

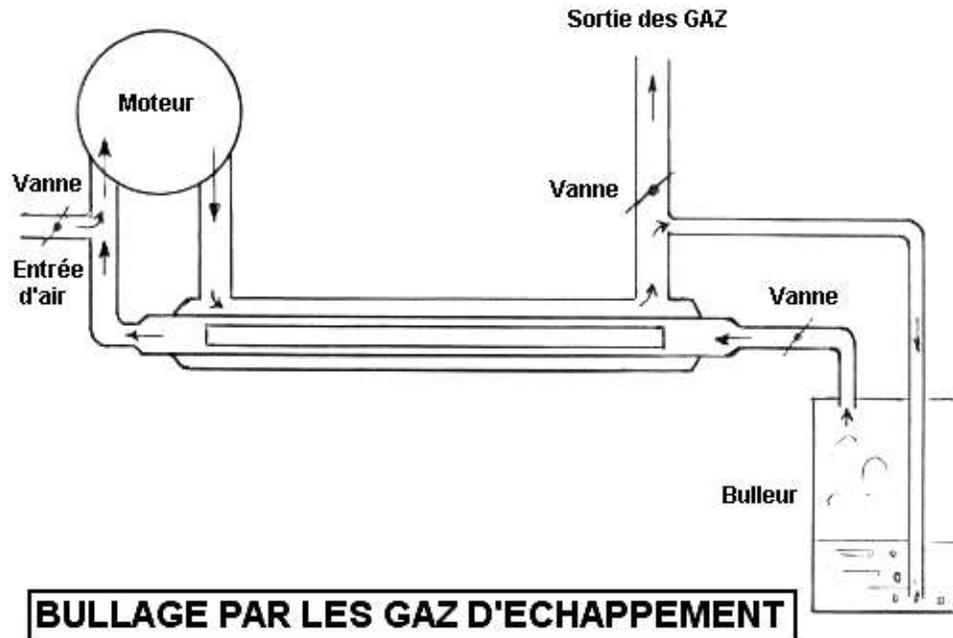
Etude thermochimique du réacteur Pantone

Introduction :

Cette étude théorique du réacteur Pantone a été réalisée dans le cadre de notre TIPE en 1^{ère} année de prépa maths au Lycée Saint-Louis. Plusieurs approximations y sont faites et aucun montage n'a pu être construit faute de temps. Malgré cela, en se basant sur les expériences menées par Christophe Martz, nous avons pu mener une analyse, indicative du moins, du fonctionnement thermochimique du réacteur Pantone.

Nous étudierons ici, l'effet qu'aurait un craquage, si craquage il y a, du carburant (eau et octane ici) dans le réacteur Pantone. Les valeurs que l'on obtient ne constituent qu'un ordre de grandeur de la réalité. Quelques connaissances sont nécessaires en thermochimie si l'on veut redémontrer les calculs et les formules.

I – Principe du réacteur Pantone



1. Parcours du carburant

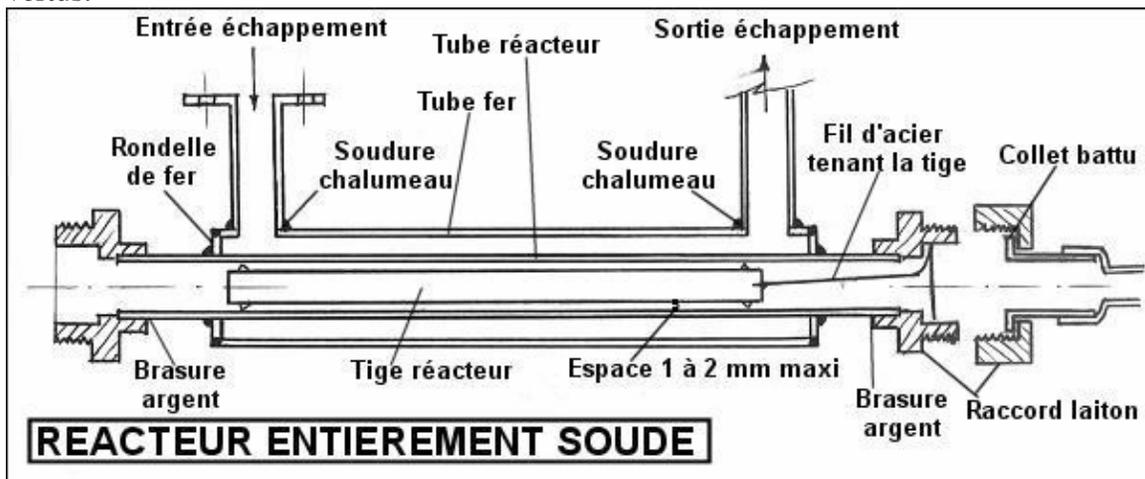
De l'eau et du carburant (essence par exemple) sont mélangés dans un bulleur. Le liquide obtenu est volatilisé et se dirige ensuite vers le réacteur où il est chauffé par les gaz d'échappement. Ce réacteur permet de cracker les molécules d'hydrocarbure et d'eau contenues dans ce mélange afin d'obtenir un mélange censé être plus performant, et notamment des hydrocarbures plus légers ainsi que du dihydrogène. Ce nouveau mélange

