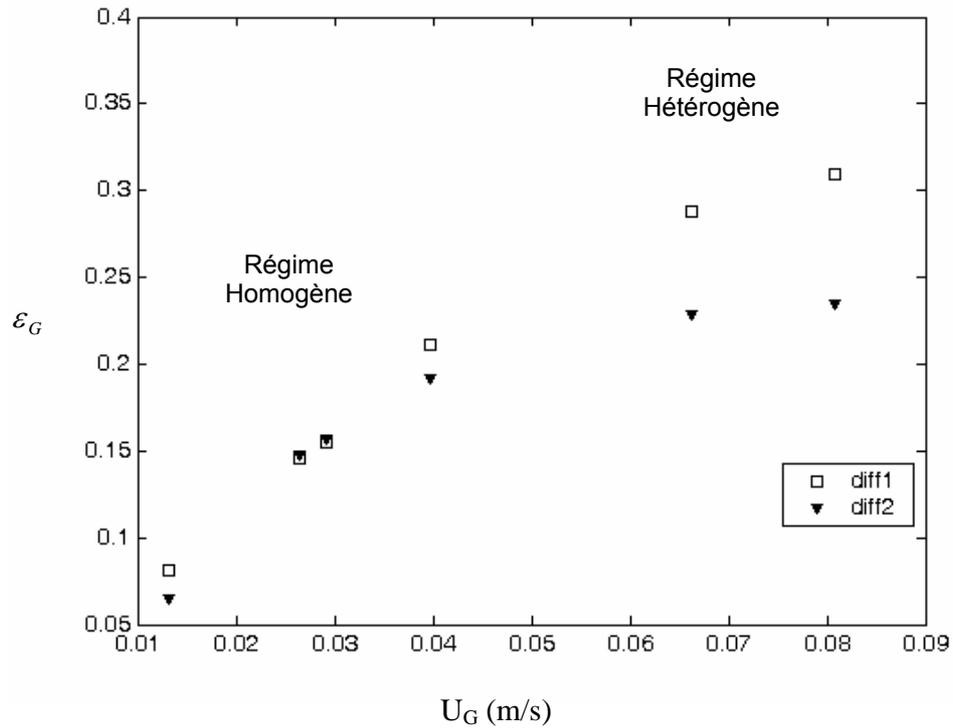


Figure 4.1 : Profil de la rétention gazeuse en fonction de la vitesse superficielle du gaz pour les deux types de diffuseurs.

Pour mieux comprendre ces phénomènes, une analyse en régime de bullage est faite selon les approches de visualisation directe et le passage en coordonnées logarithmiques [22].

4.1.1.a. Corrélation de la rétention gazeuse

La rétention gazeuse est corrélée en fonction de la vitesse superficielle du gaz obtenue avec l'approche logarithmique pour le système air-eau et pour les deux types de diffuseurs poreux (40 μ m et 150 μ m) utilisés. La corrélation classique de la rétention gazeuse vis-à-vis de la vitesse superficielle du gaz U_G peut être exprimée par la relation suivante :

$$\varepsilon_G = C U_G^\alpha \quad (4.1)$$

Le tableau 4.1 montre les résultats obtenus par l'approche logarithmique pour les deux diffuseurs utilisés.

Tableau 4.1 : Relations issues des courbes $\log(\varepsilon_G) = f(U_G)$.

	Homogène	Hétérogène
Diffuseur 1 (150 μ m)	$\varepsilon_G = 1,7 U_G^{0,866}$	$\varepsilon_G = 1,078 U_G^{0,5301}$
Diffuseur 2 (40 μ m)	$\varepsilon_G = 2,65 U_G^{1,1504}$	$\varepsilon_G = 0,82 U_G^{0,3853}$

Les paramètres de la corrélation ont été déterminés à partir de la courbe des coordonnées logarithmiques de la rétention gazeuse et de la vitesse superficielle du gaz (Cf. figure 4.2). Les valeurs obtenues, $C=1,7$ et $\alpha=0,866$ pour le diffuseur 1 (150 μ m) correspondent à celles obtenues par Shah [1]. En effet, l'exposant α varie de 0,7 à 1,2 pour le régime homogène. Au-delà d'un point max, il y a un changement de pente de la courbe de rétention gazeuse où $C=1,078$ et $\alpha =0,53$, ce qui correspond à un régime hétérogène où le coefficient α varie entre 0,4 et 0,7.

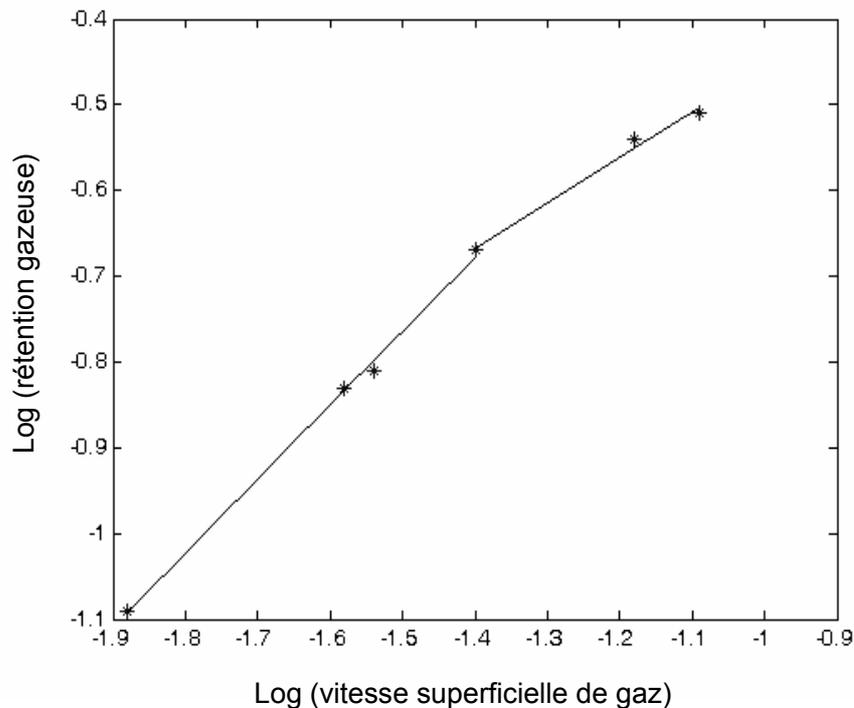


Figure 4.2 : Identification des régimes d'écoulement cas du diffuseur 1 (150 μ m)

Quant au diffuseur 2 (40 μ m), le passage en coordonnées logarithmiques est représenté sur la figure 4.3. Le coefficient $C=2,65$ et l'exposant $\alpha=1,1504$, déterminés correspondent au régime homogène, par contre le changement de pente indique le changement de régime.

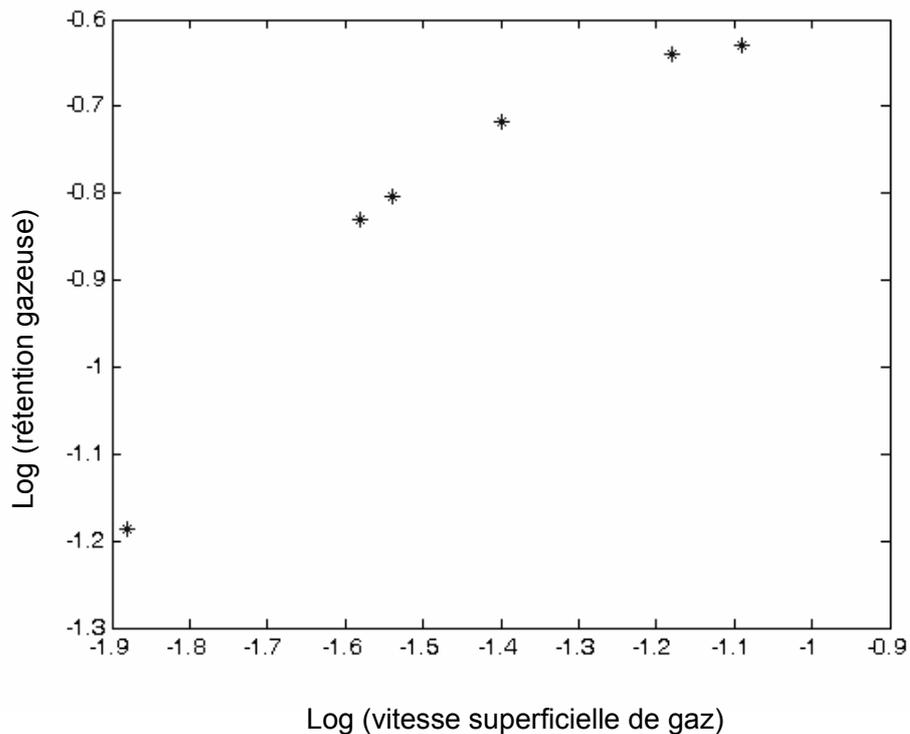


Figure 4.3 : Identification des régimes d'écoulement cas du diffuseur 2 (40 μ m)

Les résultats expérimentaux obtenus, comparés à ceux de la littérature, sont consignés sur la figure 4.4.

Pour les faibles vitesses de gaz, il y'a une bonne concordance des résultats expérimentaux avec ceux de Joshi et Sharma [51]. Par contre, pour les grandes vitesses, les résultats divergent, ce qui est probablement dû aux conditions opératoires et au type de diffuseurs utilisés. Il apparaît clairement qu'il est souvent difficile de comprendre ces phénomènes, car les écoulements en colonnes à bulles sont complexes, ce qui empêche de prédire avec exactitude la valeur de la rétention gazeuse d'une installation à plus grande échelle.

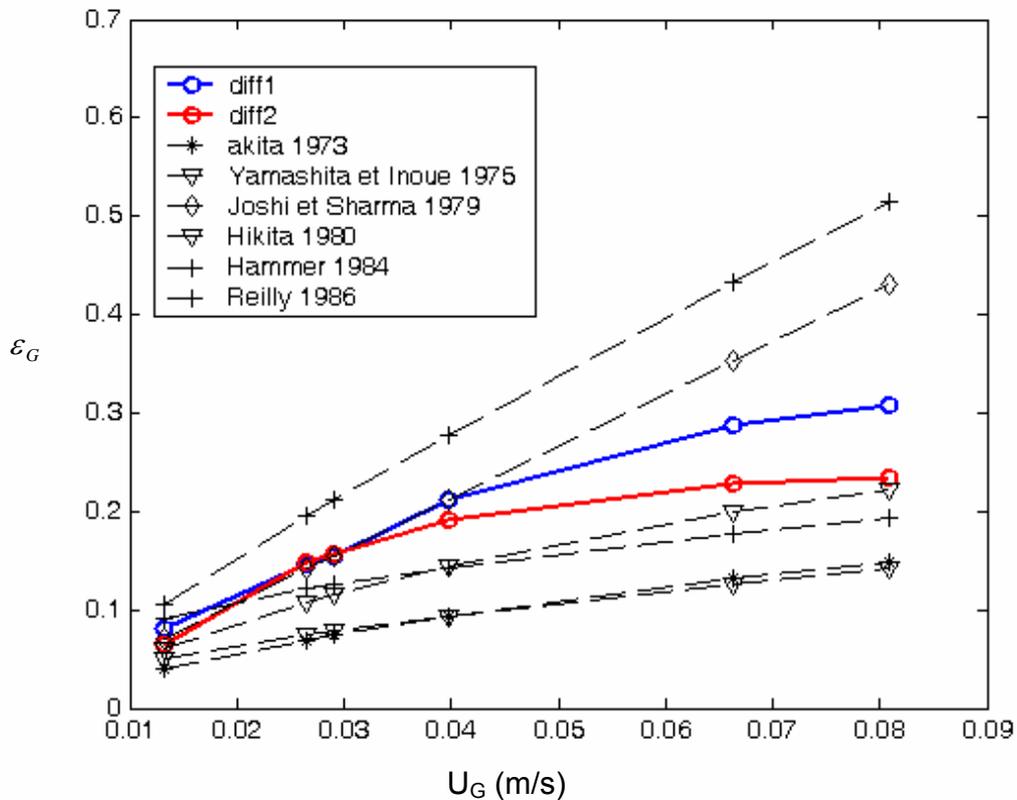


Figure 4.4 : Comparaison de la rétention gazeuse des deux types de diffuseurs avec celles de la littérature

4.1.2. Diamètre des bulles

L'étude de la taille des bulles est un paramètre fondamental pour la compréhension du régime de dispersion de la phase gazeuse et de l'écoulement dans la colonne. Aussi, l'utilisation d'un distributeur de gaz, générant des bulles de petite taille réparties de manière homogène tout au long de la colonne, permettra d'obtenir un meilleur mélange [114].

