

*Catalyse hétérogène pour les écoulements
hypersoniques.*

Cyril Godart, Maria Vittoria Salvetti, Jean-Antoine Désidéri

N° 3041

Novembre 1996

———— THÈME 4 ————



*Rapport
de recherche*

Catalyse hétérogène pour les écoulements hypersoniques.

Cyril Godart, Maria Vittoria Salvetti, Jean-Antoine Désidéri*

Thème 4 — Simulation et optimisation
de systèmes complexes
Projet SINUS**

Rapport de recherche n° 3041 — Novembre 1996 — 28 pages

Résumé : Dans ce rapport, on étudie différents modèles d'interaction gaz-paroi dans le cadre d'écoulements hypersoniques autour de corps émoussés. Dans un écoulement de rentrée, l'élévation de température du choc principal déclenche les réactions endothermiques de dissociation, et en conséquence, les espèces monoatomiques sont prépondérantes dans la couche de choc. Ces dernières se recombinaient partiellement et les réactions de recombinaison qui sont fortement exothermiques augmentent considérablement le flux de chaleur au contact de la paroi par rapport à un modèle de paroi non catalytique. Nous étudions dans ce rapport les propriétés des parois catalytiques. En vue de l'implémentation numérique, on rappelle les formulations variationnelles classiques des problèmes modèles d'advection-diffusion. Enfin, on étudie comparativement différents modèles de catalyse dont les plus complexes tiennent compte de réactions élémentaires telles que l'adsorption des atomes, les réactions de recombinaison et les différentes désorptions.

Mots-clé : hypersonique - déséquilibre chimique - déséquilibre vibratoire - réactions hétérogènes - catalyse

(Abstract: pto)

* . E-mail: Cyril.Godart@sophia.inria.fr

** . <http://www.inria.fr/sinus/personnel/Cyril.Godart/>

Wall Catalysis for Hypersonic Reactive Air Flows

Abstract: In this report, we investigate several models for gas-surface interaction at the wall for hypersonic flows around blunt bodies. For Mach number and air density corresponding to atmospheric re-entry conditions, a strong bow shock forms in front of the body, through which air dissociates. Mono-atomic species which are predominant in the shock layer strike the wall and, due to catalytic properties of solid surface, possibly recombine. Basic models assume wall to be non- or totally catalytic. In this paper, we study the properties of finite catalytic walls. For this purpose, several models derived from specific gas surface chemical schemes taking into account elementary steps, such as adsorption, surface recombination and desorption have been incorporated in a code for reactive viscous flow as special boundary conditions at the solid wall. Model-to-model comparison is proposed.

Key-words: hypersonics - chemical nonequilibrium - vibrational nonequilibrium - heterogeneous reactions - catalysis

Table des matières

1	Introduction	1
2	Hypothèses sur les phénomènes physiques	2
3	Coefficient de réaction de recombinaison	3
4	Mécanismes réactionnels à une seule étape	3
5	Mécanismes tenant compte des réactions élémentaires	4
5.1	Réactions élémentaires en catalyse hétérogène	4
5.1.1	Adsorption : le modèle de Langmuir	4
5.1.2	Recombinaison	5
5.1.3	Désorption	5
5.2	Descriptions des modèles	5
5.3	Expression des coefficients de probabilités de recombinaison	9
5.3.1	Modèles de Willey : modèles 1 à 4	9
5.3.2	Modèle de Seward : modèle 5	11
5.4	Comparaison des modèles	12
6	Aspects numériques	12
6.1	Rappel des caractéristiques générales du code	12
6.2	Inclusion des conditions aux limites	15
6.2.1	Formulation variationnelle pour les équations de convection avec conditions de Dirichlet	15
6.2.2	Formulation variationnelle pour les équations de diffusion avec conditions de Neumann	16
6.2.3	Application : conditions aux limites pour les EDP des lois de conservation d'espèces pour une paroi à catalycité finie	18
7	Résultats préliminaires	18
7.1	Conditions du cas-test	18
7.2	Résultats et commentaires	19
8	Conclusion	20
8.1	Modèles de Willey	25
8.2	Modèle de Seward	26

Nomenclature

<i>Symboles</i>	<i>Description</i>
γ	Coefficient de recombinaison
ϕ	Fonction de $H^1(\Omega)$
φ^i	Fonction de base associée à la cellule VF du point i
ψ^i	Fonction de base associée à la cellule EF du point i
ρ_A	Densité de l'espèce A
θ_l^A	Fraction des sites libres pour l'espèce
A	Espèces chimiques
$A(g)$	Atome en phase gazeuse
$A(s)$	Atome adsorbé
$[A]$	Concentration d'atome A
C_i	Cellule Volumes Finis pour le point i
E_a	Energie d'activation
k_b	Constante de Boltzmann
k_w	Coefficient de réaction de surface
h	Altitude
M_∞	Nombre de Mach dans l'écoulement libre
m_A	Masse atomique pour l'espèce A
$\vec{n}_{\partial\Omega}$	Normale sortante au domaine
R	Constante universelle des gaz
Re_{y_∞}	Nombre de Reynolds à l'infini
S_i	Cellule Eléments Finis pour le point i
s	Site libre à la surface
T	Triangle de la discrétisation
T_p	Température de paroi
\vec{V}_A	Vitesse de diffusion de l'espèce A

1 Introduction

Cette étude s'inscrit dans le cadre des recherches menées à l'INRIA Sophia-Antipolis sur les écoulements hypersoniques de rentrées atmosphériques. Dans un écoulement de rentrée typique, le choc en amont du corps est si violent que les différents modes d'énergie interne (translation, rotation, vibration) des molécules gazeuses s'écartent fortement de l'équilibre et que simultanément les molécules se dissocient. La simulation numérique des effets de déséquilibre a déjà fait l'objet de nombreuses publications [1], [11], [3]. Cette étude se concentre essentiellement sur l'influence de la catalyse à la paroi sur des écoulements réactifs visqueux. La littérature spécialisée dans ce domaine montre que la modélisation des phénomènes de recombinaison à la paroi est une tâche difficile et qu'elle a été l'objet de nombreuses recherches ces dernières années car elle a une très grosse influence sur le calcul du flux de chaleur à la paroi. Le résultat de ces recherches a donné lieu à de nombreux modèles pour la catalyse sur

les silicates qui constituent le système de protection thermique (*TPS*) des corps de rentrée. Dans les premières études menées sur le sujet, le modèle de catalyse consistait à considérer une seule réaction en phase gazeuse près de la paroi. Par la suite, depuis une dizaine d'années environ, les modèles se sont raffinés pour tenir compte des réactions élémentaires qui interviennent dans les phénomènes de recombinaisons hétérogènes. Dans ce rapport, on discute des raisons pour lesquelles ce type de schémas réactionnels est sensé obtenir des prédictions plus précises sur un vaste champ de températures. Nous avons inclus un certain nombre de ces modèles dans un code Navier-Stokes 2D comme condition aux limites à la paroi et on compare les résultats obtenus pour les différents modèles dans le cas d'un écoulement hypersonique autour d'un corps de rentrée.

2 Hypothèses sur les phénomènes physiques

Quand ils frappent la paroi, les atomes sont supposés ne répondre qu'à deux comportements possibles : ils sont adsorbés ou réfléchis avec la même vitesse. C'est un modèle dit d'*interaction binaire*. Cette hypothèse est supposée vérifiée pendant toute cette étude. Une fois adsorbé, un atome peut réagir avec un autre atome pour produire une molécule. Cette réaction de recombinaison est exothermique et la chaleur produite est supposée être entièrement conduite à la paroi. Cette hypothèse est dite *absorption complète de la chaleur* qu'on oppose à une autre modélisation dans laquelle seule une fraction β de l'énergie est conduite à la paroi. Un des arguments de Park [8] pour étayer cette hypothèse est que l'énergie ne peut pas se libérer dans la couche limite puisqu'elle y rencontre un gradient de température contraire. Bien que Scott [12] ait révélé quelques indices indiquant que l'absorption d'énergie n'est vraisemblablement que partielle, on n'a que peu d'information sur le coefficient β et ici on suppose l'absorption complète. Cette hypothèse a des propriétés intéressantes qui sont étudiées par Kuznetsov dans [5]. Il montre que pour un nombre de Reynolds et une vitesse correspondant à la rentrée dans l'atmosphère, le flux de molécules de *NO* qui quittent la surface a très peu d'influence sur le flux de chaleur à la paroi. C'est une remarque importante dans la mesure où la plupart des modèles négligent de fait le flux de *NO*. Il est commode de définir ici le taux de probabilité de recombinaison γ_i comme le rapport entre le flux d'atomes qui se recombinent à la surface et le flux d'atomes incidents :

$$\gamma_i = Z_r/Z_i.$$

Ce dernier est donné par la théorie cinétique des gaz :

$$Z_i = [A] \sqrt{\frac{k_b T_p}{2\pi m_A}}$$

3 Coefficient de réaction de recombinaison

Sous l'hypothèse de non-glissement des espèces sur la paroi, le taux de production des espèces monoatomiques est donné par [4] :

$$\tilde{\omega}_A = -k_w \rho_A$$

où :

$$k_w = \gamma_A \sqrt{\frac{k_b T_p}{2\pi m_A}}$$

où γ_A et m_A sont le coefficient de probabilité de recombinaison et la masse atomique de l'espèce A , T_p la température à la paroi, supposée ici constante. Les conditions à la paroi pour les espèces monoatomiques sont écrites comme suit :

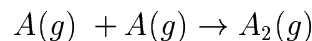
$$\rho_A \vec{V}_A \cdot \vec{n} = -k_w \rho_A \quad (1)$$

où \vec{n} est le vecteur normal à la paroi.