passé ensuite dans le moteur où la thermodynamique entre en jeu ($r = \frac{T_f}{T_c}$).

Les gaz d'échappement passent autour du réacteur où un transfert thermique les refroidit. Enfin, une partie des gaz d'échappement est utilisée dans le bulleur, l'autre est expulsée dans l'atmosphère.

2. Effets du réacteur

Le réacteur Pantone est un montage que l'on associe à un moteur thermique quatre temps entre le réservoir et l'admission du moteur. Il est monté en parallèle du carburateur, utilisé lors de la phase de démarrage uniquement (réacteur à froid). Le remplacement, une fois le démarrage terminé, du carburateur n'influe en rien sur le débit massique des gaz d'admission ($1,25 \text{ g.s}^{-1}$ dans la suite) mais ce débit n'est plus constitué uniquement de carburants mais aussi du comburant, le dioxygène. Ce montage, breveté par M. Pantone en tant que procédé permettant de chauffer des gaz d'admission, est censé avoir plusieurs vertus.



Le reformage des molécules doit avoir lieu dans le tube réacteur où une partie des pertes portées par les gaz d'échappements est fournie aux gaz d'admission. M. Pantone soutient qu'un plasma est formé dans ce réacteur, généré à l'aide de la faible magnétisation (jamais mesurée en pratique) de la tige réacteur. Pour la suite de l'étude, nous excluons une telle possibilité et nous nous contentons simplement de l'étude thermo-chimique du reformage dans des conditions simples.

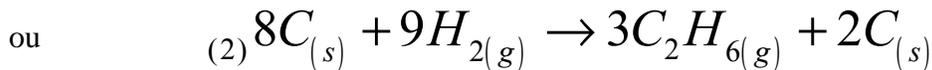
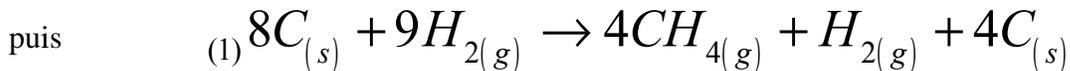
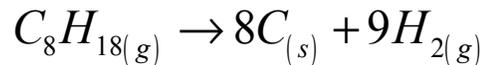
II – Etude de la thermochimie de telles réactions

L'étude du reformage des hydrocarbures fait l'objet principal des raffineries modernes. De ce fait des valeurs précises et récentes sont difficiles à obtenir sans rentrer dans le secret industriel ou même défense. Nous nous intéresserons principalement au reformage de l'octane, très présent dans l'essence, à partir duquel on obtient principalement du méthane ou de l'éthane.

Nous allons étudier de façon simplifiée l'enthalpie de reformage de l'octane à différentes températures, ainsi les formules données ne sont qu'indicatives et nous donnerons un ordre de grandeur des valeurs réelles.

1. Etude du reformage de l'octane

La réaction de reformage de l'octane dans le vide donne :



$$\left(4 \times \Delta_c H^\circ (CH_4) + 4 \times \Delta_f H^\circ (CO_2) + \Delta_f H^\circ_{330K} (H_2O) \right) \approx 5480,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On considère dans la suite que le cas (1) est très majoritaire, puisqu'il est, énergétiquement, le plus favorable (5480,2 kJ.mol⁻¹ contre 5466,1 kJ.mol⁻¹ lors de la combustion des produits). De plus, on sait expérimentalement que la température de sortie des gaz du réacteur est de 100°C, ce qui est bien inférieur aux 700°C nécessaires pour avoir auto inflammation du carbone. (On considère que la température maximale est de 100°C) On suppose donc que le carbone ne réagit pas et reste en suspension.