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation du débit d'air conduit à l'augmentation de la taille des bulles où les grandes bulles semblent coexister avec les plus petites (figure 4.5). L'augmentation de la vitesse superficielle du gaz peut

donc conduire à la coalescence des bulles ce qui donne lieu à la formation de bulles de plus grande taille ; ce qui est en accord avec les travaux de Fukuma [115], Saxena [116] et Li [117].

Ces auteurs ont rapporté que la taille des bulles augmentait avec l'augmentation de la vitesse superficielle du gaz. Contrairement aux résultats obtenus par Akita et Yoshida [41], où la taille des bulles diminue avec l'augmentation du débit d'air.

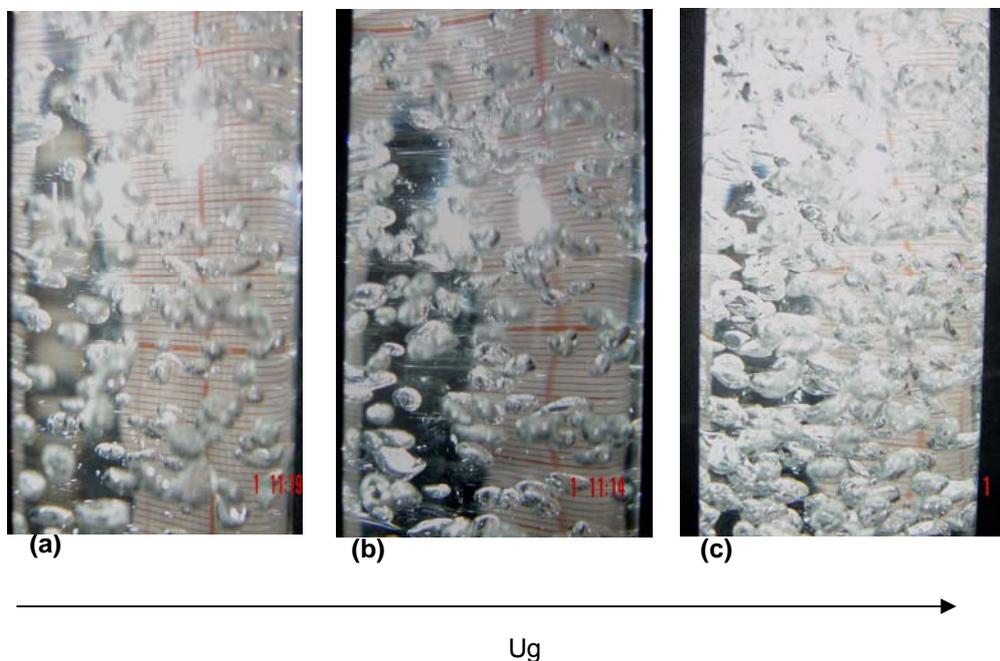


Figure 4.5 : Régimes d'écoulement dans la colonne à bulles cas du diffuseur 2 ($40\mu\text{m}$) (a) $Q=0.5\text{l/min}$, (b) $Q=1.5\text{l/min}$, (c) $Q=2\text{l/min}$.

Il faut signaler que dans nos conditions, la colonne à bulle est d'un petit diamètre, et que le gaz est injecté à un débit supérieur à 6 l/min . Il y a formation de poches de gaz qui provoquent l'apparition du phénomène de piston où les bulles coalescent jusqu'à occuper toute la section de la colonne.

La distribution de la taille des bulles en fonction du débit d'air injecté est représentée sur la figure 4.6.

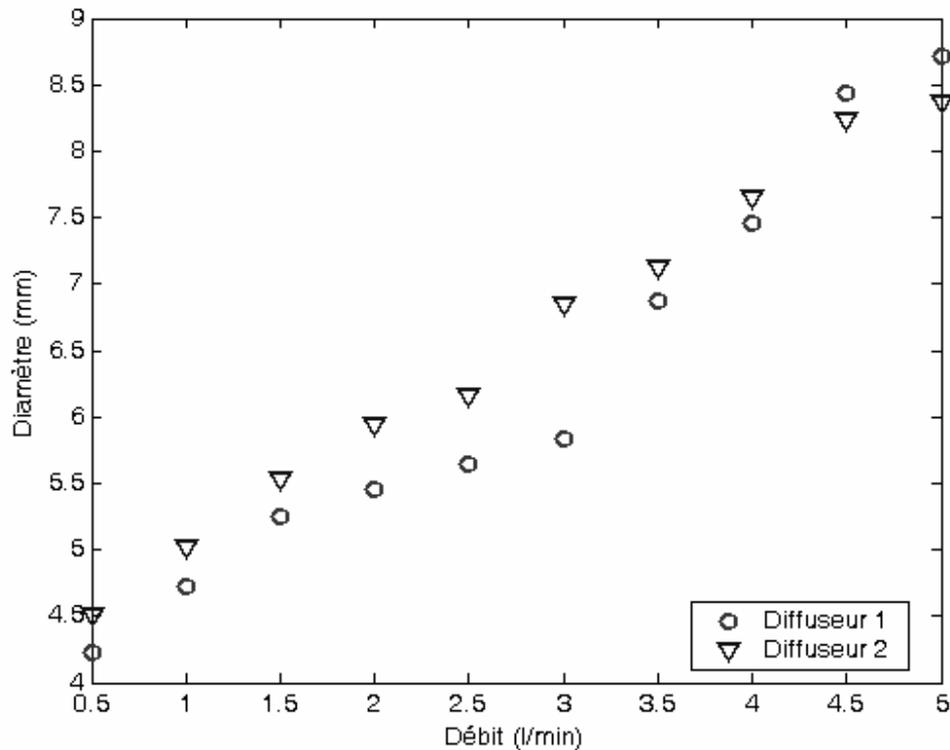


Figure 4.6 : Variation du diamètre moyen des bulles en fonction du débit du gaz injecté.

La figure, ci-dessus, montre que le diamètre moyen des bulles augmente avec l'augmentation de la vitesse superficielle du gaz injecté ; ce qui signifie que le diamètre des bulles dépend de la vitesse superficielle du gaz. Aussi, à des débits de gaz élevé (6l/min), il y a apparition du phénomène de coalescence des bulles et que leur taille devient difficile à déterminer.

Enfin, il semble que pour les deux diffuseurs utilisés, le diamètre des pores des diffuseurs n'ont aucune influence significative sur la distribution de la taille des bulles. Selon Parthasarathy [118], en dessous d'un diamètre de pore de $50\mu\text{m}$, le changement de taille des bulles devient négligeable.

Dans notre cas, le calcul du diamètre des bulles a été effectué en assimilant les bulles à une forme ellipsoïdale, pour les diffuseurs utilisés dont les diamètres varient de 2,5mm à 8,5 mm. Nous avons observé que le diamètre équivalent moyen

des bulles augmente avec la hauteur de la colonne, ce qui est dû à la coalescence des bulles.

Nous avons également constaté que le diamètre moyen des bulles est relativement plus élevé pour le diffuseur 2 (40 μm) que pour le diffuseur 1 (150 μm). Car le diffuseur 2 génère de petites bulles à la surface du diffuseur. Seulement loin du diffuseur et lors de leur ascension, les bulles coalescent et deviennent de plus gros diamètre. Parthasarathy [118] ont rapporté que dans un milieu coalescent les bulles générées par le diffuseur coalescent lors de leur montée et que le diamètre moyen et la distribution de la taille des bulles n'est pas forcément la même dans le volume et à la surface du diffuseur.

La figure 4.7 représente le diamètre de Sauter en fonction de la vitesse superficielle du gaz.

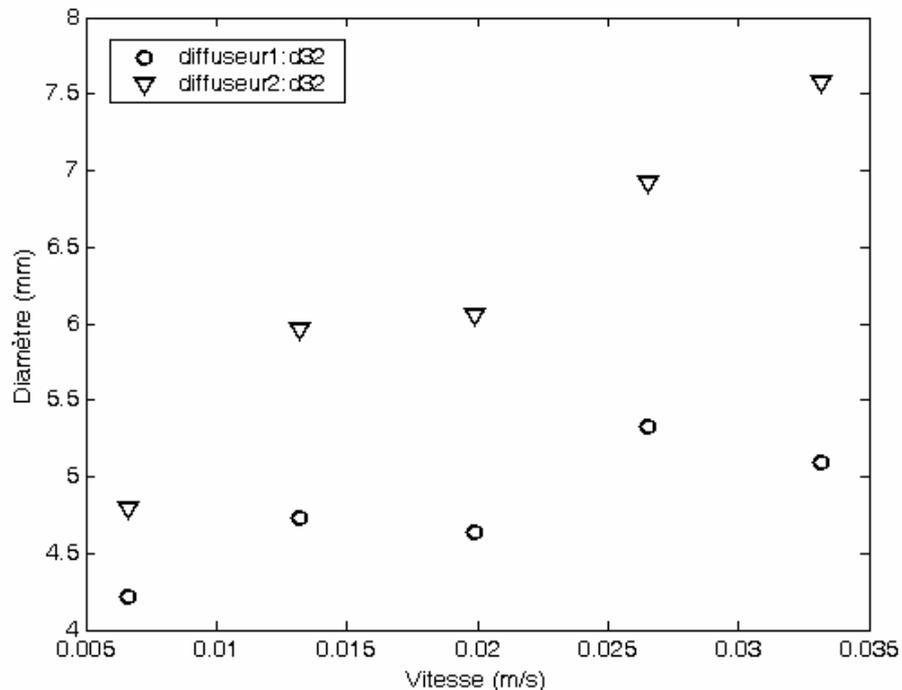


Figure 4.7 : Variation du diamètre de Sauter en fonction de la vitesse superficielle du gaz.

Pour les deux diffuseurs, nous constatons que le diamètre de Sauter suit la même allure que les courbes précédentes excepté pour le diffuseur 2. Nous remarquons également que la variation du diamètre de Sauter augmente légèrement avec l'augmentation de la vitesse du gaz et ce dans le cas du diffuseur 2. Il semble que la variation du diamètre moyen des bulles dépende du diamètre de l'orifice du distributeur de gaz testé ainsi que des conditions opératoires. Ces observations ont été confirmées par Bouaifi [32], à savoir que le diamètre moyen des bulles dépend exclusivement du type de diffuseur de gaz utilisé.

Toutefois, pour le diffuseur 1, le diamètre de Sauter est de 5mm, tandis que pour le diffuseur 2, il est de 7,5mm. Ceci est probablement dû à l'augmentation de la vitesse de circulation du liquide qui provoque l'entraînement des grosses bulles. Aussi, pour des vitesses superficielles plus élevées la population des bulles, la plus rencontrée, est constituée de grosses bulles.

4.1.2. Aire interfaciale des bulles

L'aire interfaciale (a) est un paramètre clé caractéristique du contacteur gaz-liquide utilisé et s'exprime en $m^2.m^{-3}$. Cette valeur traduit la surface d'échange des bulles par unité de volume total de réacteur. La figure 4.8 présente l'évolution de l'aire interfaciale en fonction du débit de gaz concernant les deux diffuseurs poreux.

