

壁面非平衡复相催化反应及其对传热的影响*

唐锦荣 崔安青 陶波

中国科学院力学研究所, 北京(邮政编码 100080)

摘要 本文在理想吸附层假定下对两种常见的复相催化反应模型导出了反应速率表达式,分析了反应级数的变化规律和范围。采用新定义的“壁面催化非平衡系数”作为表征壁面非平衡催化工况的准参数,用粘性激波层法计算分析了壁面非平衡催化效应对驻点区壁面热流的影响规律。

关键词 壁面催化, 壁面热流, 非平衡流。

引言

在化学非平衡气体流动问题中,固壁的催化性质如何,对壁面热流和组元(含电子)浓度分布有很大影响^[1-3]。文献[1]在反应级数为常数等假定下,最早采用冻结边界层近似模型分析了壁面非平衡催化效应对驻点区热流的影响。文献[5]采用同时测定反应速率常数和反应级数的方法,在低温、低压(壁面温度<700K,压力<20Pa)下,在玻璃和部分金属氧化物壁面上对氧气测出了速率常数和反应级数(在复合反应中对氧原子(氧分子)反应级数为1(0))。文献[2]等其它实验研究是在假定上述反应级数值可推广条件下由测热效应来反推速率常数的。速率常数实验值散布范围很大^[2],其重要原因之一可能是反应级数为常数的假定。因此制定合理实验方案是至关重要的。

本文分析了壁面复相催化反应机制,给出了反应速率表达式和反应级数变化规律和范围,阐明了采用同时测定速率常数和反应级数的实验方案的必要性。以新定义的“壁面催化反应非平衡系数”作为表征壁面非平衡工况的准则参数,用粘性激波层法计算分析了非平衡催化效应对驻点区壁面热流的影响规律。

一、壁面复相催化反应速率表达式

对于导弹和高速航天器再入问题,壁面上最重要的复相催化反应为下列复合-离解反应



此反应的速率可用下列一般化形式表示^[6,7]

* 国家自然科学基金和国防科工委资助项目。

本文于1993年9月6日收到,1994年6月20日收到修改稿。

$$\dot{w} = 2M_A(\dot{w}_R - \dot{w}_D), \quad \dot{w}_R = k_R^s X_A^{\bar{\alpha}_A} X_{A_2}^{\bar{\alpha}_{A_2}}, \quad \dot{w}_D = k_D^s X_A^{\bar{\beta}_A} X_{A_2}^{\bar{\beta}_{A_2}}, \quad (2)$$

其中 A 、 A_2 和 (S) 分别表示气体原子、分子和壁面活化中心; \dot{w} 为原子消耗或分子生成净速率; k_R^s 和 k_D^s 分别为复相催化复合和离解反应速率常数; X_i 和 $\bar{\alpha}_i$ ($\bar{\beta}_i$) 分别为 i 组元的壁面克分子浓度和在复合(离解)反应中的反应级数。

根据 Langmuir-Hinshelwood (L-H) 和 Eley-Rideal (E-R) 模型, 反应式(1)实际上是由 4 个基元反应组成的串联反应, 其反应速率等于起控制作用的那个基元反应的速率。在理想吸附层假定下, 用“平衡法”按表面质量作用定律导出的复合速率 \dot{w}_R 和离解速率 \dot{w}_D 为

基元反应 1 ($A + (S) \rightleftharpoons (A-S)$) 为控制步骤时

$$\left. \begin{aligned} \dot{w}_R &= \theta k_1 X_A / F_1, & F_1 &\equiv 1 + (k_4' k_2')^{-\frac{1}{2}} X_{A_2}^{\frac{1}{2}} + (k_4')^{-1} X_{A_2}, \\ \dot{w}_D &= \theta k_{-1} (k_4' k_2')^{-\frac{1}{2}} X_{A_2}^{\frac{1}{2}} / F_1, & \theta &\equiv 1 - \theta_0^*, \text{ L-H模型} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} \dot{w}_R &= \theta k_1 X_A^2 / F_2, & F_2 &\equiv X_A + (k_4' k_3')^{-1} X_{A_2} + (k_4')^{-1} X_A X_{A_2}, \\ \dot{w}_D &= \theta k_{-1} (k_4' k_3')^{-1} X_A / F_2, & & \text{E-R模型} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