On sait que l'enthalpie standard de formation des corps purs simples dans leur état de référence est nulle par convention, ainsi, on a, à 298 K :

$$\Delta_r H^\circ = 4 \times \Delta_f H^\circ (CH_{4(g)}) - \Delta_f H^\circ (C_8H_{18(g)})$$

De plus :

$$\Delta_f H^\circ (C_8H_{18(g)})_{298K} \approx -208,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On obtient : $\Delta_r H^\circ = -90,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$

La réaction est donc exothermique. On sait pourtant qu'elle n'est pas spontanée,

d'une part par l'expérience, et d'autre à la vue de la réaction décrite qui nécessite d'abord de décomposer l'octane en corps purs simples. On remarque qu'à chaque fois que l'on reforme une mole d'octane, on récupère 90,8 kJ qui peuvent reformer 436 mmol d'octane supplémentaires et ainsi de suite. On voit donc que la quantité d'octane qui est reformée

définit une suite géométrique décroissante de raison $\frac{\Delta_r H^o}{\Delta_f H^o(C_8H_{18})}$, définie par :

$$\begin{cases} u_0 = \frac{E_i}{\Delta_f H^o(C_8H_{18})} \\ u_{n+1} = \frac{\Delta_r H^o}{\Delta_f H^o(C_8H_{18})} u_n \text{ pour tout } n \neq 0 \end{cases}$$

où on a noté E_i l'énergie initiale

On détermine que la limite de la série $\sum_{k=0}^n u_n$ est environ $1,77 \times \frac{E_i}{\Delta_f H^o(C_8H_{18})}$

Au final, on a : $\Delta_r H^o = 117,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Il faut donc fournir 1,04 kJ pour cracker un gramme d'octane à 298 K. On suppose par la suite que ces valeurs restent valables à 330 K.

2. Calcul approché de la puissance fournie au réacteur

Déterminons l'énergie fournie au réacteur par les gaz d'échappements pendant $\Delta t = 1 \text{ s}$. Pour cette étude on suppose que l'on utilise un moteur de Citroën 2 CV 6 Spécial de cylindrée 602 cm^3 , soit 29 CV à 5750 tr.min^{-1} , c'est-à-dire 21,315 kW (1 CV = 735 W). La compression d'un tel moteur est de 8,5 selon le constructeur, on en déduit que le rendement théorique du moteur est de 57,5% ($r = 1 - a^{1-\gamma}$ avec $\gamma = 1,4$ et $a = 8,5$), on estime que le rendement réel approche au mieux les 30% (très optimiste), la puissance fournie par le carburant est donc de l'ordre des 60 kW, cela correspond à 1,25 g environ d'octane par seconde.

La température d'entrée du réacteur des gaz d'échappement est de 600 degrés Celsius (873 K), et celle de sortie est de 300 degrés Celsius (573 K). On suppose la pression constante dans tout le parcours des gaz d'échappement. On assimile les gaz d'échappement à l'air ambiant ($M = 29 \text{ g.mol}^{-1}$) que l'on considère être un gaz parfait de capacité calorifique isobare $c_p = \frac{7}{2} R$, c'est-à-dire $c_p \approx 1 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

Le tuyau d'échappement a un diamètre de 4 cm environ et la distance d'échange

est de 20 cm. On dispose donc à tout moment de 1000 cm^3 d'air, soit 1.10^{-3} m^3 . En supposant la température uniforme dans cette portion du tuyau d'échappement ($T=700 \text{ K}$), on obtient $n = 1,718.10^{-2} \text{ mol}$, c'est-à-dire 0,5 g d'air. Or, on a affaire à un écoulement stationnaire avec un débit constant de l'ordre de 10 L.s^{-1} , c'est-à-dire $n = 0,1718 \text{ mol.s}^{-1}$, soit 5 g.s^{-1} .