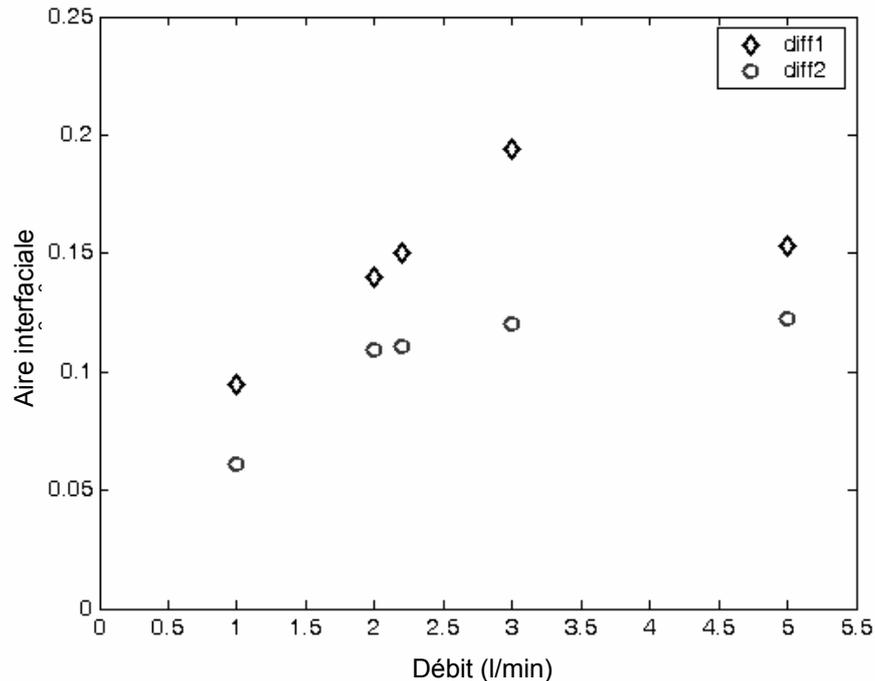


Figure 4.8 : Aire interfaciale en fonction du débit de gaz pour les deux diffuseurs.

D'après cette figure, l'aire interfaciale augmente avec le débit de gaz. Toutefois, au-delà d'un débit de gaz de 3 l/min, nous constatons qu'il y a une diminution de l'aire interfaciale. Il faut noter que les valeurs de a dépendent du diamètre des bulles générées et de leur fréquence de formation.

4.1.3. Détermination des temps de séjour

L'étude de la distribution des temps de séjour a été effectuée en utilisant la méthode conductimétrique. Il s'agit de mesurer la conductivité électrique du fluide après y avoir introduit une petite quantité d'électrolyte. Pour cela, nous avons fait varier le débit de gaz injecté et le type du diffuseur de gaz. Deux diffuseurs, de porosité différente, ont été utilisés (40 μ m et 150 μ m). Pour chaque essai nous avons mesuré la variation temporelle de la conductivité pour un débit de gaz fixé et pour chaque type d'aérateur.

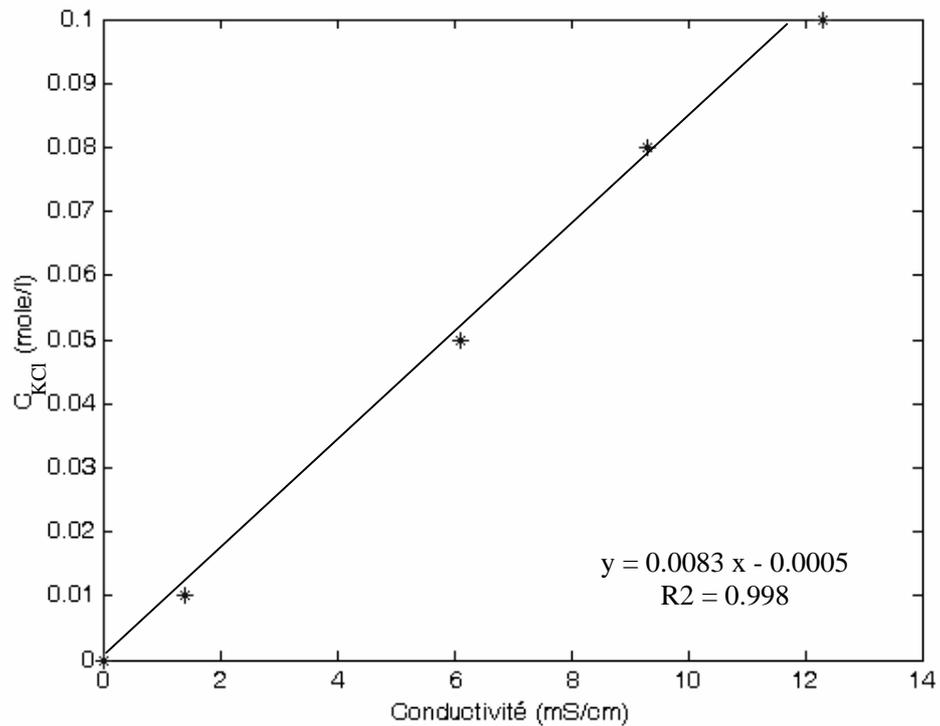


Figure 4.9 : Courbe d'étalonnage

Il est indispensable de disposer d'une courbe d'étalonnage de la conductance en fonction de la concentration du chlorure de potassium. Cette courbe permet de relier linéairement la concentration du Chlorure de potassium à la conductance (Cf. figure 4.9).

Pour des débits de gaz élevé, le traitement des données et l'interprétation des courbes n'étaient pas aisés. Ces perturbations sont probablement dues à la présence de bruits de fond et au passage à proximité de la sonde de conductivité de bulles de grandes tailles et qui ont du toucher la sonde de conductivité ; ce qui est inévitable dans le système eau-air [119].

Nous avons, par ailleurs, constaté de grandes fluctuations en ce qui concerne la variation de la conductivité en fonction du temps et par conséquent la variation de la concentration ; suite à cela nous avons opté pour la filtration de ces données en

utilisant le filtrage par un logiciel le MATLAB 6.5. Il s'agit d'établir un programme afin de lisser les données expérimentales.

Le temps de séjour moyen est déterminé pour chaque essai à partir des courbes expérimentales par la relation (3.2). Le tableau 4.2 représente les résultats obtenus :

Tableau 4.2 : Les temps de séjours pour les deux diffuseurs et pour différents débits :

Débit du gaz (l/min)	Diffuseur 1 (150μm)	Diffuseur 2 (40μm)
	t_{sm} (s)	t_{sm} (s)
1	63,44	66,15
3	68,90	65,66
5	58,90	62,54
6	57,49	60,87

Les résultats des DTS par traçage au KCl sont représentés sur la figure 4.10 et 4.11.

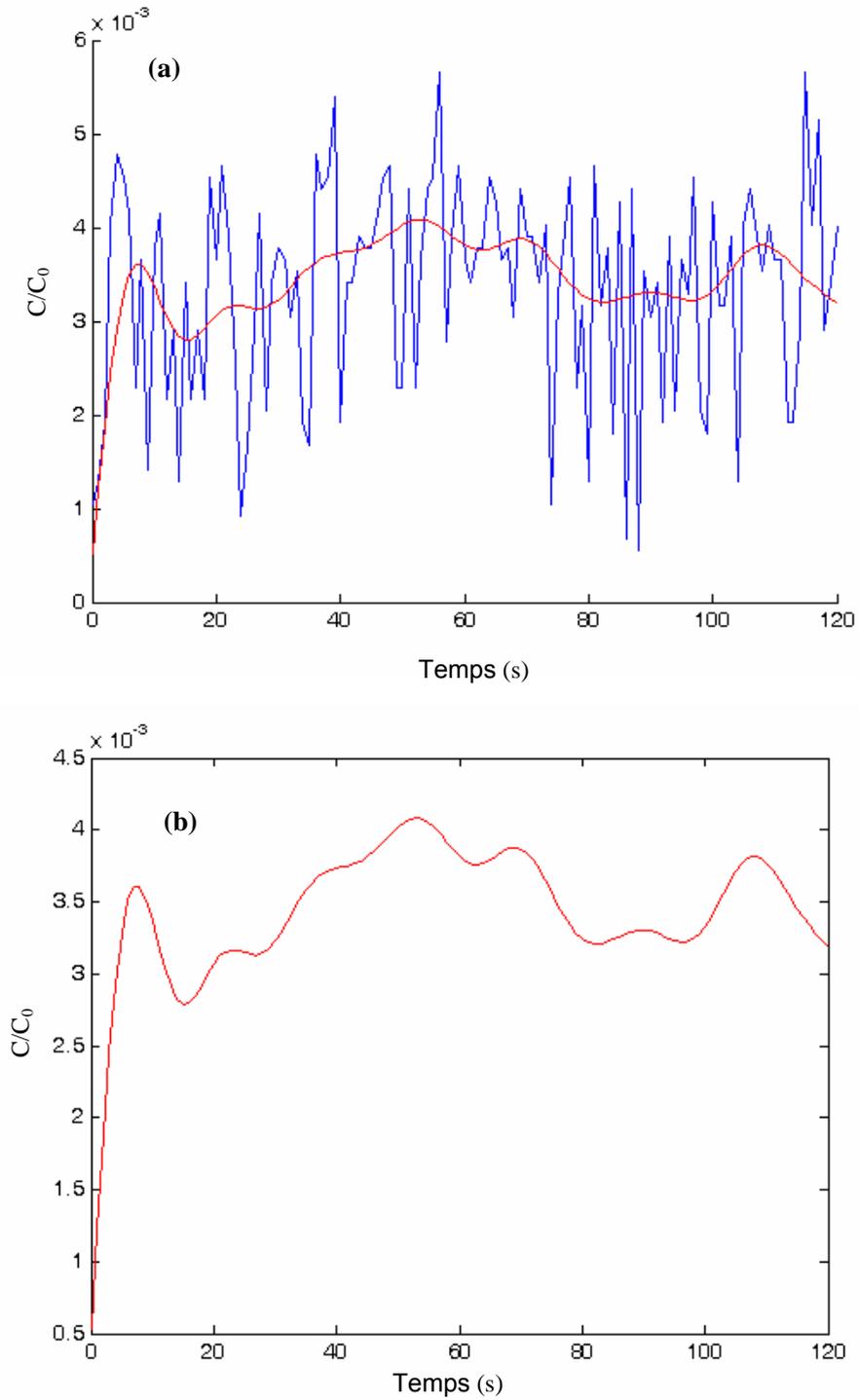


Figure 4.10 : Représentation de la variation de la concentration du traceur en fonction du temps pour le diffuseur 2 ($40\mu\text{m}$) $Q=6$ l/min
(a) avant filtrage, (b) après filtrage

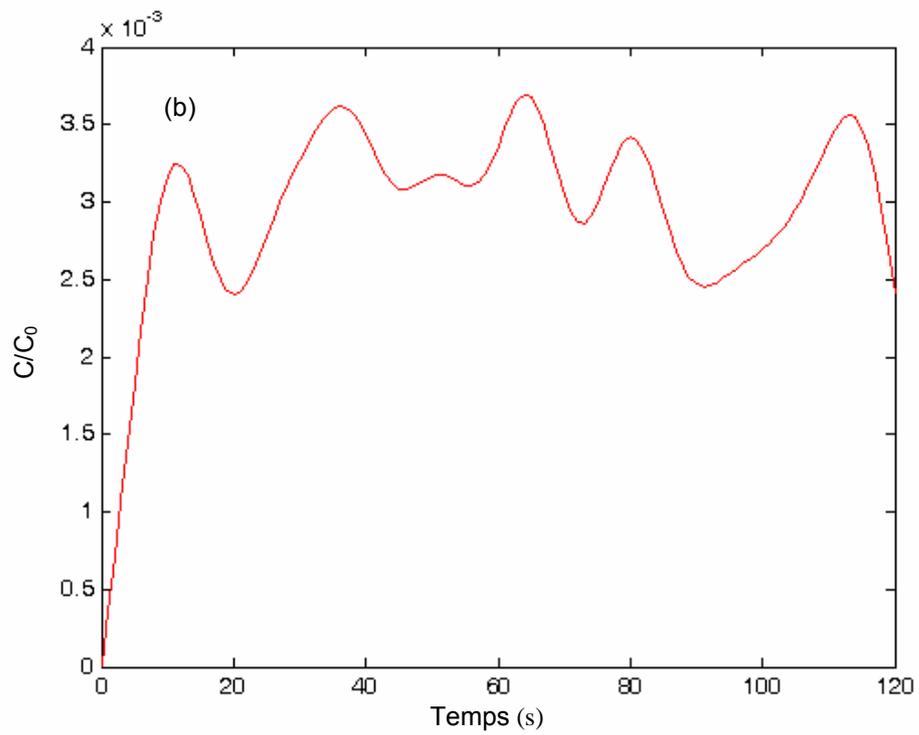
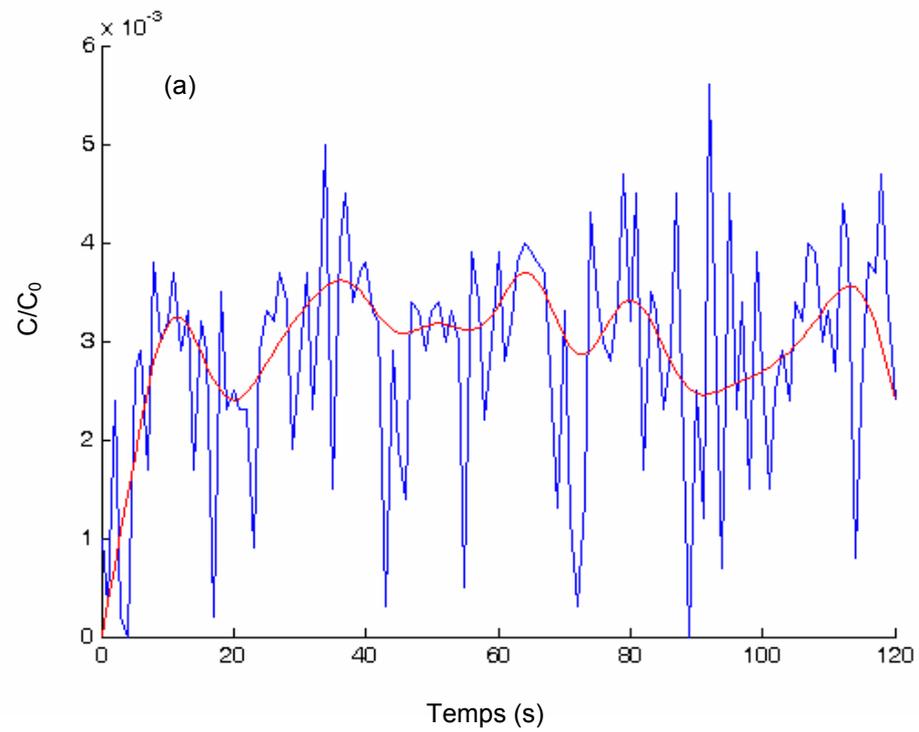


