

UNTERSUCHUNGEN TRANSKRITISCHER CH₄/O₂-MISCHUNGEN

J. Lux, D. Zell, D. Suslov, O. Haidn
 Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V.
 Institut für Raumfahrtantriebe, Lampoldshausen, 74239 Hardthausen

1 ÜBERSICHT

Innerhalb der verschiedenen europäischen Aktivitäten im Rahmen der Entwicklung zukünftiger Raumtransportsysteme (Future Launchers Preparatory Program, FLPP) werden Treibstoffkombinationen auf Basis von Kohlenwasserstoffen untersucht¹. Bei der Betrachtung dieser so genannten *grünen Treibstoffe* hat sich insbesondere die Kombination Sauerstoff/Methan aufgrund der günstigen Eigenschaften (Kühlfähigkeit, spezifischer Impuls) als viel versprechend erwiesen². Potentielle Anwendungen von LOX/Methan-Triebwerken sind sowohl Booster/Erststufen (Vor- und Hauptbrennkammern), als auch Oberstufen.

Beim DLR Lampoldshausen finden zur Zeit experimentelle und theoretische Voruntersuchungen statt, die sich unter anderem mit den physikalischen und thermodynamischen Grundlagen der Koaxialzerstäubung von LOX/Methan beschäftigen³. Eine Grundvoraussetzung bei der Entwicklung optimierter Einspritzsysteme für Raketentriebwerke ist die genaue Kenntnis der dominierenden physikalischen Prozesse der Treibstoffinjektion und -Verbrennung. Aus diesem Grunde ist ein Ziel der aktuellen Untersuchungen, eine detaillierte Datenbasis über Hochdruckverbrennung von LOX/Methan zu erstellen, wie dies in früheren Untersuchungen schon für die Kombination LOX/Wasserstoff realisiert wurde^{4, 5}.

Mit Hilfe eines auf der Redlich Kwong Gleichung basierenden Algorithmus werden die thermodynamischen Eigenschaften des binären Gemisches CH₄/O₂ untersucht. Da speziell die Oberflächenspannung beim Strahlzerfall eine wichtige Rolle spielt, ist deren genaue Bestimmung von besonderem Interesse. Frühere Untersuchungen der Treibstoffkombination H₂/O₂ haben die Existenz von Zweiphasengebieten noch weit oberhalb der kritischen Punkte beider Komponenten ergeben⁶. Ein Vergleich der Eigenschaften der beiden Treibstoffkombinationen schließt den Bericht ab.

2 NOMENKLATUR

Zeichen	Einheit	Bedeutung
<i>a</i>	$\frac{Pa \cdot m^6 K^{0,5}}{mol^2}$	Parameter für die Attraktionskräfte zw. Molekülen
<i>b</i>	m^3/mol	Kovolumen
<i>D</i>	m	Durchmesser

Zeichen	Einheit	Bedeutung
<i>f</i>	<i>Pa</i>	Fugazität
<i>G</i>	<i>J</i>	Gibbs'sche Enthalpie
<i>k_{i,j}</i>	—	binärer Wechselwirkungsparameter
<i>P</i>	<i>Pa</i>	Druck
[<i>P</i>]	$\frac{(N/m)^{1/4}}{mol/m^3}$	Parachor
<i>P_s</i>	<i>Pa</i>	Dampfdruck
<i>R</i>	$\frac{Pa \cdot m^3}{K \cdot mol}$	allgemeine Gaskonstante
<i>Re</i>	—	Reynoldszahl
<i>T</i>	<i>K</i>	Temperatur
<i>u</i>	<i>m/s</i>	Geschwindigkeit
<i>v</i>	m^3/mol	molares Volumen
<i>We</i>	—	Weberzahl
<i>x, y</i>	—	Zusammensetzung
<i>Z</i>	—	Realgasfaktor
<i>Z</i>	—	Ohnesorgezahl
ϵ_{6-12}	<i>J</i>	Lennard-Jones Parameter
φ	—	Fugazitätskoeffizient
η	$Pa \cdot s$	Viskosität
ρ	kg/m^3	Dichte
σ	N/m	Oberflächenspannung
σ_{6-12}	<i>m</i>	Van der Waals Radius
ω	—	Pitzer azentrischer Faktor