D'après le 1^{er} principe de la thermodynamique appliqué au 5 g d'air dans le réacteur pendant Δt :

$$U = W + Q$$

$$W = 0$$

$$Q = m \left(c_{p570K} T_{570K} - c_{p870K} T_{870K} \right)$$

$$U = -1,5 \text{ kJ}$$

$$\text{On notera } E_i = -U$$

On en déduit donc qu'une puissance de l'ordre de 1,5 kW sont fournis au gaz d'admission dans le cas d'un échange adiabatique.

Cette quantité permet donc de cracker 1,45 g d'octane (12,7 mmol). On obtient donc, en supposant la réaction (1) prédominante, 91,44 mg de méthane (50,8 mmol), 61 mg de carbone (50,8 mmol) et 25,4 mg de dihydrogène (12,7 mmol).

On obtiendra de leur combustion : $45,23 \text{ kJ} + 20 \text{ kJ} + 4,38 \text{ kJ} = 68,61 \text{ kJ}$ (On aurait eu 69,6 kJ avec 1,45 g d'octane)

Or pour ce calcul, on a implicitement supposé qu'on disposait bien de cette quantité de carburant. Sachant que la consommation sur route ($v = 100 \text{ km.h}^{-1}$) d'une telle voiture est de 6 L au cent kilomètres et que l'octane a une masse volumique de 720 kg.m^{-3} , on peut dire qu'en ce régime de fonctionnement (proche des 5000 tr/min), la consommation est de $1,2 \text{ g.s}^{-1}$ d'octane. Ainsi, on ne dispose que de 1,2 g et non de 1,45 g, ainsi une autre part de la chaleur des gaz d'échappements est utilisée pour autre chose.

$$d = \frac{c\rho}{\Delta t'}$$

avec

$$\left\{ \begin{array}{l} c : \text{consommation} \\ d : \text{débit massique} \\ \rho : \text{masse volumique} \\ \Delta t' : 1 \text{ h (pour } v = 100 \text{ km h}^{-1}) \end{array} \right.$$

Etudions la possibilité d'un reformage de l'eau.

3. Le reformage de l'eau

Réaction de formation de l'eau :

$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow H_2O_{(l)}$$

$$\Delta_f H^\circ (H_2O_{(g)})_{298K} = -345 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\left(\begin{array}{l} \Delta_f H^\circ (H_2O_{(l)}) = -285 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ L_v (H_2O) = 40,6 \text{ kJ.mol}^{-1} \\ c_p (H_2O_{(l)}) = 4,18 \text{ kJ.kg}^{-1}.K^{-1} \end{array} \right)$$

Il faut donc 19,17 kJ pour reformer 1 g de vapeur d'eau à 298K.

On admet que $\Delta_f H^\circ_T (H_2O_{(g)})$ n'a pas changé entre 298 K et 330 K.

A 330 K, il faut donc fournir 345 kJ pour cracker une mole d'eau gazeuse. Cela signifie qu'au mieux, avec les 1,5 kJ disponibles, on peut reformer environ 78 mg d'eau (exactement 4,35 mmol) en supposant la réaction adiabatique. On obtiendrait alors 8,7 mg (4,35 mmol) de dihydrogène et 69,5 mg (2,17 mmol) de dioxygène. Leur combustion fournirait alors 1,5 kJ environ. On aurait alors récupéré toutes les pertes par les gaz d'échappement, limitant ainsi l'irréversibilité du cycle. Ainsi, le reformage de l'eau demande beaucoup plus d'énergie que celui de l'octane, mais reste possible et peut avoir des effets non négligeables.

4. Craquage dans le réacteur

On suppose dans la suite que les hydrocarbures sont reformés avant l'eau. De plus, on suppose que les gaz d'admission contiennent une quantité stoechiométrique d'octane et de dioxygène. En notant x la proportion d'eau (la simplicité du montage ne nous permet de régler sa valeur qu'à 0,1 près) et d le débit massique des gaz d'admission passant par le réacteur, on a :

$$\bullet \quad n(C_8H_{18}) = \frac{d(1-x)}{M_{C_8H_{18}} + \frac{25}{2}M_{H_2O}} \quad \left(\begin{array}{l} 114y + \frac{25}{2} \times 32y = d(1-x) \\ \text{où } y = n(C_8H_{18}) \end{array} \right)$$