Figure 4.11 : Représentation de la variation de la concentration du traceur en fonction du temps pour le diffuseur 2 ($40\mu\text{m}$) $Q=5$ l/min
(a) avant filtrage, (b) après filtrage

4.1.3.1. Modélisation de la colonne

Les courbes de DTS obtenues ont été modélisées en utilisant un modèle à dispersion axiale. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures suivantes, pour chaque débit et chaque type de diffuseur.

Les données expérimentales sont représentées et comparées au modèle de dispersion axiale. Les paramètres du modèle sont ajustés afin d'obtenir une meilleure approche et un bon ajustement du modèle aux données expérimentales. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel MATLAB 6.5.

Nous avons constaté que pour un réacteur de type colonne à bulles fonctionnant en mode batch la DTS répond parfaitement au modèle de dispersion axiale.

L'expression utilisée est l'équation (1.14) et les résultats de ce modèle semblent être en bon accord avec les données expérimentales. Les figures (4.12 et 4.13) représentent la sortie du traceur pour le diffuseur 1 (150 μ m) pour deux débits différents ($Q_G=1$ l/min et $Q_G=3$ l/min).

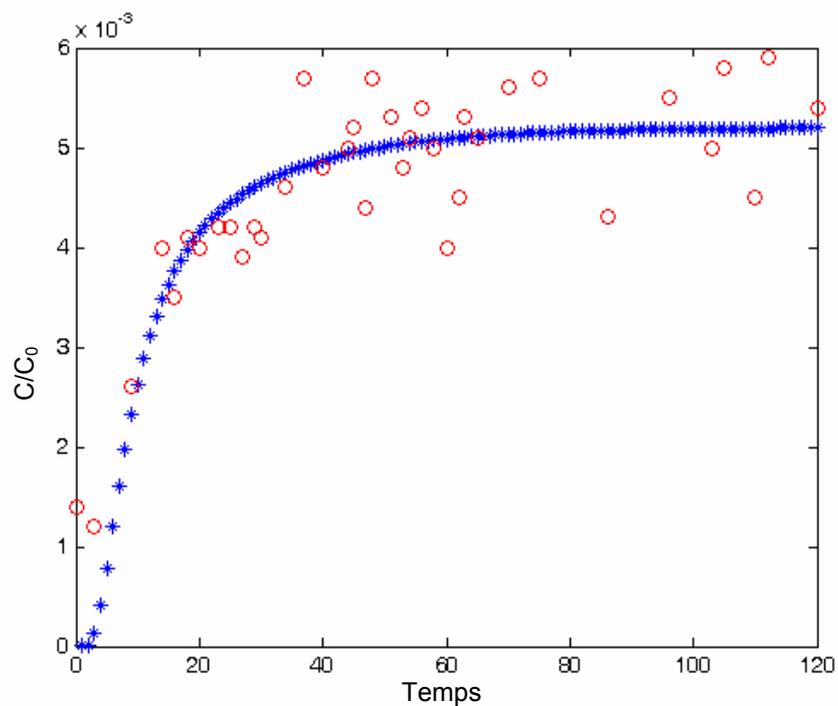


Figure 4.12 : Concentration du traceur à la sortie en mode batch (diffuseur 1, $Q_G=1$ l/min)

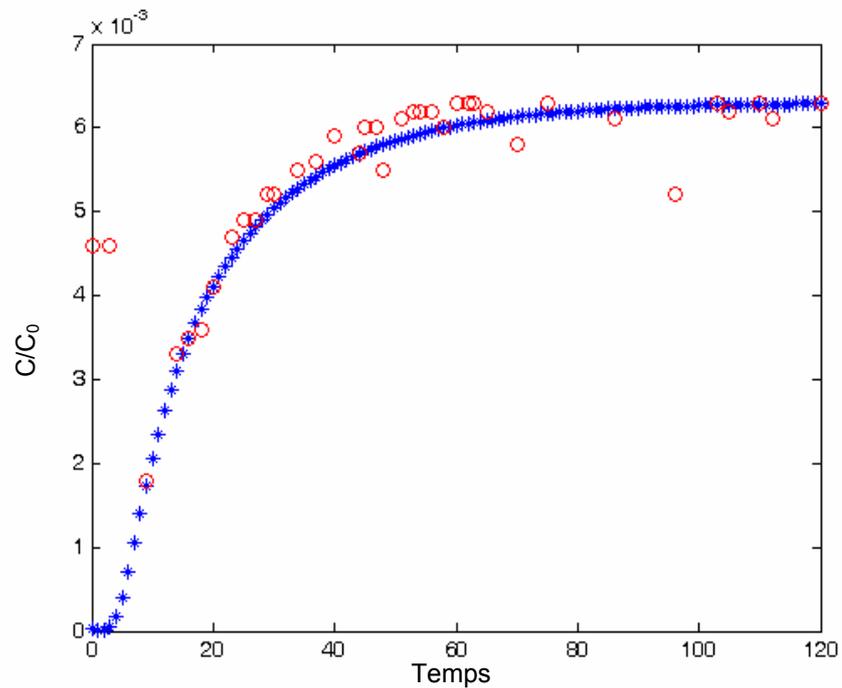


Figure 4.13 : Concentration du traceur à la sortie en mode batch (diffuseur 1, $Q_G=3\text{l/min}$)

4.2. Etude de la croissance microalgale et essai préliminaire de production de l'hydrogène

4.2.1. Etude de la croissance

La croissance des microalgues est favorable en présence d'un milieu de culture riche en éléments nutritifs et sous une intensité lumineuse suffisante. En effet, différents facteurs sont susceptibles d'influencer la croissance ainsi que la production de l'hydrogène à partir des microalgues. Les expériences ont été effectuées dans la colonne à bulles, inoculée par une préculture de *Chlamydomonas* sp. contenant 22,55 cellules/ml, pour suivre par la suite en fonction du temps, l'évolution des paramètres biophysiques tels que : la teneur en oxygène dissous, le pH et la température.

Le comptage des cellules microalgales est réalisé à l'aide d'un microscope photonique. Le dénombrement est effectué avec une cellule de comptage, appelée cellule de Malassez. Il s'agit d'une lame spéciale qui, lorsqu'elle est observée au microscope, présente une grille de 100 carrés correspondant à un volume de 1 mm^3 . La description de la méthode de comptage est décrite en Appendice B.

L'expérience sous une intensité lumineuse de 7800 Lux révèle une évolution considérable de la biomasse microalgale au cours du temps (figure 4.14).

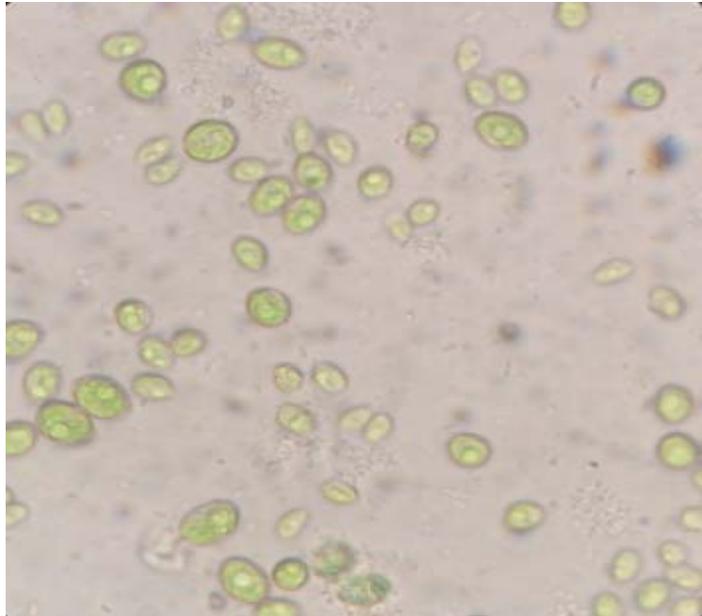


Figure 4.14 : Photographie de *Chlamydomonas* sp.

La figure 4.15 représente la variation de la densité optique en fonction du temps, traduisant l'évolution de la croissance temporelle des microalgues. Ici, nous remarquons que cette courbe traduit réellement la cinétique de croissance de la souche. Le maximum est atteint après 98 heures de culture, suite à cela, la concentration en biomasse est stable, ce qui correspond à la phase stationnaire.

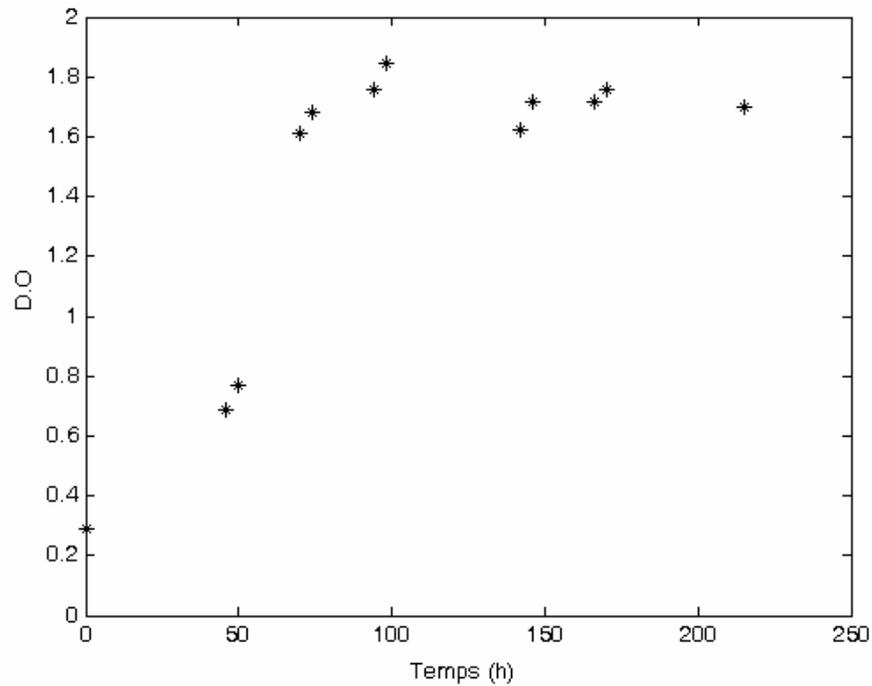


Figure 4.15 : Evolution de la densité optique au cours du temps

Nous avons observé au cours de la croissance, une augmentation du pH tout en restant dans une plage de 6,9 et 8,5 (Figure 4.16). Cette augmentation est normale car elle traduit la croissance des microorganismes. Cette hausse de pH est due à l'activité photosynthétique microalgale (consommation du CO_2). Etant donnée que les microalgues absorbent très rapidement le CO_2 , le pH du milieu se déplace vers les valeurs supérieures à 7,5 dans le cas où la demande des microalgues en CO_2 est plus élevée que son l'apport dans le milieu.