Sub-/Superskripte

<i>c</i>	kritischer Zustand
<i>f, l</i>	flüssige Phase
<i>g, v</i>	gasförmige Phase
<i>gem</i>	Gemisch
<i>r</i>	reduzierte Größe

Abkürzungen

LOX	Flüssigsauerstoff
-----	-------------------

3 EINLEITUNG

In Raketenbrennkammern ist eine stabile und effiziente Verbrennung des Oxidator-/Treibstoffgemischs eine Grundvoraussetzung. Insbesondere die Treibstoffaufbereitung (Einspritzung, Zerstäubung, Verdampfung) und die Flammenstabilisierung im Nachlauf des Injektors beeinflussen dabei die Stabilität des gesamten Prozesses. Im speziellen Fall von Kohlenwasserstoffen spielen die charakteristischen Zeiten der chemischen Reaktion eine wichtige Rolle, da sie im Vergleich zur H₂/O₂-Verbrennung wesentlich länger sind. Dies kann

zur Kopplung mit der Brennkammerakustik und damit zu Instabilitäten führen. Darüber hinaus liegen die Zündgrenzen von CH_4/O_2 wesentlich näher zusammen als bei H_2/O_2 . Moderne Triebwerke operieren bei Brennkammerdrücken, die oberhalb des thermodynamisch kritischen Drucks von Sauerstoff (50,43 bar) liegen. Aus diesem Grunde sind die damit einhergehenden Phänomene bei der Auslegung zu berücksichtigen. Überschreitet ein Medium seinen kritischen Punkt, so geht dies mit großen Änderungen in dessen thermodynamischen Eigenschaften (Dichte, Wärmeleitfähigkeit, Diffusivität, Wärmekapazität) einher⁵. Die Oberflächenspannung geht bei Annäherung an den kritischen Punkt gegen Null und verschwindet vollkommen bei dessen Überschreitung. Eine Unterscheidung zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase existiert nicht mehr, so dass das Medium als überkritisches Fluid betrachtet werden muss. Dabei verhält es sich wie ein sehr dichtes Gas.

In diesem Beitrag soll das Phasengleichgewicht und die Oberflächenspannung einer Mischung aus Methan und Sauerstoff untersucht werden. Die Resultate geben Aufschluss über die bei der Koaxialinjektion auftretenden, grundlegenden physikalischen Prozesse im Injektor nahen Bereich und der Scherschicht zwischen den beiden Komponenten.

Die zur Berechnung des Phasengleichgewichts und der Oberflächenspannung entwickelten Algorithmen werden auf das Gemisch CH_4/O_2 angewendet und die erzielten Ergebnisse mit den Daten des bereits untersuchten Gemischs H_2/O_2 verglichen und diskutiert.

4 STOFFEIGENSCHAFTEN

Den Untersuchungen vorangestellt werden sollen die Stoffdaten der Reinstoffe Methan, Sauerstoff und Wasserstoff, die den weiteren Berechnungen zugrunde liegen (siehe Tabelle 1).

	Methan	Sauerstoff	Wasserstoff
T_c [K]	190,564	154,581	32,9380
P_c [bar]	45,992	50,430	12,8377
ρ_c [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]	162,660	436,144	31,3600
ω [-]	0,01142	0,0222	-0,2180

Tabelle 1: Charakteristische Stoffdaten⁷⁻⁹

4.1 Pitzer azentrischer Faktor

Der Pitzer azentrische Faktor, der ein Maß für die Abweichung eines Moleküls von der idealen Kugelform ist, wird mit Gl. 1 ermittelt¹⁰. Der Wert Null entspricht einer ideale Kugelform des Moleküls¹¹.

$$(1) \quad \omega = -\log \left(\frac{P_s}{P_c} \right)_{T_r=0,7} - 1$$

Je geringer die Abweichung ist, desto genauer wird die Berechnung der Stoffdaten mittels der Redlich Kwong

Gleichung. Alle beteiligten Reinstoffe zeigen nur geringe Abweichungen vom Wert Null.