Dans une précédente étude [10], l'importance de la catalyse à la paroi a été étudiée pour un écoulement 2D en fixant les coefficients de probabilités de recombinaison à des valeurs arbitraires et en calculant le flux de chaleur qui en résulte. Une étude similaire a été menée en [6] mais pour une géométrie axisymétrique. Notre but dans cette étude est de simuler numériquement la catalyse pour des parois partiellement catalytiques en calculant les coefficients de probabilité de recombinaison à l'aide de modèles prédictifs.

4 Mécanismes réactionnels à une seule étape

Une première manière de construire un modèle réactionnel est de supposer que près de la paroi, la réaction suivante a lieu en phase gazeuse :



Le coefficient de probabilité de recombinaison peut-être obtenu par la loi d'Arrhénius :

$$\gamma_A = P e^{-\frac{E_a}{k_b T_p}}$$

où P est un facteur stérique qui tient compte des effets directionnels (difficilement prévisibles) et E_a est l'énergie d'activation de la réaction.

Cette approche a été suggérée et suivie par Scott [12], Stewart et al.[15] et Zoby et al. in [21]. La détermination du facteur stérique et de l'énergie d'activation a reposé dans un premier temps sur des expériences au sol menées par Stewart et Rakich [15] avec différentes surfaces catalytiques et avec des jets d'arc pour produire des écoulements à haute enthalpie. Puis les

prévisions ont été raffinées en les comparant aux premières données en vol tirées des vols 1 à 5 de la navette orbiter : *STS* (Space Transportation System) 1, 2, 3 et 5. Scott fournit les valeurs suivantes pour les coefficients de probabilité de recombinaison :

$$\gamma_O = 16 e^{-\frac{10721}{T_p}} \quad (2)$$

$$\gamma_N = 0.0714 e^{-\frac{2219}{T_p}} \quad (3)$$

En raffinant ces résultats, Zoby [21] propose :

$$\gamma_O = 0.00941 e^{-\frac{658.9}{T_p}} \quad (4)$$

$$\gamma_N = 0.0714 e^{-\frac{2219}{T_p}} \quad (5)$$

Une première simplification dans ce type de modèle est que les énergies d'activation ne peuvent en général pas être considérées comme constantes sur une vaste plage de température. De plus comme le suggère Warnatz dans [16], [18] de telles relations obtenues par comparaison expérimentale ne sont valables que pour des conditions très similaires à celle de l'expérience et l'extrapolation de telles formules pour des températures sensiblement différentes est une procédure risquée. Par exemple, Willey [19] remarque qu'il n'y a pas de valeur maximale pour les coefficients donnés par les formules précédentes alors que les données expérimentales exhibent un tel maximum. Pour les hautes températures, ces modèles sont bornés par une valeur constante comme on le verra à la section 5.4.

5 Mécanismes tenant compte des réactions élémentaires

Comme le suggère des auteurs cités précédemment, un schéma cinétique complet doit être développé à la paroi. Warnatz fait remarquer dans [18] qu'une telle approche se traduit par une amélioration sensible du modèle dans la mesure où les constantes de vitesse des réactions élémentaires ne dépendent que de la température. Ce type d'approche est connu pour fournir de bons résultats et est communément acceptée pour la chimie en phase homogène. Ce n'est pas le cas en phase hétérogène où le manque de données expérimentales est critique. On s'accorde cependant à supposer que les réactions hétérogènes peuvent se décomposer en 3 étapes élémentaires : l'adsorption des atomes qui frappent la paroi, la recombinaison sur le solide et la désorption des molécules formées. Dans les sous-sections qui suivent, on rappelle brièvement quelques notions essentielles sur la recombinaison hétérogène.

5.1 Réactions élémentaires en catalyse hétérogène

5.1.1 Adsorption : le modèle de Langmuir

Quand un fluide est au contact d'un solide, les atomes et les molécules du liquide ou du gaz tendent à se fixer sur la surface du solide (Fig. 1). On appelle ce phénomène l'*adsorption* des particules par la paroi. Suivant le type de liaison entre le solide et le gaz, deux types

d'adsorption peuvent être distingués. Quand elles sont faiblement liées au solide, les molécules sont dites physisorbées. Ce phénomène ne se produit qu'à basses températures et est négligé dans cette étude. Quand la température augmente, des liaisons fortes se créent entre les composantes du fluide et les sites du solide. C'est la chimisorption. La chimisorption étant un phénomène très exothermique, c'est un processus irréversible et cette réaction chimique est associée à une énergie d'activation. Langmuir suppose qu'une seule couche d'atomes adsorbés peut couvrir la surface et que par conséquent le processus entier dépend de la fraction de sites libres θ_l à la surface. Pour un gaz non réactif à une seule espèce, il est possible de déduire l'isotherme de Langmuir ([2]) qui donne la fraction de sites libres en fonction de la pression P à la surface, la température étant maintenue constante :

$$\theta_l = 1 - \frac{a P}{1 + a P}$$

où a est le rapport du coefficient d'adsorption au coefficient de désorption :

$$a = \frac{k_a}{k_d}$$

On peut voir qu'à mesure que la pression augmente, la surface se couvre complètement.

5.1.2 Recombinaison

Les recombinaisons se produisent suivant deux processus :

Recombinaison d'Eley-Rideal

Un atome incident frappe un atome adsorbé et si l'énergie est suffisante les deux atomes desorbent en une molécule (Fig. 2).

Recombinaison de Langmuir-Hinshelwood

Dans ce processus deux atomes adsorbés réagissent ensemble sur la surface pour former une molécule (Fig. 3).

5.1.3 Désorption

Il y a deux types de désorption possibles : la désorption spontanée des atomes (Fig. 4) et des molécules due à la température élevée et la désorption des molécules à la suite d'une recombinaison.

5.2 Descriptions des modèles

Dans ce rapport, cinq modèles tenant compte des réactions élémentaires seront étudiés : 4 ont été proposés par Willey et 1 par Seward. Des détails à propos de ces modèles suivent. Pour une description plus précise, on se reportera à [19] et [14]. Par la suite, nous prévoyons d'implémenter deux autres modèles : un de Bruno et un de Warnatz (ce dernier suivant une approche numérique originale).

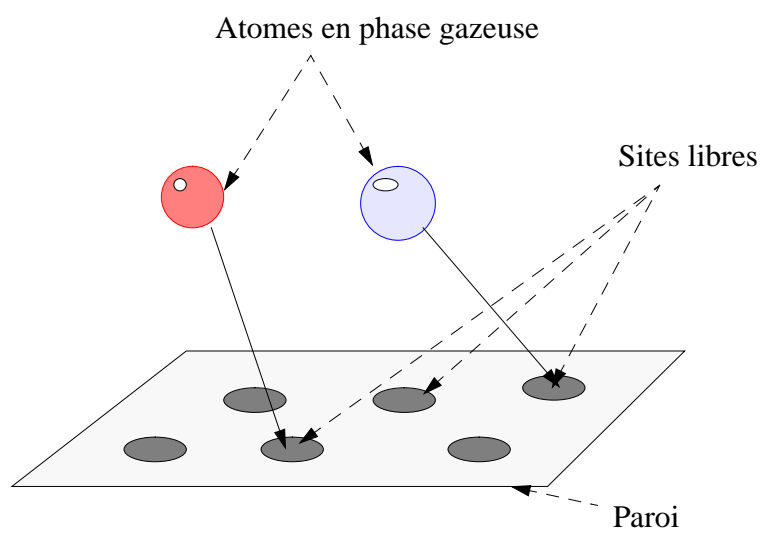


FIG. 1 – *Principe schématique du phénomène d'adsorption*

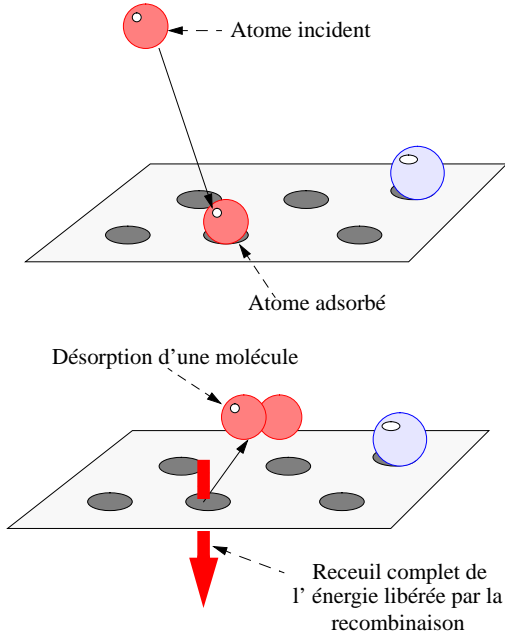


FIG. 2 – *Recombinaison d'Eley-Rideal.*

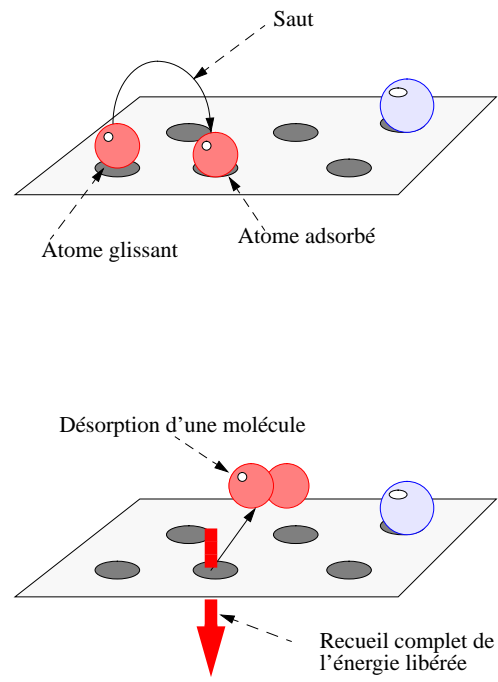


FIG. 3 – *Recombinaison de Langmuir-Hinshelwood*

Willey dans [19] présente 4 modèles différents. Deux sont basés sur le processus de recombinaison d'Eley-Rideal et un sur celui de Langmuir-Hinshelwood. Le dernier est un modèle cinétique empirique à deux étapes dont les paramètres sont fixés par une méthode des moindres carrés sur les données existantes.