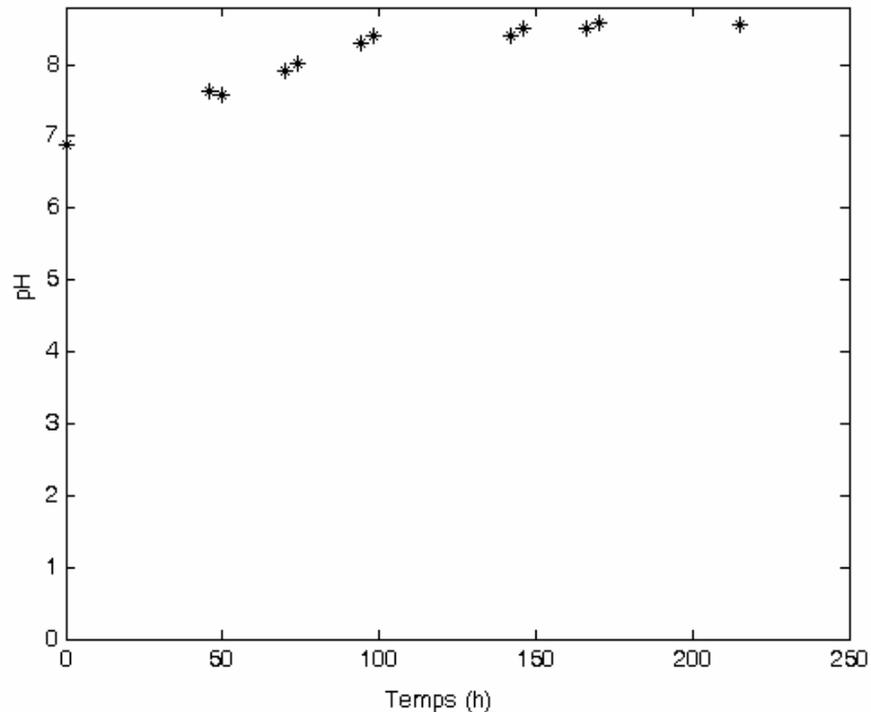


Figure 4.16 : Variation du pH en fonction du temps au cours de la croissance algale

En ce qui concerne la matière sèche, sa variation est illustrée sur la figure 4.17. Nous notons, une augmentation de la matière sèche au cours du temps, ce qui traduit la concentration cellulaire du milieu de culture. Pourtant, nous observons, une diminution de la matière sèche vers la fin de la croissance.

L'évolution de l'oxygène dissous en fonction du temps est globalement croissante durant la période d'éclairément ce qui traduit également l'activité photosynthétique et donc la croissance microalgale (figure 4.18). Les concentrations en oxygène dissous sont comprises entre 2,9 et 11,7. Concernant les variations de températures, celles-ci sont pratiquement constantes.

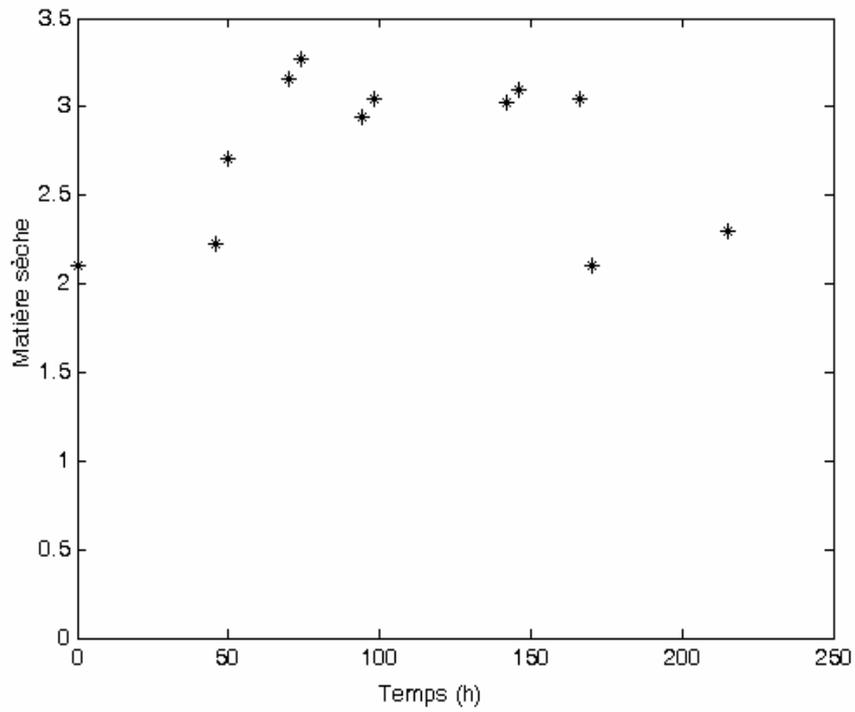


Figure 4.17 : Variation de la matière sèche en fonction du temps

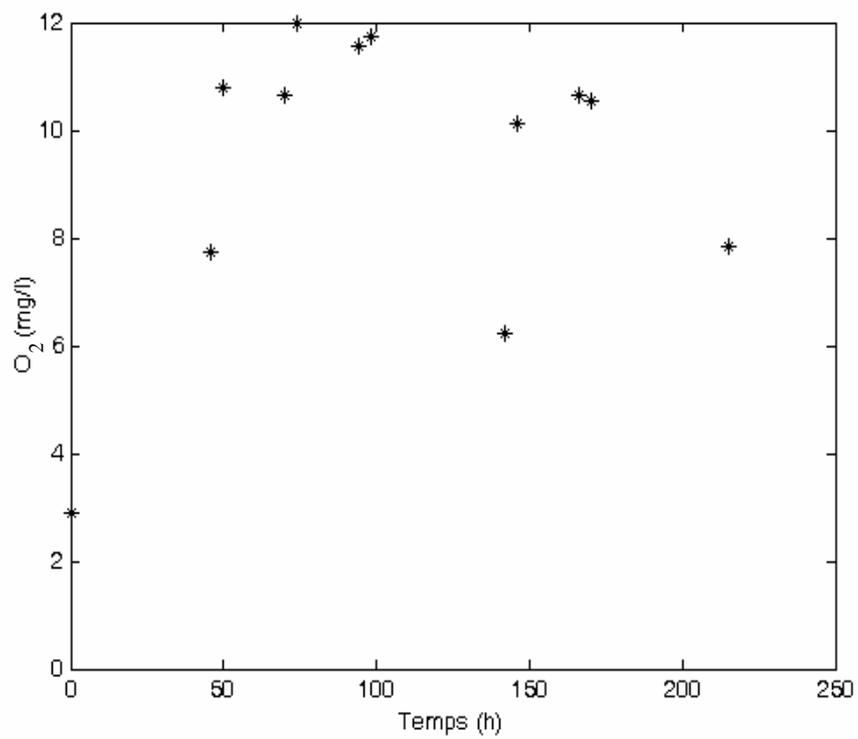


Figure 4.18 : Variation de l'oxygène dissous en fonction du temps

Les cultures conduites sous une intensité lumineuse de 6300 Lux (figure 4.19), ont montré que la souche ne poussait pas correctement, comparé aux cultures conduites sous une intensité lumineuse de 7800 lux. La phase de latence dure près de 46 heures, suivie d'une phase exponentielle jusqu'à 122 heures, ce qui correspond à une densité optique de 0,78. Concernant la variation de la matière sèche traduisant la concentration cellulaire, elle est illustrée sur la figure 4. 20, nous avons constaté des fluctuations

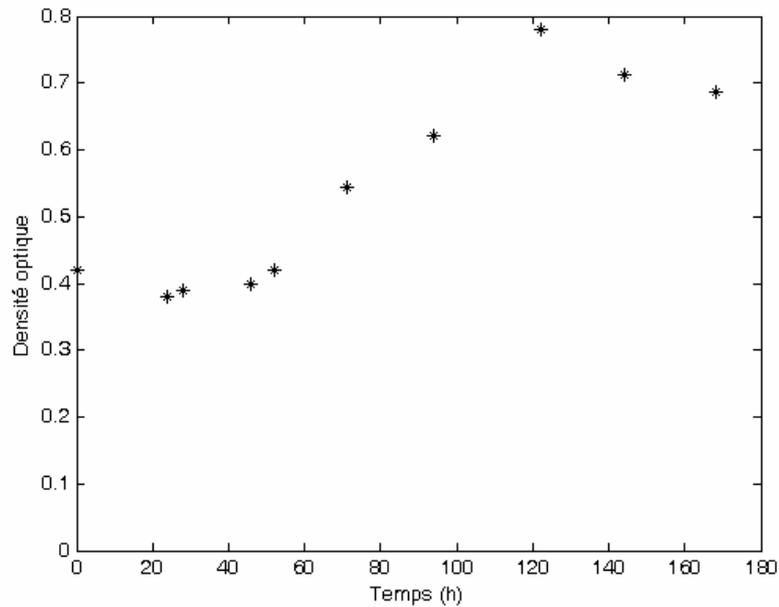


Figure 4.19 : Evolution de la densité optique en fonction du temps

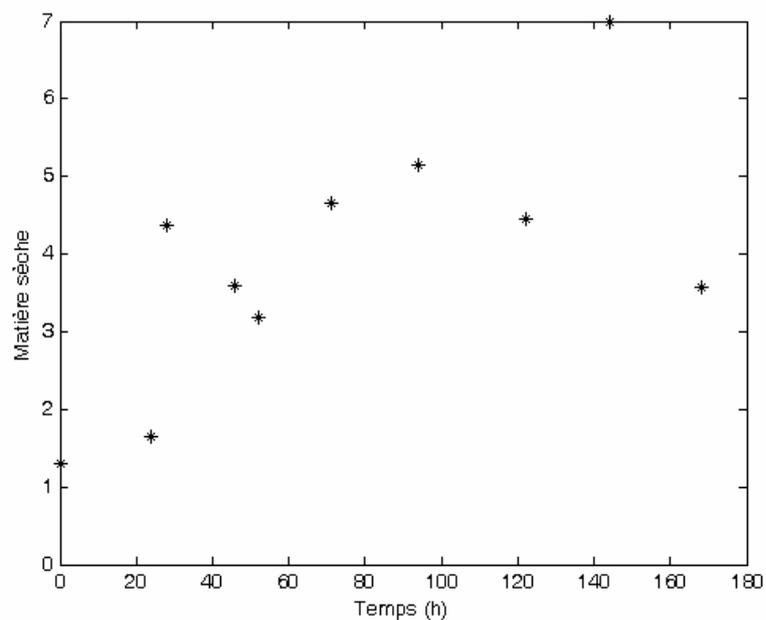


Figure 4.20 : Variation de la matière sèche en fonction du temps

4.2.2. Essai préliminaire de la production biologique de l'hydrogène

Des essais préliminaires de production de l'hydrogène par la souche *Chlamydomonas* sp., ont été entrepris dans la colonne à bulles comme photobioréacteur, dotée d'un système d'agitation mécanique pour maintenir les cellules algales en suspension. Pour cela un barbotage à l'azote est effectué afin de créer l'anoxie.

La figure 4. 21 montre la variation de l'oxygène dissous en fonction du temps.