$$\bullet \quad n(H_2O) = \frac{xd}{M_{H_2O}}$$

$$\bullet \quad n(CH_4) = 4 \times n(C_8H_{18})$$

- $n(H_2)_{(1)} = n(C_8H_{18})$
- $n(C) = 4 \times n(C_8H_{18})$
- $E_{intermédiaire} = E_i - \Delta_r H^o_{330K} \times n(C_8H_{18})$
- $n_{reformable}(H_2O) = \frac{E_{intermédiaire}}{-\Delta_f H^o(H_2O)_{330K}} \text{ mol}$
- $n(H_2)_{(2)} = \begin{cases} n_{reformable}(H_2O) \text{ mol si } n_{reformable}(H_2O) \leq n(H_2O) \\ n(H_2O) \text{ sinon} \end{cases}$
- $n(H_2O) = n_{reformable}(H_2O) \Leftrightarrow x \approx 0$
- $n(H_2) = n(H_2)_{(1)} + n(H_2)_{(2)} \text{ mol}$
- $E_{combustion} = - \left(\begin{array}{l} n(CH_4) \times \Delta_c H^o(CH_4) + n(C) \times \Delta_f H^o(CO_2) \\ + n(H_2) \times \Delta_f H^o_{330K}(H_2O) \end{array} \right)$

Ainsi :

$$E_{combustion} = - \left(\begin{array}{l} \frac{d}{M_{C_8H_{18}} + \frac{25}{2} M_{H_2O}} (1-x) \times \\ \left(4 \times \Delta_c H^o(CH_4) + 4 \times \Delta_f H^o(CO_2) + \Delta_f H^o_{330K}(H_2O) \right) \\ - n(H_2)_{(2)} \times \Delta_f H^o_{330K}(H_2O) \end{array} \right)$$

Donc :

$$E_{combustion} = \begin{cases} \left(\frac{d}{514} (1-x) \times (5362,5 \text{ kJ.mol}^{-1}) + 1,5 \text{ kJ.mol}^{-1} \right) \text{ si } x > 0 \\ \frac{d}{514} \times (5480,2 \text{ kJ.mol}^{-1}) \text{ si } x = 0 \end{cases}$$

On admet que le débit massique d de carburant est de $1,25 \text{ g.s}^{-1}$. Pour exemple on choisit $x = 0,5$ et on suppose que l'autre moitié du mélange est constitué d'octane et de

dioxygène présent en quantité stoechiométriques. On dispose donc pendant Δt de 625 mg (34,4 mmol) d'eau, de 139 mg (1,22 mmol) d'octane et de 486 mg (15,2 mmol) de dioxygène.

On obtient donc 78,1 mg (4,88 mmol) de méthane, 58,6 mg (4,88 mmol) de carbone) et 2,44 mg (1,22 mmol) de dihydrogène par le craquage de l'octane qui a nécessité 143,6 J.

On a donc 1,36 kJ pour reformer toute l'eau, on peut donc espérer reformer 71 mg d'eau (3,9 mmol) au mieux. On obtient : 7,9 mg (3,9 mmol) de dihydrogène et 63,1 mg (1,95 mmol) de dioxygène.

Bilan énergétique :

$$4,34 \text{ kJ} + 1,92 \text{ kJ} + 0,42 \text{ kJ} + 1,34 \text{ kJ} = 8,02 \text{ kJ}$$

Avec 1,25 g d'octane, on aurait eu 60 kJ !

On en déduit que, dans ces proportions, on perd beaucoup d'énergie par ce procédé puisque, tout en gagnant l'énergie de combustion du dihydrogène on perd beaucoup d'énergie lorsqu'on remplace l'octane par du méthane.

Une simple étude de la fonction $x \rightarrow E_{\text{combustion}}(x)$ (fonction affine décroissante) nous indique que le maximum sur l'intervalle $[0 ; 1]$ de cette énergie se trouve en $x = 0,1$ c'est-à-dire avec très peu d'eau, et dans ce cas la combustion des produits du réacteur

nous donne : $E_{\text{combustion}}(x = 0) = 13,33 \text{ kJ}$

$$E_{\text{combustion}}(x = 0,1) = 13,24 \text{ kJ}$$

Cela approche au mieux le quart des 60 kJ que l'on obtiendrait directement avec de l'octane.