Seward dans [13] et [14] a développé un mécanisme complet pour la recombinaison de l'oxygène sur les silicas qui repose sur trois réactions : adsorption des atomes d'oxygènes sur les sites libres, recombinaisons d'Eley-Rideal et désorption des molécules.

Warnatz [16] suggère un mécanisme à cinq étapes dans lequel on tient compte des recombinaisons d'Eley-Rideal et de Langmuir-Hinshelwood ainsi que de la désorption des espèces mono-atomiques.

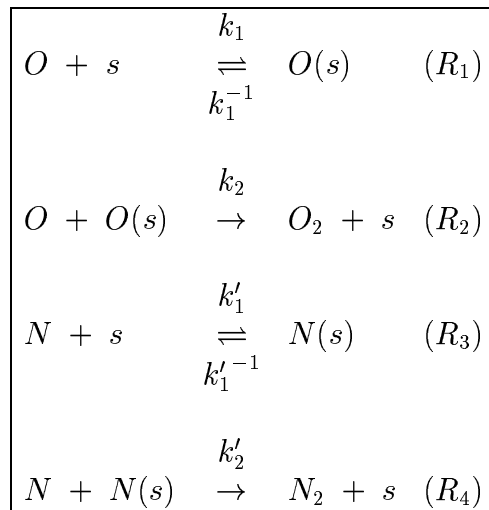
5.3 Expression des coefficients de probabilités de recombinaison

On donne les expressions des coefficients de probabilités de recombinaison pour les modèles que nous avons testés. Les valeurs numériques des constantes sont données dans [19] et [14] et sont rappelées en annexe.

5.3.1 Modèles de Willey : modèles 1 à 4

Modèle 1 et 2 : Recombinaison d'Eley-Rideal

Les premières expressions des coefficients de recombinaison suggérés par R. J. Willey sont déduites du processus d'Eley-Rideal suivant le schéma réactionnel :



ce qui conduit à l'expression suivante pour le coefficient de probabilité :

$$\gamma_O = \frac{2k_1k_2 [O] [S_0] [2m_O\pi/k_B T]^{1/2}}{k_1[O] + k_1^{-1} + k_2[O]}$$

$$\gamma_N = \frac{2k'_1k'_2 [N] [S_0] [2m_N\pi/k_B T]^{1/2}}{k'_1[N] + k'_1{}^{-1} + k'_2[N]}$$

où: $[O]$ ($[N]$) sont les concentrations en O (N),
 $[S_0]$ est la concentration surfacique initiale de sites libres,
 m_O (m_N) masse atomique de O (N).

Pour le premier modèle, les concentrations d'atomes sont supposées constantes sur la surface. En supposant $[2m_O\pi/k_B T]^{1/2}$ également constant et en le combinant au facteur pré-exponentiel, on peut en déduire les expressions suivantes pour les coefficients de probabilités de recombinaison :

Modèle 1

$$\boxed{\gamma_O = \frac{2k_2K}{1+K}} \quad (6)$$

$$\boxed{\gamma_N = \frac{2k'_2K'}{1+K'}} \quad (7)$$

où K et K' sont les constantes d'équilibre pour les réactions R_1 et R_3 respectivement. Les constantes de vitesse sont données sous une forme de loi d'Arrhenius :

$$k_2 = k_{20} \exp(-E_a/RT)$$

$$k'_2 = k'_{20} \exp(-E'_a/RT)$$

$$K = k_a \exp(D/RT)$$

$$K' = k'_a \exp(D'/RT)$$

où: E_a (E'_a) est l'énergie d'activation de la réaction de recombinaison,
 D (D') sont les énergies d'activation des réactions ,
 T est la température.

Modèle 2

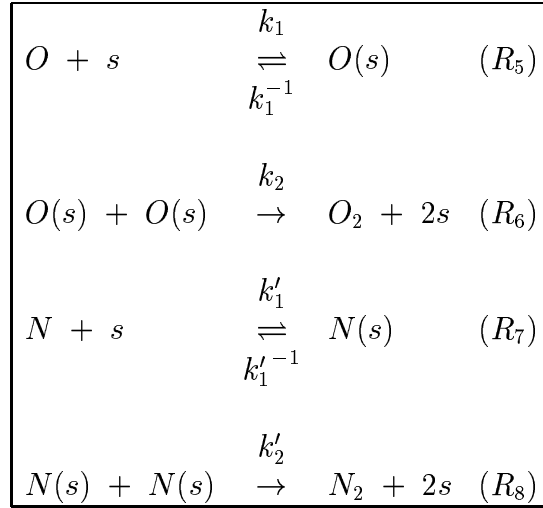
Quand $[O]$, $[N]$ ne sont plus considérés comme constants, on en déduit les expressions plus générales suivantes :

$$\boxed{\gamma_O = \frac{2k_2K[O]}{1+K[O]}} \quad (8)$$

$$\boxed{\gamma_N = \frac{2k'_2K'[N]}{1+K'[N]}} \quad (9)$$

Modèle 3 : Langmuir-Hinshelwood recombination process

Le troisième modèle repose sur le processus de recombinaison de Langmuir-Hinshelwood suivant le schéma réactionnel suivant :



On en déduit les expressions suivantes pour les coefficients de probabilités :

$$\gamma_O = \frac{2k_2 (2m_O \pi / k_B T)^{1/2} K^2 [O]}{(1 + K[O])^2} \quad (10)$$

avec une expression symétrique pour γ_N les mêmes notations que précédemment.

Modèle 4 : un modèle empirique

Le modèle 4 est un modèle à six paramètres qui sont déterminés par une méthode des moindres carrés sur des données expérimentales. On montrera que ce modèle fournit des résultats très similaires au modèle de Zoby.

$$\gamma_O = \frac{2(k_2 + k_3) K}{1 + K} \quad (11)$$

$$\gamma_N = \frac{2(k_2' + k_3') K'}{1 + K'} \quad (12)$$

5.3.2 Modèle de Seward : modèle 5

Seward a développé un modèle qui repose sur la recombinaison d'Eley-Rideal. L'expression des coefficients de recombinaison est :

$$\gamma_O = \frac{2PN_0 S_O \exp(-E_a/RT)}{S_O N_0 + \delta + PN_0 \exp(-E_a/RT)} \quad (13)$$

$$\gamma_N = \frac{2P'N_0 S_N \exp(-E_a/RT)}{S_N N_0 + \delta' + PN_0 \exp(-E_a/RT)} \quad (14)$$

où: $P (P')$ est le facteur stérique,
 qui rend compte de phénomènes tridimensionnels,
 $P = P_0 \exp(P_2 T)$ ($P' = P'_0 \exp(P'_2 T)$),
 $S_O (S_N)$ est le coefficient d'adhérence,
 qui donne la probabilité pour qu'un atome incident
 reste sur la paroi,
 $S_O = S_{O1} \exp(S_1 T)$ ($S_O = S_{O1} \exp(S_1 T)$),
 $\delta = C_a (k_B T/h) \exp(-D/RT)$ ($\delta' = C'_a (k_B T/h) \exp(-D'/RT)$),
 est le coefficient de désorption thermique,
 avec $C_a (C'_a)$ les concentrations surfaciques de sites,
 $N_0 (N'_0)$ les vitesses incidentes de $O (N)$
 données par la théorie cinétique des gaz:
 $N_0 = [O](k_B T/2m_O \pi)^{1/2}$ ($N'_0 = [N](k_B T/2m_N \pi)^{1/2}$).

5.4 Comparaison des modèles

Une première appréciation de ces modèles est obtenue en comparant les valeurs du coefficient de probabilité de recombinaison de l'oxygène, γ_O , en fonction de la température. Les courbes correspondantes sont fournies aux Fig. 5 et 6. On y constate des écarts très sensibles (de l'ordre de 400% pour les modèles les plus extrêmes pour des températures de 1200-1300 K).

6 Aspects numériques

6.1 Rappel des caractéristiques générales du code

Le code résout des écoulements bidimensionnels suivant une formulation mixte Volumes finis/Eléments finis. La méthode est basée sur une approximation décentrée amont volumes finis des termes de convection et une approximation éléments finis des termes de diffusion. On résout en plus des quatre équations classiques des équations de Navier-Stokes, 3 équations dérivées partielles qui correspondent à la conservation des densités partielles des espèces créées (O , N , NO) et les 2 équations de conservation de l'énergie de vibration de O_2 et N_2 . Le flux numérique utilisé est celui de van Leer adapté aux gaz dissociés [1] et on obtient une précision d'ordre 2 grâce à l'approche MUSCL dans laquelle les variables physiques sont extrapolées à l'interface avant d'être introduites dans le solveur.

Pour les termes visqueux, une approximation Eléments Finis P1-Galerkin est supposée dans laquelle les gradients sont calculés par triangle suivant une formulation variationnelle classique. L'intégration en temps est conduite par une méthode implicite. A chaque pas de temps, on résout le système linéaire implicite obtenu par un algorithme de Gauss-Seidel.