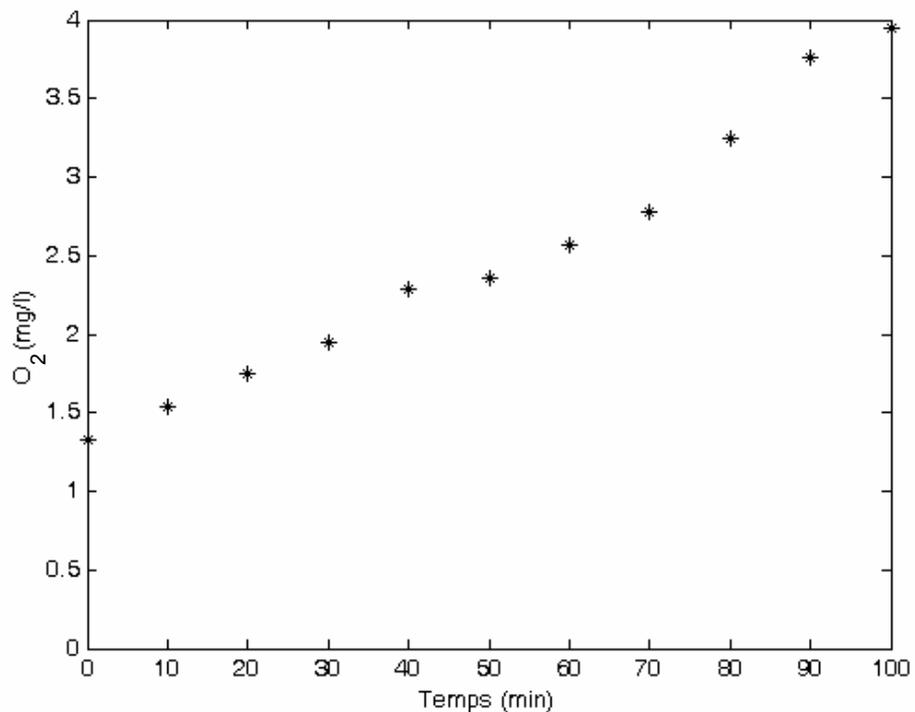


Figure 4. 21 : Evolution de l'oxygène dissous lors de l'essai de production de l'hydrogène

Comme illustré dans la figure, au démarrage de la culture, le taux d'oxygène dissous varie peu. Au-delà de 20 minutes, il augmente, car il y'a dégagement d' O_2 dû à la photosynthèse. Toutefois, après 20 minutes de croissance, de petites bulles apparaissent à travers le tube capillaire sortant du photobioréacteur (système de piégeage des gaz).

Ce dégagement gazeux peut être expliqué par l'installation des conditions d'anoxie dans le milieu et le commencement de la production d'hydrogène (transcription de la Fe-hydrogénase). Juste après, il y a augmentation de l'oxygène dissous dans le milieu ce qui inhibe toute production d'hydrogène. Aussi, la présence d'acétate augmente le taux de la respiration, donc dégagement de gaz carbonique, favorisant ainsi l'anoxie. Ces observations sont en accord à celles observées par Melis [100].

En effet, dans les conditions favorables de culture et de lumière, les cellules fabriquent de la matière organique ; après épuisement du milieu de culture, les cellules continuent la photolyse de la molécule d'eau en étant exposées à la lumière, produisent ainsi de l'hydrogène gazeux au lieu de fabriquer de la matière organique.

Deux voies simultanées semblent impliquées dans le processus de production d'hydrogène. L'une, dépendante du PSII, fournit, après photolyse de l'eau, des électrons à l'hydrogénase par le biais de la chaîne photosynthétique. La seconde voie est indépendante du PSII. Les électrons fournis à la chaîne photosynthétique seraient issus de la dégradation des réserves cellulaires.

En plaçant les cellules en anoxie, par bullage à l'azote après la période d'accumulation d'amidon, une production d'hydrogène est immédiatement observée. Cependant cette production reste transitoire, car le dégagement d'hydrogène est rapidement stoppé.

CONCLUSION

Notre travail avait pour objectif de caractériser l'hydrodynamique d'une colonne à bulles conçue dans le but de l'utiliser comme photobioréacteur pour la production de l'hydrogène à partir des microalgues isolées localement.

Dans une première partie, une étude hydrodynamique a été effectuée en déterminant différents paramètres à savoir : la rétention gazeuse, la variation de la taille des bulles et la distribution des temps de séjour.

Cette étude nous a permis de révéler l'influence du type de diffuseur de gaz sur la rétention gazeuse et la taille des bulles. Nous avons constaté que la rétention gazeuse est étroitement liée à la vitesse superficielle du gaz pour les deux diffuseurs frittés utilisés (40 μ m et 150 μ m). Aussi, le type de diffuseur influe sur la rétention gazeuse.

L'étude hydrodynamique a montré qu'il est possible de distinguer les régimes d'écoulement en colonne à bulles fermée à la phase liquide (mode batch) à partir de la rétention gazeuse. Le régime homogène est observé à de faibles vitesses de gaz pour les deux diffuseurs.

Les résultats obtenus montrent que la vitesse du gaz injecté influe sur la taille des bulles. Les colonnes à bulles équipées de diffuseurs poreux offrent un meilleur contact du système gaz liquide. Aussi, L'effet de la coalescence des bulles lors de leur ascension a été observé.

Concernant la distribution des temps de séjour, obtenue par traçage, nous avons remarqué qu'à de plus grands débits de gaz injecté, les fluctuations sont importantes dues à la sensibilité de la sonde de conductivité au contact des bulles

dans la colonne. A cet effet, nous avons procédé au filtrage des courbes en utilisant le MATLAB 6.5 afin de filtrer les données. Les temps de séjour moyens ont été calculés, variant entre 57,49s et 68,90s.

Nous avons constaté, également, qu'après modélisation, la courbe de DTS correspondait à un modèle de dispersion axiale qui semble représenter correctement le mélange de la phase liquide.

Dans une seconde partie, la colonne à bulles a été utilisée comme photobioréacteur pour la culture des microalgues. Des essais préliminaires de production de l'hydrogène ont été effectués.

La croissance et l'évolution massive de la biomasse microalgale montre que le réacteur utilisé est parfaitement adapté à la culture des microalgues. Nous avons, également, montré que l'anoxie a été atteinte en faisant un barbotage à l'azote de la culture

Pour élucider un certains nombre de phénomènes jusque là inexplicables ou en contradiction avec les données de la littérature, ce travail mérite d'être poursuivi et approfondi pour répondre à ces questionnements et plus particulièrement, dans la partie mise en œuvre des souches micro algales en vue de la production d'hydrogène.

Appendice A
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

A	: Aire de la section droite de la colonne	
Ar	: Nombre d'Archimède $A_r = \frac{D_c^3 \rho_L^2 g}{\mu_L^2}$	
a	: Aire interfaciale	(m ² m ⁻³)
C(t)	: Concentration du traceur à l'instant t	(mole.l ⁻¹)
C ₀	: Concentration du traceur à l'entrée	(mole.l ⁻¹)
d _i	: Diamètre de bulle	(m)
ds	: Diamètre de Sauter des bulles	(m)
D _Z	: Coefficient de dispersion axiale	(m ² .s ⁻¹)
D _c	: Diamètre interne de la colonne	(m)
D.O	: Densité optique	
DTS	: Distribution des temps de séjour	
E ₀	: Nombre d' Eötvös $E_0 = \frac{D_c^2 \rho_L g}{\sigma_L}$	
E(t)	: Fonction de distribution des temps de séjour	
Fr	: Nombre de Froude $F_r = \frac{U_G^2}{D_c g}$	
H	: Hauteur de dispersion après injection de gaz	(m)
H ₀	: Hauteur du liquide au repos	(m)
MS	: Concentration en matières sèches	(g.l ⁻¹)
N	: Nombre de réacteur dans un modèle de réacteurs en série	
Q	: Débit du gaz	(l.min ⁻¹)
T	: Temps	(s)

t_{sm}	: Temps de séjour moyen	(s)
U_G^n	: Vitesse superficielle du gaz	(m.s ⁻¹)
z	: Position axiale dans la colonne	(m)

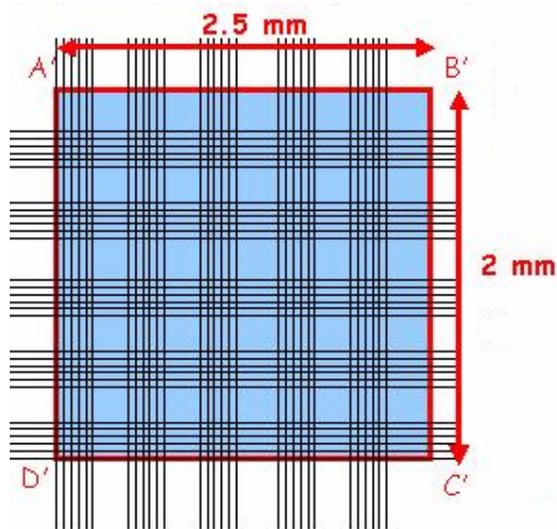
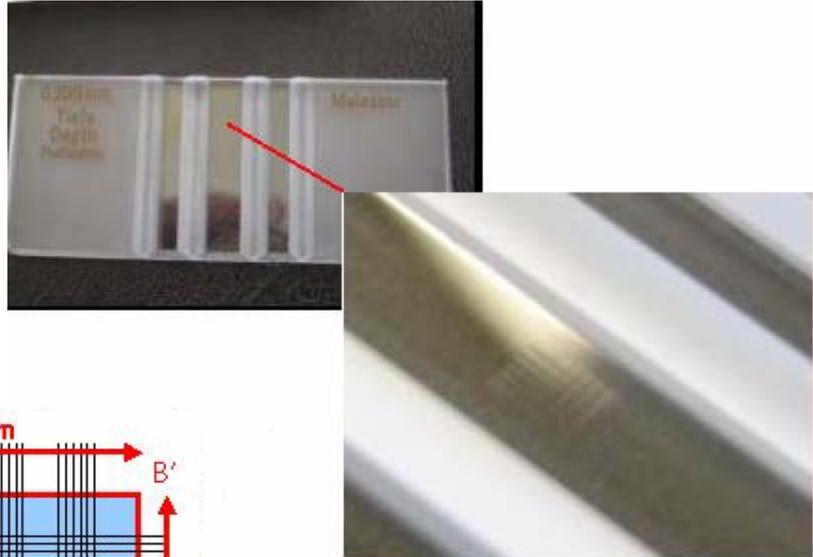
LETTRES GRECQUES

α	: Coefficient de l'équation (1.3)	
ε_G	: Rétention gazeuse	(m ³ /m ³)
ε_L	: Rétention liquide	(m ³ /m ³)
ε_S	: Rétention solide	(m ³ /m ³)
τ	: Temps de passage	(s)
β	: Hauteur occupée par le traceur.	

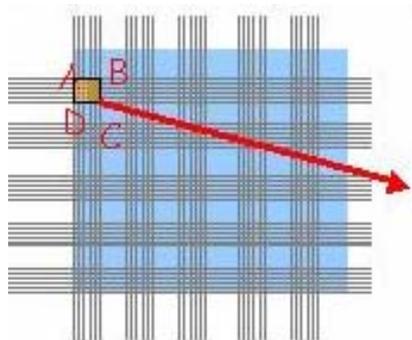
Appendice B

Comptage de cellules microalgales sur cellule de Malassez.

Le principe de la méthode consiste à effectuer un dénombrement au microscope optique, des cellules microalgales contenues dans les limites des carreaux de la cellule de Malassez, présentée sur la photographie ci-dessous. Le comptage est moyenné sur plusieurs mesures.



Le volume du grand rectangle est :
 $V = 2.5 * 2 * 0.20 \text{ mm}$
 $V = 1 \text{ mm}^3 = 1 \mu\text{L}$



N en nombre de cellules comptées par unité de volume

$$N = \frac{\text{Nombre total de cellules comptées}}{\text{Nombre de petits rectangles comptés} \times \text{Volume d'un petit rectangle}}$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Shah, Y.T., Kelkar, B.G., Godbole, S.P., Deckwer, W-D., "Design parameters estimates for bubble column reactors", *AIChE. Journal*, V. 28, (1982), 353-379.
2. Schluter, S., Steiff, A., Weinspach, P.M., "Modeling and simulation of bubble column reactors", *Chemical Engineering and Processing*, V. 31, (1992), 97-117.
3. Dudukovic, M.P., Larachi F., Mills P., "Multiphase reactors revisited", *Chemical Engineering Science*, V. 54, (1999), 1975-1995.
4. Degaleesan, S., Dudukovic, M., Pan, Y., "Experimental study of gas induced liquid-flow structures in bubble columns", *AIChE. Journal*, V. 47, n°19, (2001), 13 – 31.
5. Shaikh, A., Al-Dahhan, M., "Development of an Artificial Neural Network Correlation for Prediction of Overall Gas Holdup in Bubble Column Reactors", *Chemical Engineering and Processing*, V. 42, (2003), 599 - 610.
6. Arcuri, E.J., Slaff, G., Greasham, R., "Continuous production of thienamycin in immobilized cell systems", *Biotechnology and Bioengineering*, V. 28, n° 84, (1986), 2 – 9.
7. Federici, F., Petruccioli, M., Miller, M.W., "Enhancement and stabilization of the production of glucoamylase by immobilized cells of *Aureobasidium pullulans* in a fluidized bed reactor", *Applied Microbiology and Biotechnology.*, V. 33, (1990), 407 – 409.
8. Rodrigues, M.T.A., Vilaca, P.R., Garbuio, A., Takagai, M., "Glucose uptake rate as a tool to estimate hybridoma growth in a packed bed bioreactor", *Bioprocess Engineering*, V. 21, n°5, (1999), 43 – 56.
9. Deckwer, W.D., "Bubble Column Reactors", New York: Wiley, (1992).
10. Deckwer, W.D., Schumpe, A., "Improved tools for bubble column reactor design and scale-up", *Chemical Engineering Science*, V. 48, (1993), 889 – 911.
11. Dudukovic, M.P., "Opaque multiphase reactors: Experimentation, Modeling and Troubleshooting", *Oil & Gas Science and technology. Rev. IFP*. V. 55, n°2, (2000), 135 - 158.