基元反应 2 ($2(A-S) \rightleftharpoons (A_2-S) + (S)$) 为控制步骤时

$$\left. \begin{aligned} \dot{w}_R &= \theta^2 k_2 (k_1')^2 X_A^2 / F_3, & F_3 &\equiv 1 + k_1' X_A + (k_4')^{-1} X_{A_2}, \\ \dot{w}_D &= \theta^2 k_{-2} (k_4')^{-1} X_{A_2} / F_3, & & \text{L-H模型} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

基元反应 3 ($A + (A-S) \rightleftharpoons (A_2-S)$) 为控制步骤时

$$\left. \begin{aligned} \dot{w}_R &= \theta k_3 k_1' X_A^2 / F_4, & F_4 &\equiv F_3, \\ \dot{w}_D &= \theta k_{-3} (k_4')^{-1} X_{A_2} / F_4, & & \text{E-R模型} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

基元反应 4 ($(A_2-S) \rightleftharpoons A_2 + (S)$) 为控制步骤时

$$\left. \begin{aligned} \dot{w}_R &= \theta k_4 (k_1')^2 k_2' X_A^2 / F_5, & F_5 &\equiv 1 + k_1' X_A + (k_1')^2 k_2' X_A^2, \\ \dot{w}_D &= \theta k_{-4} X_{A_2} / F_5, & & \text{L-H模型} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$$\left. \begin{aligned} \dot{w}_R &= \theta k_4 k_1' k_3' X_A^2 / F_6, & F_6 &\equiv 1 + k_1' X_A + k_1' k_3' X_A^2, \\ \dot{w}_D &= \theta k_{-4} X_{A_2} / F_6, & & \text{E-R模型} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

其中 k_r 、 k_{-r} 和 k_r' 分别为基元反应 r 的正、逆向速率常数和平衡常数; θ_0^* 为壁面上除所研究反应中的 A 和 A_2 以外的其它组元的吸附覆盖度之和。

在(3)~(8)中, F_i 表达式中的第二项和第三项分别为计及组元 A 和 A_2 的吸附强弱程度对反应速率的影响项, 分析 F_i 的一些极限情况所得的反应级数 $\bar{\alpha}_i$ 和 $\bar{\beta}_i$ 的变化范围见表 1。

对于其它非极限吸附情况, 由(3)~(8)式可见, 反应级数应在表 1 的最大和最小值之间变化。因此反应(1)的反应级数的变化范围为

$$\bar{\alpha}_A \approx 2 \sim 0, \quad \bar{\alpha}_{A_2} \approx 0 \sim -1, \quad \bar{\beta}_A \approx 0 \sim -2, \quad \bar{\beta}_{A_2} \approx 1 \sim -\frac{1}{2} \quad (9)$$

k_R^s 和 k_D^s 按定义至少近似地与 X_i 无关, 但由于 $\bar{\alpha}_i$ 和 $\bar{\beta}_i$ 值可能在上述范围内变化, 由(2)式可见, 当采用的 $\bar{\alpha}_i$ 和 $\bar{\beta}_i$ 值与所研究工况不对应时, \dot{w} 函数的热效应反

表 1 各种吸附极限情况下的反应级数
Table 1 Orders of catalytic reaction for extreme adsorption cases