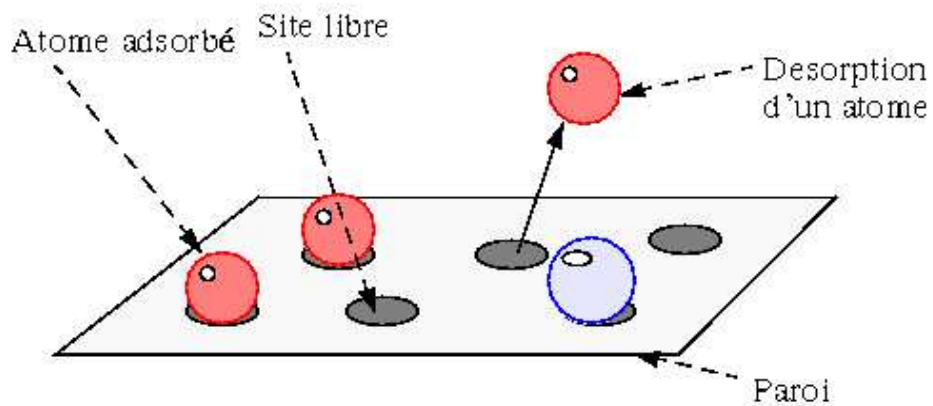


FIG. 4 – Principe de la désorption thermique spontanée.

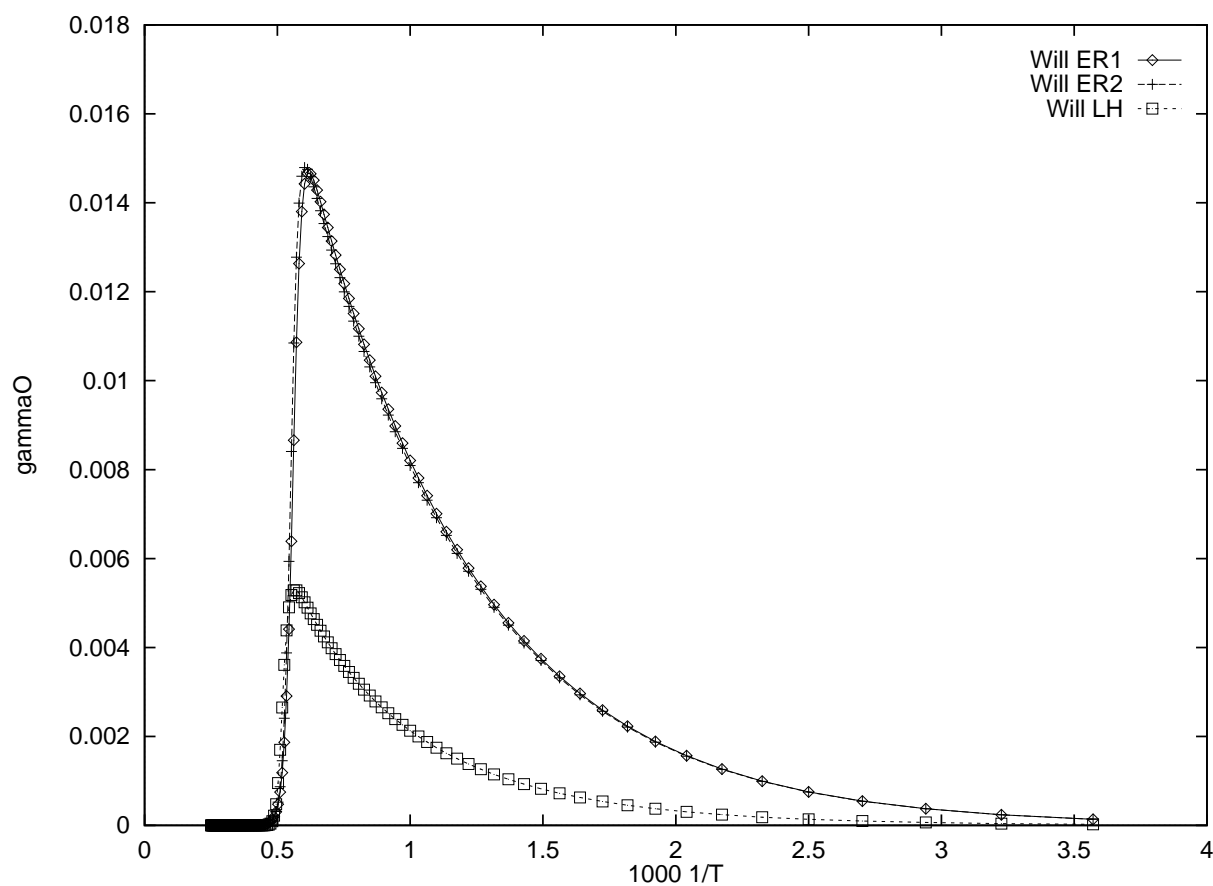


FIG. 5 – 3 modèles de Willey

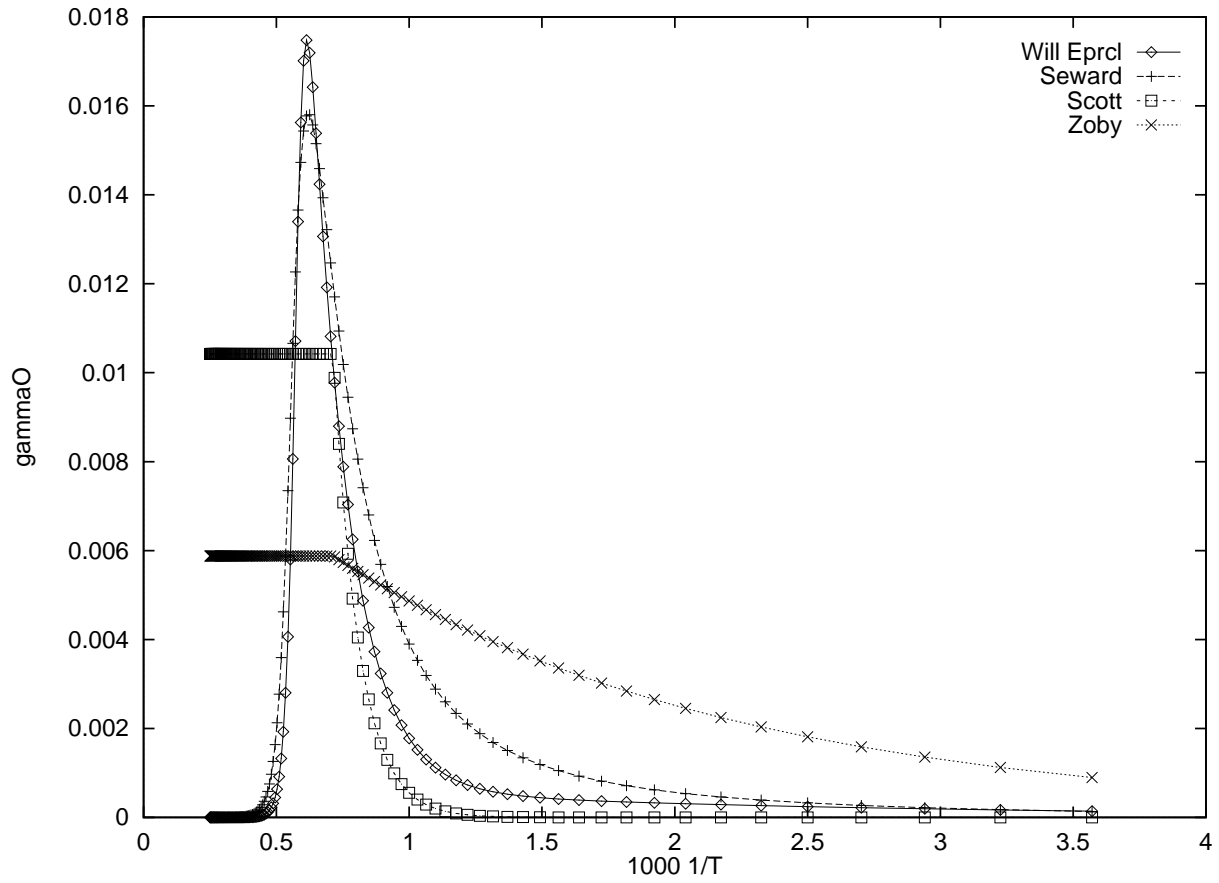


FIG. 6 – Modèles de Willey, Seward, Scott et Zoby

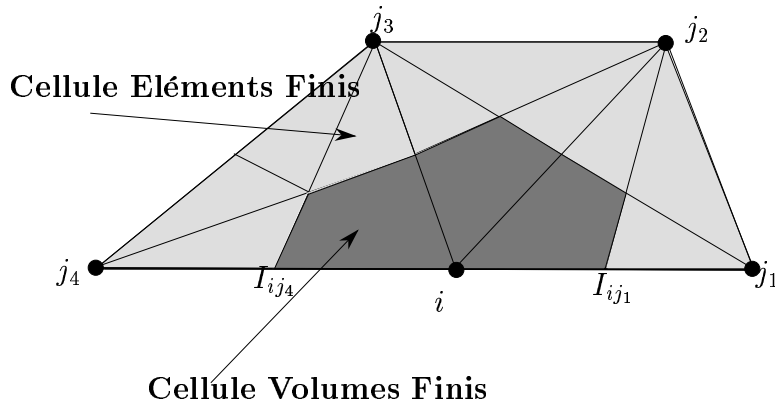


FIG. 7 – Cellule Eléments Finis et cellule Volumes Finis au bord du domaine

6.2 Inclusion des conditions aux limites

On constate que d'un point de vue numérique, la catalyse consiste à incorporer des conditions aux limites particulières à la paroi pour les équations de conservation des espèces. On rappelle donc dans les deux sous-sections suivantes, les formulations variationnelles liées aux systèmes d'équations d'advection et de diffusion avec conditions aux limites. On détaille particulièrement ces conditions dans le cas d'une formulation mixte Eléments Finis/Volumes Finis.