4.2 Parachor

Der zur Berechnung der Oberflächenspannung benötigte Parachor kann mit verschiedenen Verfahren bestimmt werden, die u.a. von Sudgen¹², Lennard-Jones und Corner¹³ sowie Escobedo und Mansoori¹⁰ untersucht wurden. Aus den unterschiedlichen Methoden wird dem empirischen Ansatz von Sudgen gefolgt. Der Parachor $[P]$ wird hier als Temperatur unabhängige Konstante aufgefasst, die sich aus dem Aufbau des Moleküls ergibt. Alternativ kann eine Berechnung durch Gl. 2 erfolgen.

$$(2) \quad [P] = A \cdot \varepsilon_{6-12}^{0,25} \cdot \sigma_{6-12}^{2,5} \cdot 10^{23}$$

Die Parameter ε_{6-12} und σ_{6-12} stellen die Potentialtiefe des Lennard-Jones (6-12) Potentials und den Van der Waals Radius dar. Der Faktor A ist stoffspezifisch und muss experimentell ermittelt werden. Für Methan kann ein Wert von 7,1 verwendet werden¹⁴.

Gl. 2 gilt in der dargestellten Form nur für Gase, die nicht zur Gruppe der so genannten *Quantengase* gehören. Sollen Quantengase in die Überlegungen mit einbezogen werden, muss eine Anpassung der Parameter ε_{6-12} , σ_{6-12} und A erfolgen oder eine alternative Methode zur Bestimmung des Parachor gewählt werden. Die in der Arbeit verwendeten Reinstoffe Methan und Sauerstoff zählen nicht zu den Quantengasen. Beide Methoden kommen für Methan auf identische Resultate. Als Betrag des Parachor $||[P]||$ wurde für Methan 73,2, für Sauerstoff 63,2 und für Wasserstoff 34,2 verwendet.

5 ZUSTANDSGLEICHUNGEN

Um das Phasengleichgewicht eines Reinstoffes oder eines Gemischs zu berechnen, werden u.a. Zustandsgleichungen benötigt. Aus den verschiedenen Typen der Zustandsgleichungen wird im Weiterem der Ansatz von Redlich Kwong verwendet, Gl. 3. Diese Gleichung gehört zu der Gruppe der kubischen Zustandsgleichungen und ist in der Lage, ein Phasengleichgewicht zwischen einer Gas- und Flüssigkeitsphase zu berechnen. Die Abweichungen der Redlich Kwong Gleichung sind stoffspezifisch. Für das Gemisch CH_4/O_2 sind nur geringe Abweichungen zu erwarten, da die beteiligten Stoffe nicht polar sind und eine nahezu ideale Kugelform aufweisen. Somit werden durch die Redlich Kwong Gleichung die dominierenden molekularen Kräfte erfasst.

$$(3) \quad P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a}{\sqrt{T} \cdot v \cdot (v+b)}$$

$$(4) \quad a = \frac{0,42748 \cdot R^2 \cdot T_c^{2,5}}{P_c}$$

$$(5) \quad b = \frac{0,08664 \cdot R \cdot T_c}{P_c}$$

Die Redlich Kwong Gleichung stellt eine Weiterentwicklung der Van der Waals Gleichung dar. Der Vorteil entsteht durch die Berücksichtigung von sowohl repulsiven als auch attraktiven Kräften und der Einbeziehung eines stoffspezifischen Eigenvolumens der Moleküle.

Durch die Anpassung der Parameter a und b können verschiedene Reinstoffe oder Gemische berechnet werden. Um die Parameter der Redlich Kwong Gleichung auf das Gemisch CH_4/O_2 anwenden zu können, müssen die kritischen Werte des Gemisches modelliert werden. Dies wird mit Hilfe von Mischungsregeln realisiert.

6 MISCHUNGSREGELN

Die kritischen Werte des Gemisches CH_4/O_2 werden mit den klassischen Mischungsregeln ermittelt.

$$(6) \quad a_{\text{gem}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$$

$$(7) \quad b_{\text{gem}} = \sum_{i=1}^n y_i b_i$$

Der in Gl. 6 vorkommende binäre Wechselwirkungsparameter k_{ij} berücksichtigt die Abweichung des Wechselwirkungsverhaltens des Moleküls von einem idealen Verhalten. Ob der binäre Wechselwirkungsparameter eine Konstante darstellt oder von der Temperatur abhängt, ist Stoff abhängig und kann nur durch experimentelle Untersuchungen ermittelt werden¹⁵. In Anlehnung an die Arbeiten von Delplanque et. al.¹⁶ sowie Hsieh et. al.¹⁷ wurde der binäre Wechselwirkungsparameter zu Null gesetzt.