情 况	A、A ₂ 均弱吸附				A 强吸附				A ₂ 强吸附			
	α_{A_1}	α_{A_2}	β_{A_1}	β_{A_2}	α_A	α_{A_2}	β_A	β_{A_2}	α_{A_1}	α_{A_2}	β_A	β_{A_2}
(3)	1	0	0	1/2	1	-1/2	0	0	1	-1	0	-1/2
(4)	1	0	-1	1	2	-1	0	0	1	-1	-1	0
(5)	2	0	0	1	1	0	-1	1	2	-1	0	0
(6)	2	0	0	1	1	0	-1	1	2	-1	0	0
(7)	2	0	0	1	1	0	-1	1	0	0	-2	1
(8)	2	0	0	1	1	0	-1	1	0	0	-2	1

推出的 k_R' 和 k_D' 值是 X_i 的强函数，从而导致其它条件相同而 X_i 值不同时 k_R' 和 k_D' 实验值的很大散布度。因此采用同时测定速率常数和反应级数的实验方案是很必要的。要实现此方案，除测壁面催化热效应外，再加测壁面附近气体成分就行了。现代高温气体诊断技术已能提供比文献 [5] 更先进的几种测定气体成分的手段，因此对不同于文献 [5] 的流动情况此方案也是实际可行的。

二、壁面非平衡催化对驻点区热流的影响

定义下列“壁面催化非平衡系数” α_i 作为表征壁面催化反应非平衡程度的准则参数（对于二组元气体： $\alpha_i = \alpha$ ；三组元以上气体： $\alpha_i \approx \alpha^{(3)}$ ）：

$$\alpha_i = (C_i - C_{i,cq})_W / (C_{i,f} - C_{i,cq})_W \approx \alpha \tag{10}$$

其中 C_i 为 i 组元质量分数，下标 f, eq 和 W 分别表示冻结、平衡和壁面， $\alpha = 1$ 和 $\alpha = 0$ 分别对应壁面催化冻结（非催化壁）工况和平衡（完全催化壁）工况。在非平衡粘性激波层（VSL）方法中，组元连续方程的壁面边界条件通常给的是壁面浓度梯度 $(\partial C_i / \partial y)_W = 0$ （非催化壁）或 $C_{i,W} = C_{i,cq,W}$ （完全催化壁）条件^[4]，先按通常方法求解出 $\alpha = 1$ 和 $\alpha = 0$ 这两个极限工况后即得 $C_{i,f,W}$ 和 $C_{i,cq,W}$ 值，再由 (10) 式算出任一给定 α 值对应的 $C_{i,W}$ ，即可按类似完全催化壁工况解法求解该 α 值工况。采用 VSL

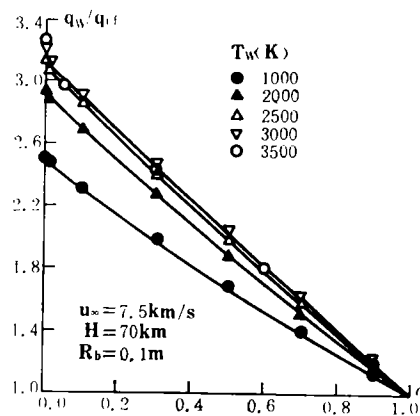


图 1 总热流
Fig.1 Total heat transfer rate

法，对来流速度 $U_\infty = 7.5 \text{ km/s}$ ，球锥体头部半径 $R_b = 0.1 \text{ m}$ ，半锥角 $\beta = 8^\circ$ ，再入高度 $H = 70 \text{ km}$ 的绕流作了数值模拟。图 1、图 2 和图 3 分别给出了驻点区总热流 q_w 、热传导热流 q_c 和扩散热流 q_d 随 α 的变化规律，其中无量纲化因子 q_{if} 为相应壁温下 $\alpha = 1$ 时的 q_i 。由图中可见，壁温 $T_w = 3000 \text{ K}$ 时， q_w 和 q_c 的最大值分别为 q_{if} 的 3.2 和