6.2.1 Formulation variationnelle pour les équations de convection avec conditions de Dirichlet

Les équations de convection exprimées sous la forme :

$$\begin{cases} -\vec{\nabla} \cdot (\vec{V} \alpha) = f & \text{sur } \Omega \text{ ouvert de } \mathbb{R}^{2/3} \\ \alpha = \bar{\alpha} & \text{sur } \partial\Omega \end{cases} \quad (15)$$

peuvent s'exprimer à l'aide de la formulation variationnelle suivante :

$$\int \int_{\Omega} (-\vec{V} \alpha \nabla \phi - f \phi) + \int_{\partial\Omega} \bar{\alpha} \phi \vec{V} \cdot \vec{n}_{\partial\Omega} = 0$$

Les termes convectifs étant traités par une méthode Volumes Finis, on prend pour ϕ la fonction caractéristique φ^i de la cellule Volumes Finis associée au point i (Fig. 7), qui vaut 1 sur la cellule et 0 partout ailleurs. L'intégrale sur Ω se réduit alors à une intégrale sur la cellule Volumes Finis C_i .

6.2.2 Formulation variationnelle pour les équations de diffusion avec conditions de Neumann

Par commodité, on va redémontrer qu'un système d'équations de diffusion exprimé sous la forme :

$$\begin{cases} -\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{\nabla} \alpha) = f & \text{sur } \Omega \text{ ouvert de } \mathbb{R}^{2/3} \\ \rho \vec{\nabla} \alpha \cdot \vec{n}_{\partial\Omega} = g & \text{sur } \partial\Omega \end{cases} \quad (16)$$

conduit à la formulation variationnelle :

$$\int \int_{\Omega} (\rho \vec{\nabla} \alpha \cdot \vec{\nabla} \phi - f \phi) d\Omega - \int_{\partial\Omega} g \phi d(\partial\Omega) = 0 \quad \text{pour toute fonction } \phi \text{ dans } H^1(\Omega) \quad (17)$$

En effet, en multipliant la première équation du système (16) par ϕ et en sommant sur le domaine Ω , on obtient :

$$\int \int_{\Omega} [-\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{\nabla} \alpha) \phi - f \phi] d\Omega = 0 \quad (18)$$

Comme :

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{\nabla} \alpha \phi) = \phi \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{\nabla} \alpha) + \nabla(\phi) \cdot \rho \vec{\nabla} \alpha$$

l'équation (18) s'écrit :

$$\int \int_{\Omega} -\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{\nabla} \alpha \phi) d\Omega + \int \int_{\Omega} \nabla(\phi) \cdot \rho \vec{\nabla} \alpha - f \phi d\Omega = 0 \quad (19)$$

En appliquant le théorème de Green-Ostrogradsky ($\int \int_{\Omega} \vec{\nabla} \cdot \vec{F} d\Omega = \int_{\partial\Omega} \vec{F} \cdot \vec{n}_{\partial\Omega} d(\partial\Omega)$) à la première intégrale de (19) et en tenant compte de la deuxième équation de (16), on obtient bien la formulation (17).

On s'intéresse maintenant à l'intégrale de bord $\int_{\partial\Omega} g \phi d(\partial\Omega)$. Dans le cas qui nous concerne, s'agissant de termes diffusifs, la fonction ϕ est cette fois la fonction caractéristique de la cellule E.F. ψ^i (fonction *chapeau* linéaire valant 1 au centre i de la cellule et 0 sur les segments n'ayant pas i comme sommet (voir Fig. (8))).

Dans ces conditions,

$$\int_{\partial\Omega} g \phi d(\partial\Omega) = \int_{S_i \cap \text{paroi}} g \psi^i d\lambda = \int_{\vec{j}_1 \vec{j}_4} g \psi^i d\lambda \quad (20)$$

Sur ces deux segments, ψ^i peut s'exprimer comme une fonction linéaire de l'abscisse curviligne λ et est égale respectivement à :

$$\begin{aligned} \psi^i(x, y) &= \psi^i(\lambda) = \frac{\lambda}{\|\vec{j}_4\|} + 1 \quad \text{sur } \vec{j}_4 \vec{i} \\ \psi^i(\lambda) &= -\frac{\lambda}{\|\vec{j}_1\|} + 1 \quad \text{sur } \vec{i} \vec{j}_1 \end{aligned}$$

Il semble cohérent avec la formulation Eléments Finis de considérer de même g linéaire par morceaux :

$$\begin{aligned} g(\lambda) &= \frac{g^{j_4} - g^i}{\|\vec{j}_4\|} \lambda + g^i \quad \text{sur } \vec{j}_4 \vec{i} \\ g(\lambda) &= \frac{g^{j_2} - g^i}{\|\vec{j}_2\|} \lambda + g^i \quad \text{sur } \vec{j}_2 \vec{i} \end{aligned}$$

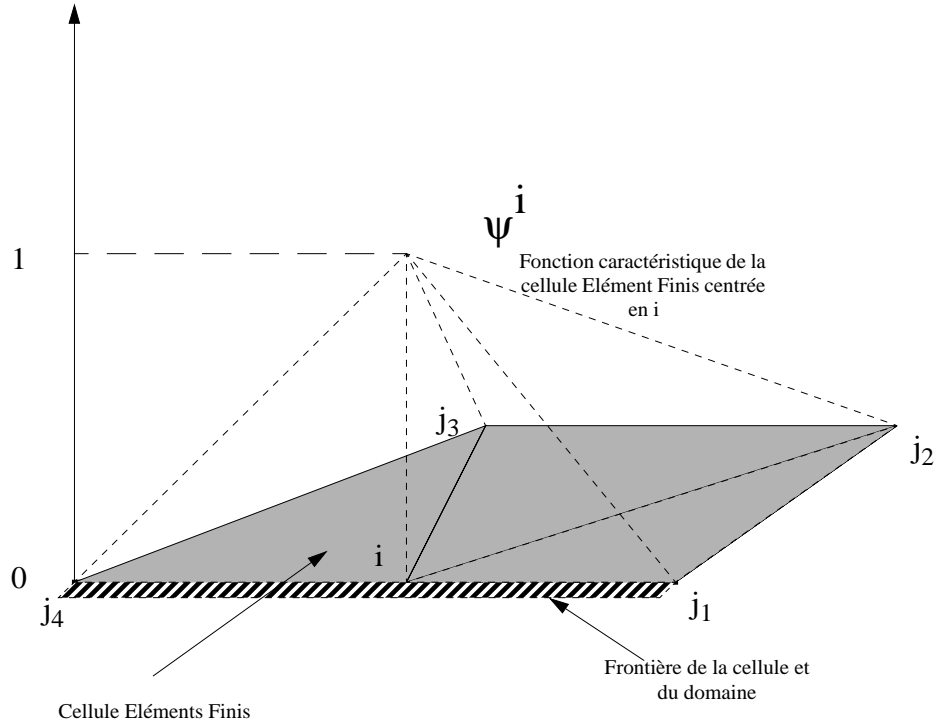


FIG. 8 – Exemple de cellule Eléments Finis au bord du domaine et fonction caractéristique associée

Ce qui donne pour valeur de l'intégrale (20) :

$$\int_{j_1 i j_4} g \psi^i d\lambda = \left(\frac{1}{3}g^i + \frac{1}{6}g^{j_4}\right)\|\vec{j}_4 i\| + \left(\frac{1}{3}g^i + \frac{1}{6}g^{j_1}\right)\|\vec{i} j_1\|$$

En fait, la compatibilité entre la formulation Eléments Finis et la formulation Volumes Finis sur une cellule de bord impose de prendre une approximation plus grossière de l'intégrale (20), qui consiste à considérer la fonction g constante sur les segments $j_4 i$ et $i j_1$ égale à g^i sa valeur au point i . Détaillons. On peut montrer que les deux formulations sont compatibles si (et seulement si) :

$$\forall i \forall \vec{h} \in L_0(\Omega) / \vec{h} \cdot \vec{n}_{\partial\Omega} = g \text{ sur la paroi,}$$

$$\sum_{T, i \in T} \int \int_T \vec{h} \cdot \vec{\nabla}(\psi^i) dT + \int_{S_i \cap \partial\Omega} g \cdot \psi^i d(\partial\Omega) = \sum_{j_k, j_k \in S_i} \int_{C_i \cap C_{j_k}} \vec{h} \cdot \vec{\eta}_{i j_k} dl + \int_{C_i \cap \partial\Omega} \vec{h} \cdot \vec{n}_{\partial\Omega} d(\partial\Omega)$$

où T est un triangle ayant i pour sommet et ψ^i est la fonction caractéristique de la cellule Eléments Finis. En procédant à une opération dite de *condensation de masse* (*mass lumping*) qui consiste à considérer la valeur de la fonction \vec{h} constante sur le triangle et sur l'interface respectivement égale à $(\vec{h}_i + \vec{h}_{j_k} + \vec{h}_{j_{k+1}})/3$ sur le triangle et à $(\vec{h}_i + \vec{h}_{j_k})/2$ sur l'interface $i j_k$, l'égalité des intégrales intérieures terme à terme peut être établie. Les intégrales de bord elles, peuvent s'écrire avec les notations de la figure 7 :

$$\int_{C_i \cap \partial\Omega} \vec{h} \cdot \vec{n}_{\partial\Omega} dl = g^i \int_{I_{j_4 i} I_{i j_1}} dl = g^i \left(\frac{\|\vec{j}_4\| + \|\vec{i}\|}{2} \right)$$

Or en prenant g constante sur le segment $j_4 j_1$ cette fois l'intégrale $\int_{S_i \cap \partial\Omega} g \cdot \psi^i d(\partial\Omega)$ s'écrit (on le vérifiera facilement) :

$$\int_{\frac{j_1 i j_4}{2}} g \psi^i d\lambda = g^i \left(\frac{\|\vec{j}_4\| + \|\vec{i}\|}{2} \right)$$

Ce qui constitue le résultat qu'on cherchait à obtenir.