7 BERECHNUNGSALGORITHMUS

Das Erreichen des mechanischen, thermischen und chemischen Gleichgewichts ist ein hinreichendes Kriterium für ein stabiles Phasengleichgewicht. Während das thermische und das mechanische Gleichgewicht durch die Vorgaben von identischen Temperaturen und Drücken in den einzelnen Phasen erreicht werden, müssen die Fugazitäten der einzelnen Stoffe in den unterschiedlichen Phasen äquivalent sein, um das chemische Gleichgewicht zu erlangen. Diese Bedingung wird durch Gl. 8 beschrieben.

$$(8) \quad f_i^l = \varphi_i x_i P = f_i^v$$

Bei vorgegebenem Druck kann die Fugazität in Abhängigkeit der Zusammensetzung bestimmt werden, wenn der Fugazitätskoeffizient φ_i bekannt ist.

$$(9) \quad RT \ln(\varphi) = \int_v^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, v, n} - \frac{RT}{v} \right] dv - RT \ln(Z)$$

Gl. 9 zeigt die Abhängigkeit des Fugazitätskoeffizienten von der Zusammensetzung, dem molaren Volumen v , dem Kompressibilitätsfaktor Z und der Temperatur T .

7.1 Kompressibilitätsfaktor

Der Kompressibilitätsfaktor kann mit Hilfe der Redlich Kwong Gleichung ermittelt werden.

$$(10) \quad Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) Z - AB = 0$$

$$(11) \quad A = \frac{a_{\text{gem}} P}{R^2 \cdot T^{2,5}}$$

$$(12) \quad B = \frac{b_{\text{gem}} P}{RT}$$

Die kubische Struktur von Gl. 10 führt zu einer Lösungsmenge von bis zu drei Lösungen pro Phase. Die Untersuchung des Gemisches CH_4/O_2 beinhaltet sechs mögliche Lösungen. Um die physikalisch sinnvollen Lösungen zu finden, wurde die Existenz eines globalen Minimums der Gibbs'schen Enthalpie in den einzelnen Phasen genutzt¹⁵. Die Gibbs'sche Enthalpie wurde mittels Gl. 13 für alle nicht komplexen Lösungen berechnet.

$$(13) \quad G_j = G_0 + RT \sum_{k=1}^n x_{kj} \ln [x_{kj} \varphi_{kj} P]$$

Die beiden Kompressibilitätsfaktoren, deren Gibbs'sche Energie die beiden Minima ergeben, stellen die stabile Lösung für die beiden beteiligten Phasen dar. Die Zuordnung der beiden Kompressibilitätsfaktoren zu der Gas- oder Flüssigkeitsphase kann laut Aavatsmark¹⁸ anhand deren Betrag erfolgen. Der betragsmäßig kleinere Wert wird der Flüssigkeitsphase zugeordnet, während der größere entsprechend der Gasphase zugeordnet wird.

Letztlich ergibt sich nach Einsetzen der Redlich Kwong Gleichung und den klassischen Mischungsregeln für den Fugazitätskoeffizienten Gl. 14.

$$(14) \quad \ln(\varphi_i) = \frac{b_i}{b_{\text{gem}}} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \cdot \left[\frac{2 \sum_{j=1}^n x_j a_{ij}}{a_{\text{gem}}} - \frac{b_i}{b_{\text{gem}}} \right] \cdot \ln \left(1 + \frac{B}{Z} \right)$$

Durch Vorgabe von Temperatur, Druck und Zusammensetzung können der Kompressibilitätsfaktor und folglich die Fugazität berechnet werden.

Das Gleichungssystem zur Berechnung des Phasengleichgewichts ergibt sich nach gleichsetzen der Fugazitäten der einzelnen Reinstoffe, Gl. 15 und Gl. 16. Die Massenerhaltung wird durch Gl. 17 und Gl. 18 gewährleistet.

$$(15) \quad x_{O_2}^f \cdot \varphi_{O_2}^f = x_{O_2}^g \cdot \varphi_{O_2}^g$$

$$(16) \quad x_{CH_4}^f \cdot \varphi_{CH_4}^f = x_{CH_4}^g \cdot \varphi_{CH_4}^g$$

$$(17) \quad x_{CH_4}^f + x_{O_2}^f = 1$$

$$(18) \quad x_{CH_4}^g + x_{O_2}^g = 1$$

Das Gleichungssystem kann nicht analytisch gelöst werden, weshalb der iterative Nelder-Mead Algorithmus verwendet wurde, um die Zusammensetzungen der beiden Phasen zu berechnen. Bei der Wahl sinnvoller Startwerte hat sich der Algorithmus als stabil erwiesen.