En revanche, si l'on suppose au contraire, que l'eau est reformée avant les hydrocarbures, ou si l'on modifie le montage pour ne rien faire à l'essence mais cracker l'eau que l'on ajoute ensuite à l'essence, on s'aperçoit que la tendance s'inverse légèrement.

Avec les 1,5 kJ disponible, il est logique de régler le débit de telle sorte que toute l'eau qui passe dans le réacteur soit craqué, si ce n'est que pour éviter la détérioration éventuelle du moteur par corrosion. Ainsi, il faut que pendant Δt , il passe environ 80 mg d'eau (plus exactement : 4,34 mmol). On suppose le débit ainsi régler. On maintient un débit massique d'entrée au moteur de $1,25 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$ Ainsi, il entre toujours 1,2413 g d'octane et 8,7 mg (4,34 mmol) de dihydrogène en plus du dioxygène.

Bilan énergétique :

$$59,56 \text{ kJ} + 1,5 \text{ kJ} = 61 \text{ kJ}$$

Avec 1,25 g d'octane, on aurait obtenu 60 kJ. On remarque une augmentation faible, mais non négligeable de la puissance. On peut se demander quel effet ce « dopage à l'eau » a sur la consommation en essence qui a baissé (toutes les minutes, on économise l'équivalent en énergie de 1,25 g d'octane, cela reste tout de même très faible, à savoir quelques litres sur un trajet de 1000 km).

Conclusion

En supposant nos hypothèses valides (probable puisqu'elles sont peu exigeantes), le « procédé Pantone » semble donc inintéressant puisqu'il ne semble pas avoir de réel avantage sur le moteur à explosion standard. Il faudrait en plus remédier à la hausse de température des gaz d'admission qui limite le rendement théorique du moteur par un système rudimentaire de refroidissement à air. Le succès de ce montage et sa popularité sembleraient liés au mythe du web (le fonctionnement du réacteur aux déchets radioactifs et sur « tout ce qu'on aime pas » est souvent avancé...)

En revanche, un système d'injection d'eau serait à étudier en vue de voir quels résultats peuvent être obtenus, notamment avec des moteurs plus puissants qui fourniraient plus d'énergie au réacteur permettant ainsi de cracker plus d'eau.

<http://www.chimix.com/chimie/thermch2.htm>

http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/Database/organic_thermo.htm

<http://www.chm.ulaval.ca/~chm10099/appendices/hfstand.htm>

http://www.montefiore.ulg.ac.be/services/tdee/new/constantes_universelles.html#4

<http://www.univ-lemans.fr/enseignements/chimie/01/deug/CHIM104B/pdf/thermo-4.pdf>

<http://www.chimix.com/thermodynamique/scooter.htm>

<http://www.chm.ulaval.ca/~chm10099/appendices/app4list.htm>

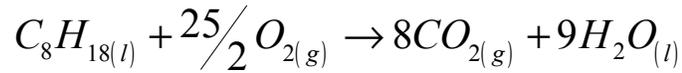
<http://quanthomme.free.fr/>

<http://www.econologie.com>, ses forums et ressources

Projet de Fin d'Etudes Génie Mécanique option Energétique Industrielle réalisé à l'ENSAIS de Cristophe Martz

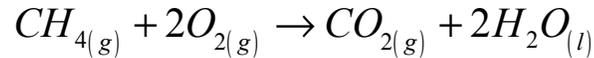
Table :

Combustion de l'octane :



$$\Delta_{combustion} H^o \left(C_8H_{18(l)} \right) = -5450,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

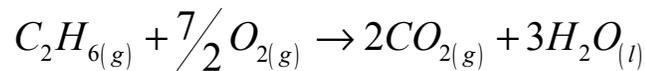
Combustion du méthane :



$$\Delta_{combustion} H^o \left(CH_{4(g)} \right) = -890,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

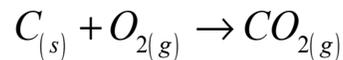
$$\Delta_f H^o \left(CH_{4(g)} \right) = -74,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Combustion de l'éthane :



$$\Delta_{combustion} \left(C_2H_{6(g)} \right) = -1559,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Combustion du carbone:



$$\Delta_f H^o \left(CO_{2(g)} \right) = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^o \left(CO_{(g)} \right)_{298K} = -110,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$c_p \left(C_8H_{18(g)} \right) = 188,87 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$$