6.2.3 Application : conditions aux limites pour les EDP des lois de conservation d'espèces pour une paroi à catalycité finie

Dans le cas qui nous intéresse plus particulièrement, les conditions aux limites pour les équations de conservation des espèces chimiques sur les bords du domaine s'écrivent :

$$(E) \begin{cases} (\rho Y_A)_t + \vec{\nabla} \cdot (\vec{V} \cdot \rho Y_A) + \vec{\nabla} \cdot (-\rho D_A \nabla \vec{Y}_A) = \Omega_A & \text{sur } \Omega \\ \rho_A \vec{V}_A \cdot \vec{n}_{\partial\Omega} = -\rho D_A \nabla \vec{Y}_A = -k_w \rho Y_A & \text{sur } \partial\Omega \cap \text{paroi} \\ Y_A = Y_{A,\infty} & \text{sur } \partial\Omega \cap \text{Entrée} \end{cases} \quad (21)$$

En appliquant les relations obtenues précédemment, on obtient la formulation variationnelle suivante :

$$(E) \Leftrightarrow \begin{aligned} & \int_{\Omega} \rho D_A \nabla \vec{Y}_A \nabla \vec{\phi} \\ & + \int_{\Omega} (\rho Y_A)_t \phi - \rho_A \vec{V} \nabla \vec{\phi} - \Omega_A \phi \\ & - \int_{\partial\Omega \cap \text{paroi}} k_w \rho_A \phi \\ & + \int_{\partial\Omega_{\infty}} \rho_{A,\infty} \vec{V} \cdot \vec{n}_{\partial\Omega} \phi = 0 \end{aligned} \quad (22)$$

Écrit sous cette forme, la méthode mixte traite la première intégrale de (E) par une formulation Éléments Finis et la deuxième intégrale par une intégration Volumes Finis (ce qui consiste à multiplier par les fonctions caractéristiques associées respectivement aux deux méthodes). Enfin, les deux intégrales de bord sont traitées comme il a été décrit plus haut.

7 Résultats préliminaires

7.1 Conditions du cas-test

Comme expérience préliminaire, nous avons simulé un écoulement visqueux réactif bidimensionnel autour d'un cylindre circulaire et nous avons comparé les résultats produits par les 7 modèles pour lesquels une convergence a pu être obtenue. Les conditions de l'écoulement sont :

$M_{\infty} = 25$	$h = 78 \text{ km}$	$\rho_{\infty} = 2.621 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^3$
-------------------	---------------------	--

FIG. 9 – *Maillage utilisé*

Nous avons utilisé un maillage de 3869 points que l'on peut voir à la figure 9. Les points ont été accumulés dans la couche limite perpendiculairement à la paroi. La distance entre le point d'arrêt et le point le plus proche de la grille est d'environ $13\mu\text{m}$, le rayon du cylindre étant d'1 m.

L'écoulement a été calculé pour les cas suivants :

- 1 – Paroi non catalytique ($\gamma_O = \gamma_N = 0$)
- 2 – Paroi partiellement catalytique : modèle de Scott.
- 3 – Paroi partiellement catalytique : modèle de Zoby.
- 4 – Paroi partiellement catalytique : modèle de Seward.
- 5 - 7 – Paroi partiellement catalytique : modèle de Willey 1,2,4.
- 8 – Paroi totalement catalytique.

7.2 Résultats et commentaires

Les modèles de catalyse n'affectent l'écoulement que dans proximité immédiate de la paroi. Par conséquent les valeurs de champ sont sensiblement les mêmes dans tous les cas. Sur les figures 10 et 11, on présente le flux de chaleur dans chacun des cas cités. La comparaison entre la paroi non-catalytique et totalement catalytique montre que le flux de chaleur pour la paroi totalement catalytique est à peu près dix fois plus grand que dans le cas non-catalytique. C'est un résultat bien connu. On remarquera de façon plus intéressante sur la fig. 11 que le flux de chaleur le plus élevé, qui correspond aux modèles de Willey 1, 2 sont de 75% plus élevé que pour le cas non-catalytique. Ceci prouve qu'une évaluation correcte du flux de chaleur passe nécessairement par un modèle valide pour la catalyse. Une autre remarque est que 4 de Willey et le modèle de Zoby et Scott sont très proches. Ce résultat n'est pas surprenant si on regarde attentivement la fig. 6. Pour une température de paroi d'environ

1150 K, on peut voir que les trois courbes s'intersectent. Puisque ces trois modèles dépendent uniquement de la température et que la paroi est supposée isotherme, ils donnent le même coefficient de recombinaison et le même flux de chaleur. Nous ne sommes pas parvenus à obtenir une convergence satisfaisante avec le 4^{ème} modèle de Willey mais comme on peut le voir sur la fig. 5, c'est le modèle qui donne le plus faible coefficient de recombinaison de tous les modèles envisagés dans ce rapport. De plus, considérer que le processus de recombinaison de Langmuir-Hinshelwood se produit seul et non pas concurrentiellement avec le modèle d'Eley-Rideal semble une hypothèse erronée pour l'ensemble des auteurs (tout au moins dans cette plage de température).

A la fig. 12, où l'on reporte les distributions des fractions massiques d'oxygène le long de la paroi, on peut voir d'abord sur la courbe correspondant à la paroi non-catalytique qu'à un tel Mach l'oxygène diatomique est entièrement dissocié tandis que l'azote se dissocie seulement jusqu'à 50% environ (13). Sur les deux figures 12 and 13, le 4^{ème} modèle de Willey et le modèle de Scott donnent les mêmes résultats. C'est le cas pour le modèle de Zoby également (non reporté ici). Dans le premier et deuxième modèle de Willey, l'oxygène et l'azote monoatomiques tendent à se recombinaison plus que pour les autres modèles et sont très similaires. On ne trouve pas d'amélioration réelle en utilisant le modèle 2 plutôt que le 1. Pour ces modèles, l'équilibre est pratiquement atteint pour le point le plus élevé du cylindre.

8 Conclusion

Ce rapport traite des phénomènes de catalyse pour les écoulements hypersoniques. On a implémenté différents modèles de recombinaison à la paroi dans un code numérique 2D et on compare les résultats obtenus avec les différents modèles pour une simulation d'écoulement hypersonique autour d'un corps émoussé.

On a montré que le flux de chaleur à la paroi pour des nombres de Mach élevés est très sensible aux valeurs des coefficients de recombinaison et donc qu'une prédiction exacte de ce flux de chaleur ne peut être obtenue qu'au prix d'une simulation détaillée de l'interaction gaz-surface. Une comparaison des modèles a montré de grandes différences entre les modèles étudiés.

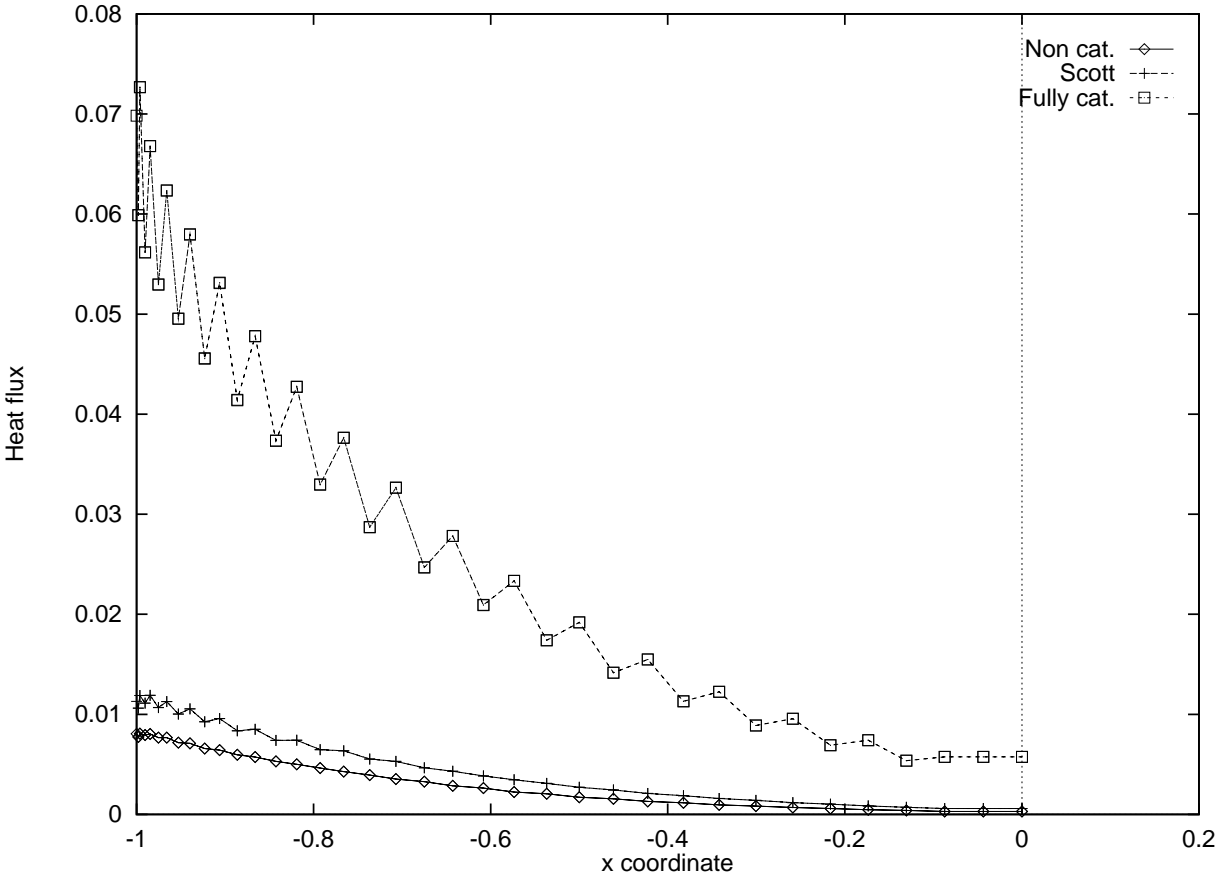


FIG. 10 – Flux de chaleur dans les cas non-catalytiques, totalement catalytique et pour le modèle de Scott