2.1.1 Gleichgewichtsbedingungen zwischen Flüssig- und Gasphase einer H₂/O₂-Mischung

Im einfachsten Fall, einem Einstoffsystem, ist ein Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase gegeben, wenn der Systemdruck dem Dampfdruck und die Temperatur der dazu passenden Siedetemperatur des Mediums entspricht. Die Abhängigkeit zwischen Dampfdruck und Siedetemperatur wird durch die Dampfdruckkurve beschrieben. Bei steigender Siedetemperatur steigt auch der entsprechende Dampfdruck und damit die Dichte der Gasphase. Wie bereits oben erwähnt, ist der kritische Druck dadurch definiert, daß in diesem Punkt die Dichte der Gasphase gleich der Dichte der Flüssigkeit wird, und somit kein Unterschied mehr zwischen den beiden Phasen existiert. Folglich ist oberhalb des kritischen Drucks kein Phasengleichgewicht mehr möglich, man befindet sich im sogenannten überkritischen Bereich. Allerdings kann für ein Mehrstoffsystem, auch bei Drücken oberhalb der kritischen Drücke der Einzelkomponenten, ein Gleichgewicht zwischen Flüssig- und Gasphase existieren. Dies soll im Weiteren näher untersucht werden.

Die experimentelle Bestimmung des Phasengleichgewichts einer H₂/O₂-Mischung im relevanten Bereich (Hochdruck) ist aufgrund der Reaktionsfreudigkeit dieses Gemisches problematisch. Deshalb ist man oftmals auf Berechnungsmodelle für Realgase angewiesen (z.B. Redlich-Kwong) [34, 35, 36]. Bild 2.1 zeigt die berechneten Molanteile im Gleichgewichtszustand für ein H₂/O₂-Zweistoffsyste [37]:

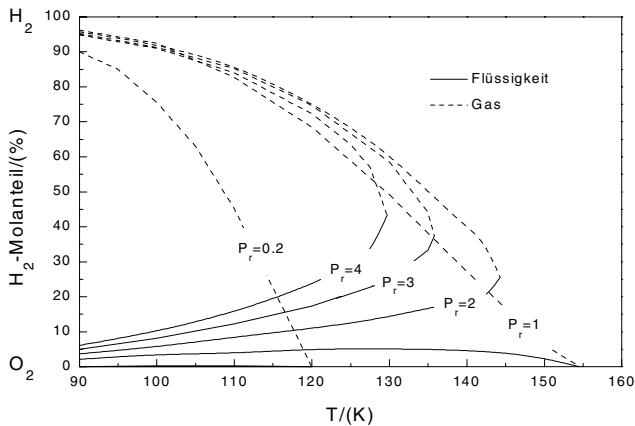


Bild 2.1: Gerechnetes Phasengleichgewicht zwischen O₂ und H₂ Bild 1: Phasengleichgewicht H₂/O₂⁶

Der reduzierte Druck p_r ist folgendermaßen definiert:

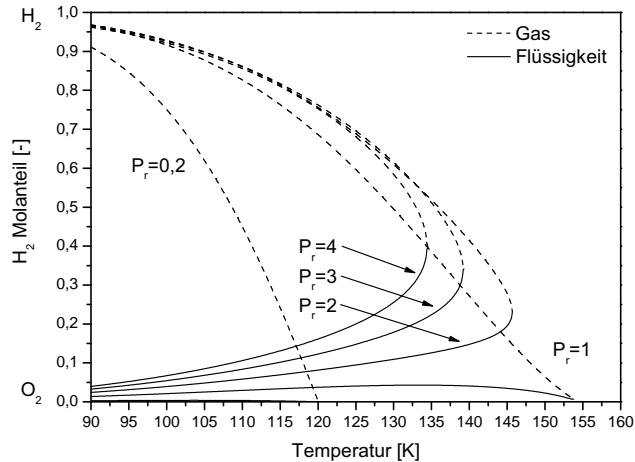


Bild 2: Berechnetes Phasengleichgewicht H₂/O₂

Ein Vergleich der Bilder 1 und 2 zeigt die Einflüsse der Quantengaseffekte auf das Phasengleichgewicht. Die Abweichungen betragen bis zu 7,6 % in den Zusammensetzungen und 4 % in den Temperaturwerten. Der qualitative Verlauf des Phasengleichgewichts wird dabei nicht beeinflusst. Ein Zweiphasengebiet konnte bis zu Druckniveaus weit über den kritischen Drücken der einzelnen Reinstoffe ermittelt werden. Das Phasengleichgewicht von CH₄/O₂ weist einen deutlich unterschiedlichen Verlauf auf.

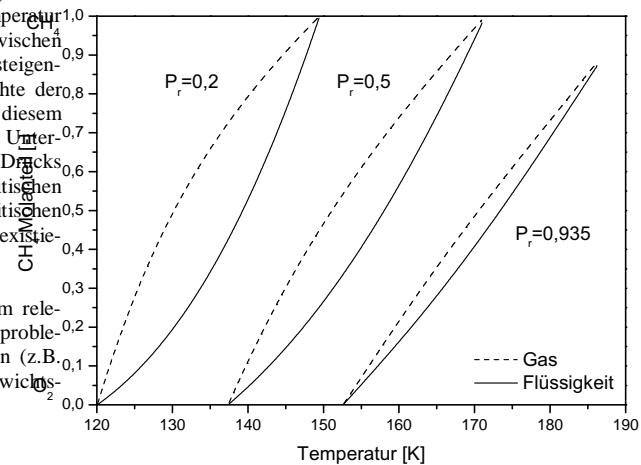


Bild 3: Phasengleichgewicht CH₄/O₂

Bild 3 zeigt die Phasengleichgewichte des Systems CH₄/O₂ bei reduzierten Drücken zwischen $P_r = 0,2$ und $P_r = 0,935$. Der Druckbereich, in dem Phasengleichgewichte existieren, erstreckt sich beim Gemisch CH₄/O₂ bis zu einem Druck von $P_r = 0,935$.

9 OBERFLÄCHENSPANNUNG

Die Zerstäubungs- und Verdampfungsprozesse in einer Brennkammer lassen sich durch dimensionslose Kennzahlen charakterisieren.

$$(20) \quad We = \frac{\rho \cdot u^2 \cdot D}{\sigma}$$

$$(21) \quad Re = \frac{\rho \cdot u \cdot D}{\eta}$$

$$(22) \quad Z = \frac{\sqrt{We}}{Re}$$

Wie Bild 4 zeigt, können die Zerfallsbereiche allgemein anhand der Ohnesorgezahl und der Reynoldszahl abgegrenzt werden.

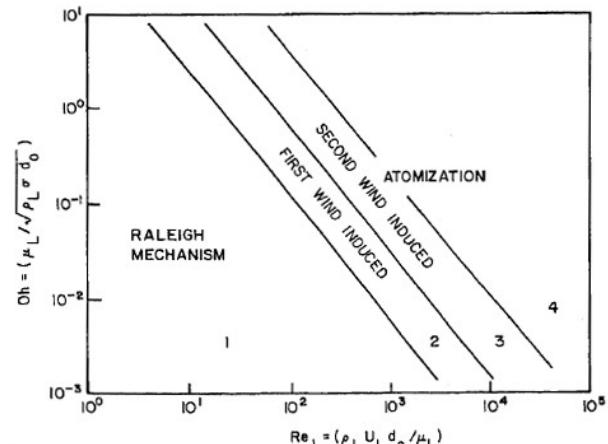


Bild 4: Charakteristische Zerfallsbereiche¹⁹

Die Ohnesorgezahl Z steht in Abhängigkeit der Oberflächenspannung, die wiederum durch die Zusammensetzung der einzelnen Phasen beeinflusst wird.