1.7倍,明显低于文献[1,3]的冻结边界层近似分析结果,这主要是因为后者用化学平衡浓度作边界层外缘条件,其原子组元浓度明显高于所研究工况的实际值引起的。与冻

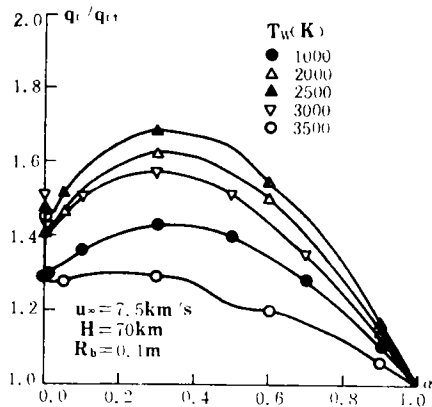


图2 热传导热流

Fig.2 Heat transfer rate by conduction

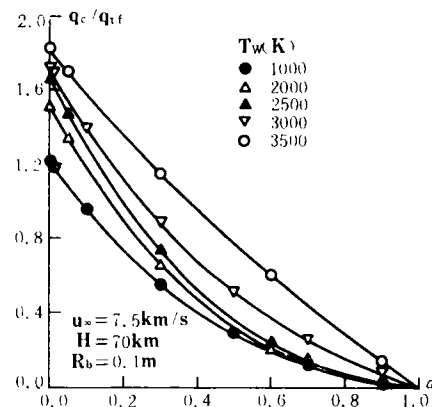


图3 扩散热流

Fig.3 Heat transfer rate by diffusion

结边界层近似分析结果的另一个重要差别是 q_i 不再近似地等于 $q_{i,f}$, 而是随 α 有较大变化,在上述壁温下 q_i 的最大值约为 $q_{i,f}$ 的 1.6 倍,这与粘性激波层计算中计及了壁面附近气相化学反应与壁面复相催化反应的耦合效应有关。

三、结论

1. 本文给出的速率表达式(3)~(8)和关于反应级数变化范围的分析,对正确制定复相催化反应动力学实验方案及对实验结果分析、处理和应用有重要意义。
2. 由于反应级数在不同条件下可能有显著差别,采用同时测定壁面催化速率常数和反应级数的实验方案是很必要的,而且也是可行的。
3. 利用本文定义的“壁面催化非平衡系数”可在不对反应级数作任何假定条件下,计算和分析由壁面催化的冻结工况(非催化壁)到平衡工况(完全催化壁)的整个有限催化区域中壁面非平衡催化效应的影响规律。
4. 非平衡粘性激波层计算结果表明,壁面非平衡催化效应对驻点区壁面热流有显著影响。

参 考 文 献

- 1 Goulard R. *Jet Propul.*, 1958, 28(11):737
- 2 Scott C D. *AIAA Paper* 80-1477, 1980.
- 3 唐锦荣等.力学所科技报告, IMCAS STR-93017.
- 4 陶波等.力学所合同报告, IMCAS CR-93020.
- 5 Linnett J W, Marsden D G H., *Proc. Royal Soc.*, 1956, A234:489~515
- 6 催化作用基础.吉林大学化学系, 1980.
- 7 Claudio B, *Von Karman Inst. for Fluid Dynamics, Lecture Ser.* 1987-4

Surface Nonequilibrium Catalytic Reactions and Their Effects on Wall Heat Transfer

Tang Jinrong Cui Anqing Tao Bo
(Institute of Mechanics, Academia Sinica)

Abstract The expressions of rates of surface catalytic recombination-dissociation reaction for Langmuir-Hinshelwood and Eley-Rideal models are given under conditions of ideal absorption layer, and the regions of variation of orders for the reaction are analyzed. A "surface catalytic nonequilibrium coefficient" is defined as criterion for characterization of nonequilibrium grade of surface catalytic reactions from "frozen regime" to "equilibrium regime" and the effects of surface nonequilibrium catalytic reactions on wall heat transfer in the stagnation region of a hypervelocity blunt body are calculated by numerical method of viscous shock layer.

Key words surface catalysis, wall heat flux, nonequilibrium flow.