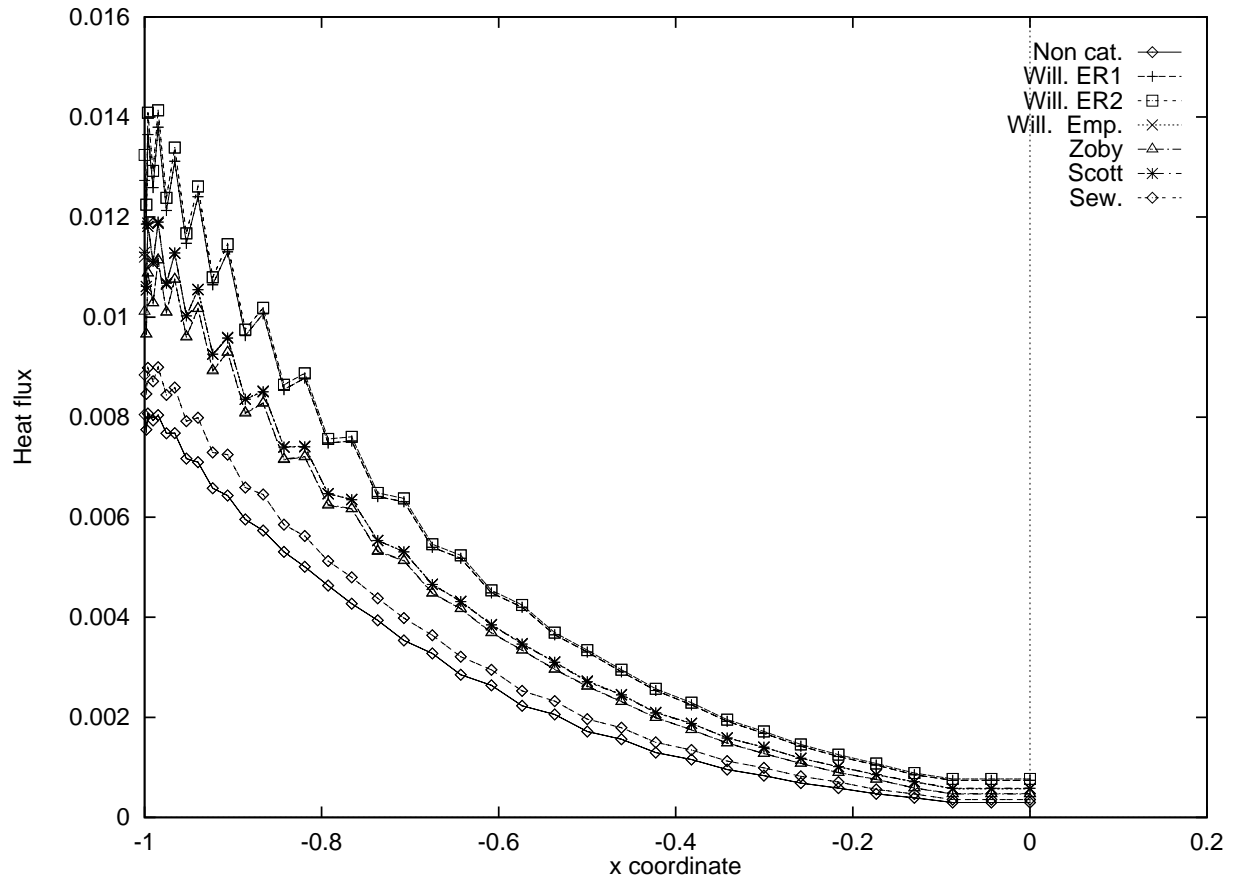


FIG. 11 – Flux de chaleur pour les modèles de Scott, Seward, Willey, Zoby

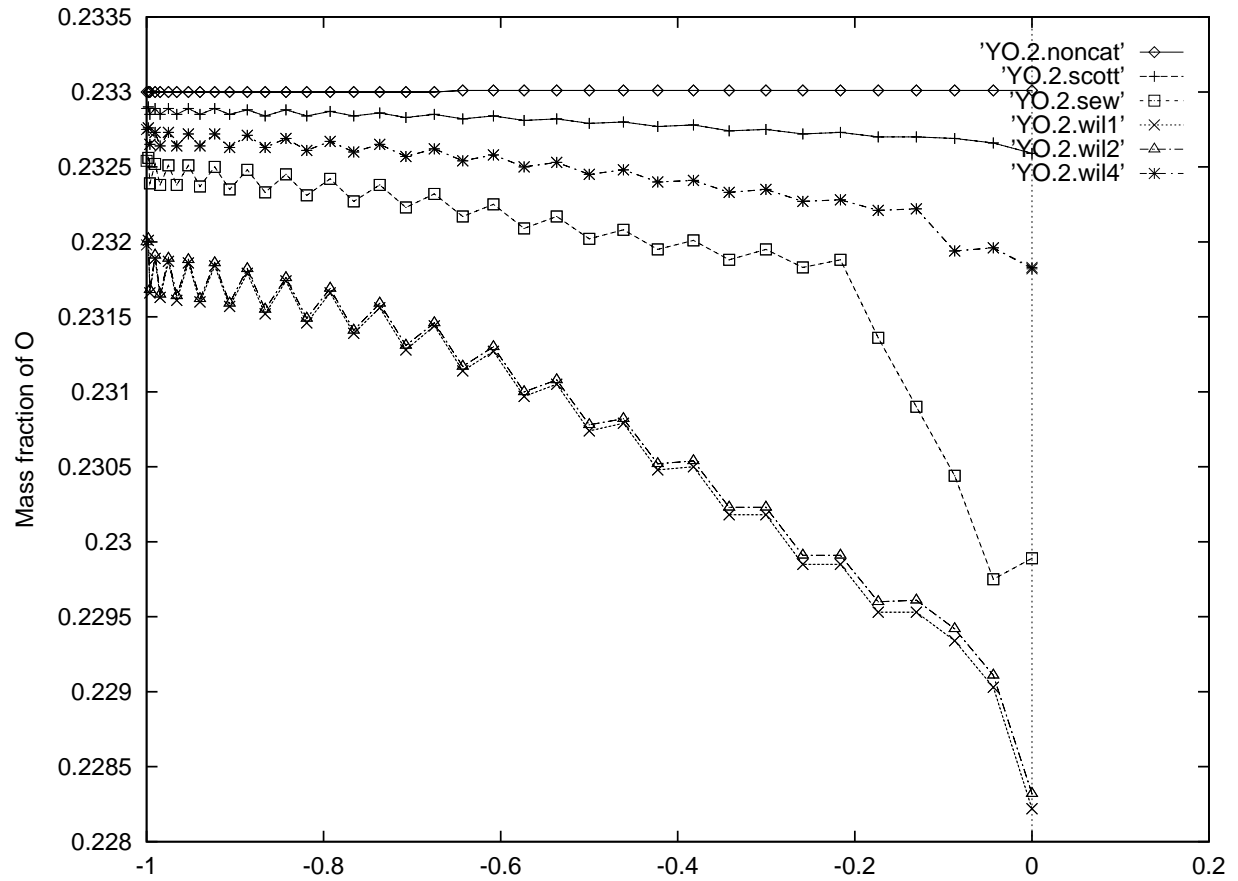


FIG. 12 – Fraction massique de l'oxygène monoatomique pour les différents modèles.