12. Prakash, A., Margaritis, A., Li, H., "Hydrodynamics and local heat transfer measurements in a bubble column with suspension of yeast", *Biochemical Engineering Journal*, V. 9, n°1, (2001), 55 – 63.
13. Leon-Becerril, E., Cockx, A., Line, A., "Effect of bubble deformation on stability and mixing in bubble columns", *Chemical Engineering Science*, V. 57, n°16, (2002), 3283 - 3297.
14. Miron, A. S., Camacho F. G., Gomez A. C., Grima EM., Chisti M. Y., "Bubble-column and airlift photobioreactors for algal culture". *AIChE. Journal*, V. 46, n° 18, (2000), 72 – 87.
15. Sánchez Mirón, A., Gómez, AC., Camacho, FG., Grima EM, Chisti Y. Comparative evaluation of compact photobioreactors for large-scale monoculture of microalgae. *J Biotechnol*, V. 70, n°2, (1999), 49 – 70.
16. Camacho Rubio, F., Garcia Camacho, F., Fernandez Sevilla, J.M., Chisti, Y., Molina Grima, E., "A mechanistic model of photosynthesis in microalgae", *Biotechnology and Bioengineering*, V. 81, n°4, (2003), 459 – 473.
17. Sanchez Miron, A., Ceron Garcia, M.C., Garcia Camacho, F., Molina Grima, E., Chisti, Y., "Mixing in bubble column and Airlift reactors", *Trans IChemE, part A. Chemical Engineering Research and Design*, V. 82, n°A10, (2004), 1367 - 1374.
18. Saxena, S.C., Patel, D., Smith, D.N.; Ruether, J.A., "An assessment of experimental techniques for the measurement of bubble size in a bubble slurry reactor as applied to indirect coal liquefaction", *Chemical engineering communications*, V. 63, (1988), 87 – 127.
19. Soong, Y., Harke, F.W., Gamwo, I.K., Schehl, R.R., Zaroachak, M.F., "Hydrodynamic Study in a Slurry Bubble-Column Reactor", *Catalysis Today*, V. 35, (1997), 427 - 434.
20. Krishna, R., Wilkinson, PM., Van Dierendonck, LL., "A model for gas holdup in bubble columns incorporating the influence of gas density on flow regime transitions", *Chemical Engineering Science*, V. 46, n° 10, (1991), 2491-2496.
21. Reilley, IG., Scott, DS., De Bruijn, TJW., MacIntyre, D., "The role of gas phase momentum in determining gas holdup and hydrodynamic flow regimes in bubble column operations", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, V. 72, (1994), 3–12.
22. Chaumat, H., Billet-Duquenne, A.M., Augier, F., Mathieu, C., Delmas, H., "Mass transfer in bubble column for industrial condition-effects of organic medium, gas and liquid flow rates and column design", *Chemical Engineering Science*, V. 60, (2005) 5930 – 5936.

23. Deckwer, WD., Louisi, Y., Zaidi, A., Ralek, M., "Hydrodynamic properties of the Fisher–Tropsch slurry process", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, V. 19, (1980), 699 – 708.
24. Hyndman, C.L., Larachi, F., Guy, C., "Understanding Gas-Phase Hydrodynamics in Bubble Columns: A Convective Model Based on Kinetic Theory," *Chemical Engineering Science*, V. 52, (1997), 63 - 77.
25. Kantarci, N., Borak, F., Kutlu, O., Ulgen., "Bubble column reactors", *Process Biochemistry*, V. 40, (2005), 2263 – 2283.
26. Chen, R.C., Reese, J., Fan, L.S., "Flow Structure in a 3-D Bubble Column and Three-Phase Fluidized Bed", *AIChE. Journal*, V. 40, (1994), 1093 - 1104.
27. Hills, JH., "Radial non-uniformity of velocity and voidage in a bubble column", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, V. 20, n° 5, (1974), 40–45.
28. Fan, LS., "Gas–Liquid–Solid Fluidization Engineering", Boston: Butterworths; (1989).
29. Schumpe A, Grund G., "The gas disengagement technique for studying gas holdup structure in bubble columns", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, (1986), V. 64, n°89, 1 – 6.
30. Thorat, BN., Joshi, JB., "Regime transition in bubble columns: experimental and predictions", *Experimental Thermal Fluid Science*, V. 28, n°4, (2004), 23 – 30.
31. Oshinowo, T., Charles, M.E., "Vertical Two-Phase Flow. Part I. Flow Pattern Correlations", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, V. 52, (1974), 25 - 35.
32. Bouaifi, M., Hebrard, G., Bastoul, D., Roustan, M., "A comparative study of gas hold-up, bubble size, interfacial area and mass transfer coefficients in stirred gas-liquid reactors and bubble columns", *Chemical Engineering and Processing*, V. 40, (2001), 97 - 111.
33. Hebrard, G., Bastoul, D., Roustan, M., "Influence of gas sparger on hydrodynamic behaviour of bubble columns", *Transactions of the Institute of Chemical Engineers*, V. 74, (1996), 406 – 414.
34. Mouza, A.A., Dalakoglou, G.K., Paras, S.V., "Effect of liquid properties on the performance of bubble column reactors with fine pore spargers". *Chemical Engineering Science*, V. 60, (2005), 1465 - 1475.
35. Zahradnik, J.; Fialova, M.; Ruzicka, M.; Drahos, J.; Kastanek, F.; Thomas, N. H., "Duality of the gas-liquid flow regimes in bubble column reactors", *Chemical Engineering Science*, V. 52, (1997), 3811 - 3826.

36. Camarasa, E., Vial, C., Poncin, S., Wild, G., Midoux, N., Bouillard, J., "Influence of coalescence behaviour of the liquid and of gas sparging on hydrodynamics and bubble characteristics in a bubble column", *Chemical Engineering and Processing*, V. 38, (1999), 329 - 344.
37. Joshi, J.B., Vitankar, V.S., Kulkarni, A.A., Dhotre, M.T., Ekambara, K., Coherent flow structures in bubble column reactors. *Chemical Engineering Science*, V. 57, n°16, (2002), 3157 – 3183.
38. Luo X, Lee DJ, Lau R, Yang G, Fan L., "Maximum stable bubble size and gas holdup in high-pressure slurry bubble columns", *AIChE. Journal*, V. 45, (1999), 665 – 85.
39. Fan, L.S., Yang, G.Q., Lee, D.J., Tsuchiya, K., Luo, X. "Some Aspects of High-Pressure Phenomena of Bubbles in Liquid and Liquid-Solid Suspensions", *Chemical Engineering Science*, V. 54, (1999), 4681 - 4709.
40. Lin TJ, Wang SP., "Effects of macroscopic hydrodynamics on heat transfer in bubble columns", *Chemical Engineering Science*, V. 56, (2001), 1143 – 9.
41. Akita K, Yoshida F., "Gas hold-up and volumetric mass transfer coefficients in bubble columns", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, V. 12, (1973), 76 – 80.
42. Letzel, H., Shouten, M.J.C., Krishna, R., Van Den bleek, CM., "Gas holdup and mass transfer in bubble column reactors operated at elevated pressure", *Chemical Engineering Science*, V. 54, n° 22, (1999), 37 – 46.
43. Shnip, A.I., Kolhatkar, R.V., Swamy, D., Joshi, J.B., "Criteria for the transition from the homogeneous to the heterogeneous regime in twodimensional bubble column reactors", *International Journal of Multiphase Flow*, V. 18, (1992), 705 – 726.
44. Shah, Y.T., "Gas-Liquid-Solid Reactor Design", McGraw-Hill: New York, (1979).
45. Wu, Y., Ong, B.C., Al-Dahhan, M.H., "Prediction of Radial Gas Holdup Profiles in Bubble Column Reactors", *Chemical Engineering Science*, V.56, (2001), 1207 - 1210.
46. Miller D.N., "Gas Holdup and Pressure Drop in Bubble Column Reactors," *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, V. 19, (1980), 371 – 377.
47. Hikita, H., Asal, S., Tanigawa, K., Segawa, K., Kitao, M., "Gas holdup in bubble column", *Chemical Engineering Journal*, V. 20, (1980), 59 – 67.
48. Fan, LS., Matsuura, A., Chern, SS., "Hydrodynamic characteristics of a gas-liquid-solid fluidized bed containing a binary mixture of particles", *AIChE. Journal*, V. 31, (1985), 1801–1810.

49. Reilley, IG., Scott, DS., De Bruijn, T., Jain, A., Piskorz, J., « A correlation for gas holdup in turbulent coalescing bubble columns”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, V. 64, n° 7, (1986), 05 – 17.
50. Yamashita, F., Inoue, H., “Gas holdup in bubble columns”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, V. 8, (1975), 444–449.
51. Joshi, JB., Sharma, MM., “A Circulation cell model for bubble columns”, *Transaction of the Institute of Chemical Engineers*, V. 57, n° 2, (1979), 44 – 51.
52. Hammer, H., Schrog, H., Hektor, K., Schönau, K., Küsters, W., Soemarno, A., Sahabi, U., and Napp, W., “New Subfunctions in Hydrodynamics, Heat & Mass Transfer for Gas/Liquid and Gas/Liquid/Solid Chemical and Biochemical Reactors”, *Front. Chem. React. Eng.*, (1984), 464.
53. Idogawa, K., Ikeda, K., Fukuda, T., and Morooka, S., ‘Effect of Gas and Liquid Properties on the Behavior of Bubbles in a Bubble Column under High Pressure”, *Kagaku Kogaku Ronbushu*, V. 11, n°3, (1985), 432.
54. Idogawa K., Ikeda, K., Fukuda, T., Morooka, S. “Effect of Gas and Liquid Properties on the Behavior of Bubbles in a Column Under High Pressure,” *International Chemical Engineering*, V. 27, (1987), 93 – 99.
55. Behkish A., “Hydrodynamic and mass transfer parameters in large-scale slurry bubble column reactors”, Ph.D. University of Pittsburgh, School of engineering, (2004).
56. Bach, HF., Pilhofer, T., “Variation of gas hold-up in bubble columns with physical properties of liquids and operating parameters of columns”, *German Chemical Engineering*, V. 1, (1978), 270-275.
57. Pino, LZ., Solari, RB., Siuier, S., Estevez, LA., Yopez, MM., Saez, AE., “Effect of operating conditions on gas holdup in slurry bubble columns with a foaming liquid”, *Chemical Engineering Communication*, V. 117, n° 3, (1992), 67 – 82.
58. Ogbonna, JC., Mashima, H., Tanaka, H., “Scale up of fuel production from sugar beet juice using loofa sponge immobilized bioreactor”, *Bioresource Technology* , V. 76, (2001), 1 – 8.
59. Daly, JG., Patel, JG., Bukur, DB., “Measurement of gas holdups and sauter mean bubble diameters in bubble column reactors by dynamic gas disengagement method”, *Chemical Engineering Science*, V. 47, n°36, (1992), 47 – 54.
60. Lockett, MJ., Kirkpatrick, RD., “Ideal bubbly flow and actual flow in bubble columns”, *Transaction of the Institute of Chemical Engineers*, V. 53, n°2, (1975), 67 – 73.