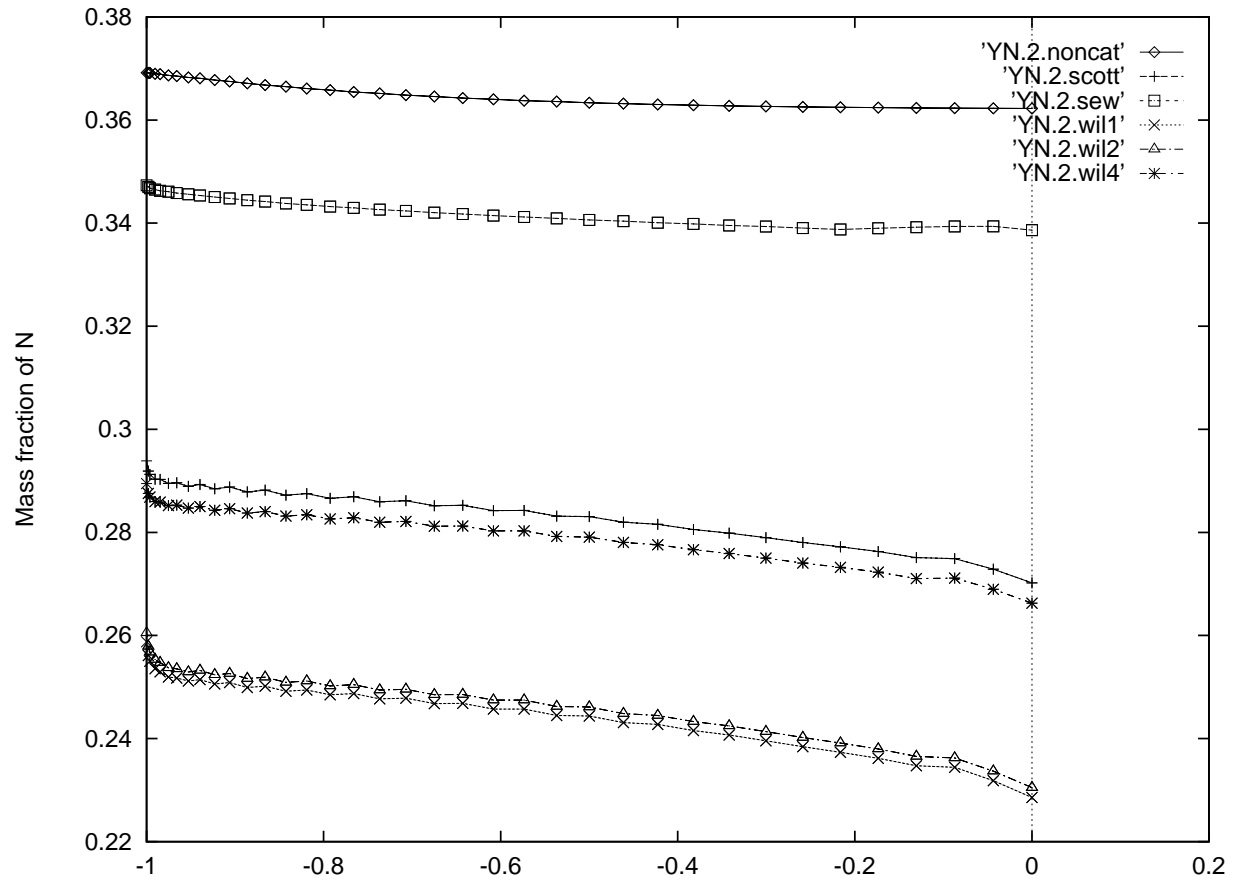


FIG. 13 – Fraction massique de l'oxygène monoatomique pour les différents modèles.

Annexe : Valeurs pour les paramètres

8.1 Modèles de Willey

Modèle	Parametres	Unités	Valeur
1	k_{20}	-	0.020155
	k'_{20}	-	0.021953
	Ea_2	KJ/mole	13.235
	Ea'_2	KJ/mole	13.580
	K_a	-	5.7376 e-16
	K'_a	-	1.0647 e-07
	D	KJ/mole	520.888
	D'	KJ/mole	249.318
2	k_{20}	-	0.019763
	k'_{20}	-	0.021660
	Ea_2	KJ/mole	13.186
	Ea'_2	KJ/mole	13.545
	K_a	-	8.6919 e-40
	K'_a	-	1.2309 e-33
	D	KJ/mole	574.340
	D'	KJ/mole	359.890
3	k_{20}	atoms/m ² /sec	8.1484 e+22
	k'_{20}	atoms/m ² /sec	1.5283 e+23
	Ea_2	KJ/mole	12.676
	Ea'_2	KJ/mole	14.209
	K_a	m ³ /atom	1.8112 e-38
	K'_a	m ³ /atom	1.9649 e-19
	D	KJ/mole	574.340
4	k_{20}	-	7.4805 e-01
	k'_{20}	-	3.9885 e-02
	Ea_2	KJ/mole	58.861
	Ea'_2	KJ/mole	20.409
	K_{30}	-	4.2845 e-04
	K'_{30}	-	2.4275 e-04
	Ea_3	KJ/mole	4.189
	$E'a_3$	KJ/mole	2.677
	K_a	-	1.4158 e-14
	K'_a	-	2.8098 e-08
	D	KJ/mole	458.036
	D'	KJ/mole	574.340

8.2 Modèle de Seward

Parametres	Unités	Valeur
D	KJ/mole	339.000
D'	KJ/mole	353.000
E_a	KJ/mole	4.185
E'_a	KJ/mole	4.593
C_a	atoms/m ²	7.94 e+19
C'_a	atoms/m ²	1.10e+20
P_0	-	1.79e-04
P'_0	-	2.25e-04
P_2	1/K	2.92e-03
P'_2	1/K	3.12e-03
$MaxP$	-	0.10
$MaxP'$	-	0.04
S_{01}	-	5.01 e-01
S'_{01}	-	3.16 e-01
S_1	1/K	-2.00 e-03
S'_1	1/K	-2.00 e-03
D'	KJ/mole	262.921

Références

- [1] Désidéri J.-A., Glinsky N., Hettena E. "Hypersonic Reactive Flow Computations" *Computers and Fluids*, 18 (2): 151-182, 1990.
- [2] Didier, R. "Chimie Générale" *Technique et Documentation, Lavoisier, 1984.*
- [3] Godart, C., Salvetti, M. V., Désidéri, J. A. "Numerical appraisal of coupled thermochemical models for hypersonic inviscid reacting flow" *Experimentation, Modelling, Computation in Flow, Turbulence and Combustion, Vol. 2, B. N. Chetverushkin, J. A. Désidéri, Yu. A. Kuznetsov, J. Périaux, Kh. A. Muzafarov, O. Pironneau (Eds.), John Wiley & Sons, 1996.*
- [4] Goulard, R.J. "On Catalytic Recombination Rates in Hypersonic Stagnation Heat Transfer" *Jet Propulsion, Vol. 28, 1958, pp.737-745.*
- [5] Kuznetsov, M. M., Nikol'skiy, V. S. "Effect of Catalytic Properties of the Wall and of the Composition1 of the Gas on the Heat Flux in Hypersonic Flows over Blunt Bodies", *Journal of Fluid Mechanics-Soviet Research, Vol. 20, No. 6, November-December 1991.*
- [6] Miller, J. H., Tannehill, J. C., Wadawadigi, G., Edwards, T. A., Lawrence, S. L. "Computation of Hypersonic Flows with Finite Catalytic Walls", *Journal of Thermophysics and Heat Transfer, Vol. 9, No. 3, July-September 1995.*
- [7] Nasuti, F., Barbato, M., Bruno, C. "Material-Dependent Catalytic Recombination Modeling for Hypersonic Flows", *Journal of Thermophysics and Heat Transfer, Vol. 10, No. 1, Jan-March 1996.*
- [8] Park, C. "Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics", *Academic Press, 1965.*
- [9] Perrel, F. "Simulation Numérique d'Écoulements Hypersoniques Visqueux en Déséquilibre Chimique", *Thèse de Doctorat de l'École Nationale Supérieure de l'Aéronautique et de l'Espace, 1991.*
- [10] Salvetti, M. V. "Practical Models of Wall Catalysis for Hypersonic Flow Computations", *INRIA Report no. 2005, Aug. 1993.*
- [11] Salvetti, M. V. "Modélisation Numérique et Physique de Couches de Choc en Régime Hypersonique", *Thèse de Doctorat de l'Université de Nice-Sophia-Antipolis, 1993.*
- [12] Scott, C. D. "Wall Catalytic Recombination and Boundary Conditions in Nonequilibrium Hypersonic Flow - With Applications", *The Third Joint Europe/US Short Course in Hypersonics, 1990.*
- [13] Seward, W. A. "A Model for Oxygen Atom recombination on a Silicon Dioxide Surface", *Ph. D. dissertation submitted to the Air Force Institut of Technology, 1985.*
- [14] Seward, W. A., Jumper, E.J. "Oxygen Recombination on Space Shuttle Thermal-Protection-Tile Like Surfaces", *AIAA-90-0054, 28th. Aerospace Sciences Meeting, Reno, January 8-11, 1990.*
- [15] Stewart, D. A., Rakich, J. V., Lanfranco, M. J. "Catalytic Surface Experiment on the Space Shuttle", *AIAA 81-1143, 16th. Thermophysics Conference, Palo Alto, Calif., June 23-25, 1981.*
- [16] Warnatz, J. "Resolution of Gas Phase and Surface Chemistry into Elementary Reactions", *Plenary Lecture, 24th. Symposium (International) on Combustion.*

- [17] Warnatz, J. "Reacting Viscous Flow and Gas-Surface Interaction Modelling", in *Hypersonic Flows for Reentry Problems, Vol. 3*, Springer-Verlag, R.Abgrall, J.-A. Désidéri, R. Glowinski, J. Périaux Eds., 1993.
- [18] Deutschmann, O., Riedel, U., Warnatz, J. "Modeling of Nitrogen and Oxygen Recombination on Partial Catalytic Surfaces", *Journal of Heat Transfer*, Vol.117, 1995.
- [19] Willey, R. J. "Comparison of Kinetic Models for Atom Recombination on High-Temperature Reusable Surface Insulation", *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 7, No. 1, Jan-March 1993.
- [20] Zel'dovich Y.B., Raizer Y.P. "Physics of Shock Waves and High Temperature Hydrodynamic Phenomena", *Academic Press*, 1965.
- [21] Zoby, E.V., Gupta, R.N. and Simmonds, A.L. "Temperature Dependent Reaction Rate Expressions for Oxygen Recombination", *AIAA Paper 84-0224*, 22nd Aerospace Sciences Meeting, Reno, Nev., Jan. 9-12, 1984.



Unité de recherche INRIA Lorraine, Technopôle de Nancy-Brabois, Campus scientifique,
615 rue du Jardin Botanique, BP 101, 54600 VILLERS LÈS NANCY
Unité de recherche INRIA Rennes, Irisa, Campus universitaire de Beaulieu, 35042 RENNES Cedex
Unité de recherche INRIA Rhône-Alpes, 655, avenue de l'Europe, 38330 MONTBONNOT ST MARTIN
Unité de recherche INRIA Rocquencourt, Domaine de Voluceau, Rocquencourt, BP 105, 78153 LE CHESNAY Cedex
Unité de recherche INRIA Sophia-Antipolis, 2004 route des Lucioles, BP 93, 06902 SOPHIA-ANTIPOLIS Cedex

Éditeur
INRIA, Domaine de Voluceau, Rocquencourt, BP 105, 78153 LE CHESNAY Cedex (France)
ISSN 0249-6399