61. Kara, S., Kelkar, B.G., Shah, Y.T., Carr, N.L., "Hydrodynamics and axial mixing in a three-phase bubble column", *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, V. 21, n°5, (1982), 84 – 94.
62. Koide, K., Takazawa, A., Komura, M., Matsunga, H., "Gas holdup and volumetric liquid phase mass transfer coefficient in solid-suspended bubble column", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, V. 17, n°4, (1984), 59 – 66.
63. Jin, H., Yang, S., He, G., Guo, Z., Tong, Z., "An experimental study in large-scale p-xylene oxidation reactors using the γ -ray attenuation approach", *Chemical Engineering Science*, V. 60, (2005), 5955 - 5961.
64. Oyevaar, M.H., Bos, R., Westerterp, K.R., "Interfacial Areas and Gas Hold-Ups in Gas-Liquid Contactors at Elevated Pressures from 0.1 to 8.0 MPa", *Chemical Engineering Science*, V. 46, (1991), 1217-1231.
65. Smith, J.S., Burns, L.F., Valsaraj, K.T., Thibodeaux, L.J., "Bubble Column Reactors for Wastewater Treatment. 2. The Effect of Sparger Design on Sublation Column Hydrodynamic in the Homogeneous Flow Regime", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, V. 35, (1996), 1700 - 1710.
66. Tsuchiya, K., Haryono, M. H., Tomida, T., "Performance of a Hollow-Fiber Spiral Disk for Effective Gas Dispersion Toward High Mass Transfer Rate", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, V. 35, (1996), 613 - 620.
67. Elgozali, A., Linek, V., Fialova, M., Wein, O., Zahradnik, J. "Influence of Viscosity and Surface Tension on Performance of Gas-Liquid Contactors with Ejector Type Gas Distributor," *Chemical Engineering Science*, V. 57, (2002), 2987 - 2994.
68. Schügerl, K., Oels, U., Lücke, J., "Bubble columns bioreactors", *Advanced Centre for Biochemical Engineering*, V. 7, (1977), 1 - 84.
69. Pohorecki, R., Moniuk, W., Zdrojkowski, A., "Hydrodynamics of a Bubble Column Under Elevated Pressure", *Chemical Engineering Science*, V. 54, (1999), 5187 - 5193.
70. Kaji, M., Sawai, T., Mori, K., Iguchi, M., "Behaviours of bubble formation from a bottom porous nozzle bath", *Proceedings of the Fifth ExHFT*, Thessaloniki, Greece, (2001), 1503 – 1508.
71. Polli, M. Di., Stanislao, M., Bagatin, R., Abubakr, E., Masi, M., "Bubble size distribution in the sparger region of bubble columns", *Chemical Engineering Science*, V. 57, (2002), 197 - 205.
72. Koide, K., Morooka, S., Ueyama, K., Matsuura, A., Yamashita, F., Iwamoto, S., Kato, Y., Inoue, H., Shigeta, M., Suzuki, S., Akehata, T., "Behavior of

- Bubbles in Large Scale Bubble Column”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, V. 12, (1979), 98 - 104.
73. Dabaliz, A., “Etude d’un réacteur contacteur (gaz-liquide) à jet vertical immergé en vu de son application dans le traitement des eaux usées”, Thèse Sci. : Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon, (2002), 191p.
 74. Bouaifi, M., “Etude de l’hydrodynamique et du transfert de matière gaz-liquide dans des réacteurs multi-étagés agités mécaniquement par des mobiles axiaux et radiaux”, Thèse Sci. : Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, (1997), 213p.
 75. Lage, P.L.C., Esposito, R.O., “Experimental determination of bubble size distributions in bubble columns: prediction of mean bubble diameter and gas holdup”, *Powder Technology*, V. 101, (1999), 142 – 150.
 76. Bouaifi, M., Roustan, M., “Bubble size and mass transfer coefficients in dual-impeller agitated reactors”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, V. 76, (1998), 390 - 397
 77. Hebrard, G., Bastoul, D., Roustan, M., “Influence of gas sparger on the hydrodynamic behaviour of bubble columns”, *Chemical Engineering Research and Design*, V. 74, n°A3, (1996), 406 – 414.
 78. Moustiri, S., “Hydrodynamique des colonnes à bulles fonctionnant à co-courant de gaz et de liquide : Effet hydrodynamique produit par la présence d’un garnissage spécifique”, Thèse N°601, INSA Toulouse, (2000).
 79. Loubiere, K., “Croissance et détachement de bulles générées par des orifices rigides et flexibles dans des phases liquides Newtoniennes : Etude expérimentale et modélisation”, Thèse N°663, INSA Toulouse, (2002).
 80. Villermaux, J., “Génie de la réaction chimique ; conception et fonctionnement des réacteurs”, Tec & Doc - Lavoisier. (1993).
 81. Levenspiel, O., “Chemical Reaction Engineering”, John Wiley & Sons, New Yor, (1972).
 82. Constantin, H., “La biodénitrification d'un effluent industriel fortement chargé”, Thèse ENSAIA-INPL, Nancy, (1995).
 83. Walter, J. F., Blanch, H. W., “Liquid circulation patterns and effect on gas hold-up and mixing in bubble columns,” *Chemical Engineering Communication*, V. 19, (1983), 243 - 262.
 84. Riquarts, H. P., “A physical model for axial mixing of the liquid phase for heterogeneous flow regime in bubble columns”, *German Chemical Engineering*, V. 4, (1981), 18 - 23.

85. Ohki, Y., Inoue, H., "Longitudinal mixing of the liquid phase in bubble columns", *Chemical Engineering Science*, V. 25, (1970), 1 – 16.
86. His, S., "L'Hydrogène, vecteur énergétique du futur ? ". IFP., (2003)
87. Dufoix, M., Mastrangelo, J. F., Valmage, F., "Quelle place pour l'hydrogène dans les systèmes énergétiques? " (2004)
88. Spinner, B., Fabre, E., « Une politique de recherche et développement pour des énergies durables » (2003)
89. Association française de l'hydrogène, *Mémento de l'hydrogène*, (2006).
90. Tadashi, M., Tomoyuki, H., Akiyo, Y., Mitsufumi, M., "Microaerobic Hydrogen Production by Photosynthetic Bacteria in a Double-Phase Photobioreactor", *Biotechnology and Bioengineering*, V. 68, n° 6, (June, 2000).
91. Goldberg, I., Nadler, V., Hochman, A., "Mechanism of nitrogenase switch-off by oxygen", *Journal of Bacteriology*, V. 169, (1987), 874 - 879.
92. Koku, H., Eroğlu, İ., Gündüz, U., Yücel, M., Türker, L., "Kinetics of biohydrogen production by the photosynthetic bacterium *Rhodobacter spheroides* O.U. 001", *International Journal of Hydrogen Energy*, V. 28, (2003), 381 - 388.
93. Kapdan, I.K., Kargi, F., "Bio-hydrogen production from waste materials", *Enzyme and Microbial Technology*, V. 38, n°5, (2006), 569 – 582.
94. Linkerhäner, K., Oelze, J., "Nitrogenase activity and regeneration of the cellular ATP pool in *Azotobacter vinelandii* adapted to different oxygen concentrations", *Journal of Bacteriology*, V. 179, (1997), 1362 - 1367.
95. Miyake, J., Miyake, M., Asada, Yasuo., "Biotechnological hydrogen production: research for efficient light conversion", *Journal of Biotechnology*, V. 70, (1999), 89 - 101.
96. Borodin, V.B., Tsygankov, A.A., Rao, K. K., Hall; D. O., "Hydrogen production by *Anabaena variabilis* PK84 under simulated outdoor conditions", *Biotechnology and Bioengineering*, V. 69, n° 5, (September 2000).
97. Hansel, A., Lindblad, P., "Towards optimization of cyanobacteria as biotechnologically relevant producers of molecular hydrogen, a clean and renewable energy source", *Applied Microbiology and Biotechnology*, V. 50, (1998), 153 - 160.
98. Debajyoti, D., Debojyoti, D., Surabhi, C., Sanjoy, K. B., "Hydrogen production by Cyanobacteria", *Microbial Cell Factories*, (2005), 4:36
99. Gaffron, H., Rubin, J., "Fermentative and photochemical production of hydrogen in algae", *J Gen Physiol*, V. 26, (1942), 219 – 240.

100. Melis, A., Zhang, L., Forestier, M., Ghirardi, M.L., Seibert, M., "Sustained photobiological hydrogen gas production upon reversible inactivation of oxygen evolution in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*". *Plant Physiol*; V. 117, n°1, (2000), 29 – 39.
101. Ghirardi, M.L., King, P.W., Posewitz, M.C., Maness, P.C., Fedorov, A., Kim, K., "Approaches to developing biological H₂- producing organisms and processes", *Biochem Soc Trans*, V. 33, n° 7, (2005), 0 – 2.
102. Greenbaum, E., "Energetic efficiency of hydrogen photoevolution by algal water splitting", *Biophys J*, V. 54, n°36, (1988), 5 – 8.
103. Markov, S.A., Eivazova, E.R., Greenwood, J., "Photostimulation of H₂ production in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* upon photoinhibition of its O₂-evolving system", *International Journal of Hydrogen Energy*, V. 31, (2006), 1314 – 1317.
104. Levin, D.B., Pitt, L., Love, M., "Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application", *International Journal of Hydrogen Energy*, V. 29, n° 1, (2004), 73 – 85.
105. Tanisho, S., Kuromoto, M., Kadokura, N., "Effect of CO₂ removal on hydrogen production by fermentation", *International Journal of Hydrogen Energy*, V. 23, n° 5, (1998), 59 – 63.
106. Kataoka, N., Miya, A., Kiriya, K., "Studies on hydrogen production by continuous culture system of hydrogen producing anaerobic bacteria", *Water Science Technology*, V. 36, n° 4, (1997), 1 – 7.
107. Mizuno, O., Dinsdale, R., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Noike, T., "Enhancement of hydrogen production from glucose by nitrogen gas sparging", *Bioresource Technology*, V. 73, (2000), 59 – 65.
108. Lay, J.J., "Modelling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen", *Biotechnology and Bioengineering*, V. 68, n° 3, (2000), 69 – 78.
109. Lin, C.Y., Chang, R.C., "Hydrogen production during anaerobic acidogenic conversion of glucose", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, V. 74, n° 6, (1999), 496 – 500.
110. Kumar, N., Das, D., "Enhancement of hydrogen production by *Enterobacter cloacae* IIT- BT 08", *Process Biochemistry*, V. 35, (2000), 89–93.
111. Kosourov, S., Tsygankov, A., Ghirardi, M. S., "Sustained hydrogen photoproduction by *Chlamydomonas reinhardtii* : Effects of culture parameters", *Biotechnology and Bioengineering*, V. 78, (2002), 731-740.

112. Fouchard, S., Hemschemeier, A., Caruana, A., Pruvost, J., Legrand, J., Happe, T., Peltier, G., Cournac, L., "Autotrophic and Mixotrophic Hydrogen Photoproduction in Sulfur-Deprived *Chlamydomonas* Cells", *Applied and Environmental Microbiology*, (2005), 6199–6205.
113. Thomas, D., Bernis, A., "Incidence de l'aptitude à la coalescence du fluide sur l'hydrodynamique du lit fluidisé triphasique inverse fonctionnant à contre-courant", *Récents Progrès en Génie des Procédés*, V. 3, (1989), 161-166.
114. Michaud, M.S., "Etude hydrodynamique et biologique d'un procédé de méthanisation a biofilm : le réacteur a lit turbulé inverse", Thèse, Génie des procédés, I.N.S.A. France, (2001).
115. Fukuma, M., Muroyama, K., Yasunishi, A. "Properties of Bubble Swarm in a Slurry Bubble Column", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, V. 20, (1987), 28-33.
116. Saxena, S. C., Rao, N. S., Patel, B. B., "Heat transfer and hydrodynamic investigations in two- and three-phase systems in a baffled bubble column", *Proc. 9th International Heat Transfer Conference*, (1990), 407-412.
117. Li, H., Prakash, A., "Influence of slurry concentrations on bubble population and their rise velocities in three-phase slurry bubble column", *Powder Technology*, V. 113, (2000), 158 – 167.
118. Parthasarathy, R., Ahmed, N., "Size distribution of bubbles generated by fine pore spargers", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, V. 29, (1996), 1030–1034.
119. Puneet, G., Muthanna, H. Al-Dahhan, Milorad P. Dudukovic´ a, Patrick L. Mills, " novel signal filtering methodology for obtaining liquid phase tracer responses from conductivity probes", *Flow Measurement and Instrumentation*, V. 11, (2000), 123–131