Der quantitative Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und der Oberflächenspannung folgt aus der Macleod Sudgen Korrelation²⁰.

$$(23) \quad \sigma^{1/4} = \sum_{i=1}^n [P_i] \cdot (x_{i,f} \rho_{i,f} - x_{i,g} \rho_{i,g})$$

Durch die Berechnung der Phasengleichgewichte sind die Zusammensetzungen in den einzelnen Phasen bekannt. Mit Hilfe des Kompressibilitätsfaktors wurde die Dichte in den einzelnen Phasen ermittelt. Nach der Wahl des Parachor $[P]$ für die beteiligten Reinstoffe wurde die Oberflächenspannung für das Gemisch CH_4/O_2 berechnet.

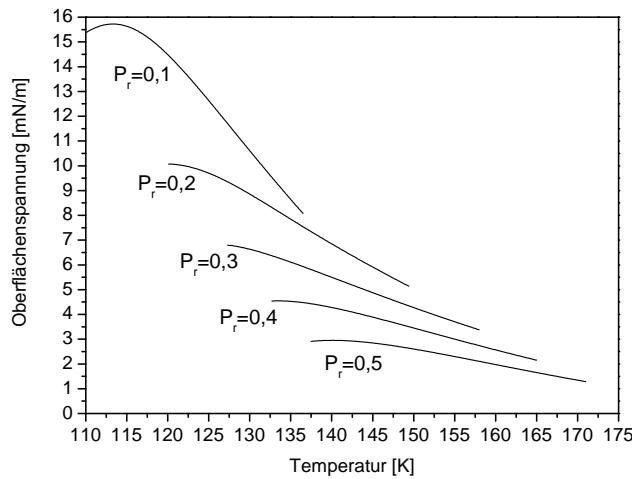


Bild 5: Oberflächenspannung CH_4/O_2 , $P_r \leq 0,5$

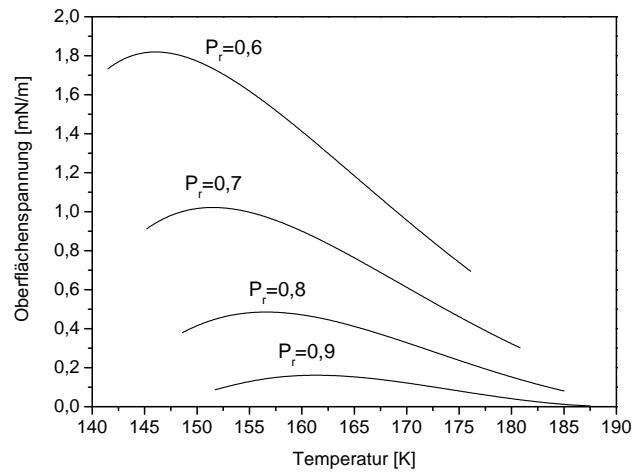


Bild 6: Oberflächenspannung CH_4/O_2 , $P_r > 0,5$

10 DISKUSSION

Die Analyse des Phasengleichgewichts im Gemisch H_2/O_2 zeigt ein Zweiphasengebiet, welches bei Drücken

existiert, die weit oberhalb der kritischen Drücke der Einzelkomponenten liegen. Durch die berechneten Daten lässt sich die Existenz dieses Zweiphasengebiets abgrenzen.

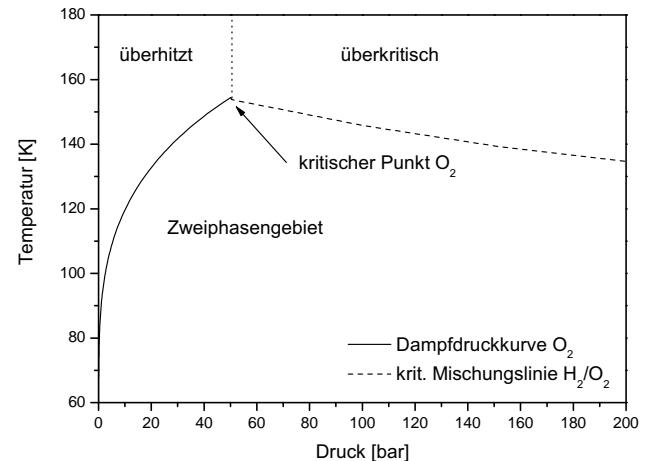


Bild 7: Kritische Mischungslinie H_2/O_2

In Bild 7 wird das Existenzgebiet des Phasengleichgewichts dargestellt. Bei reduzierten Drücken bis zu $P_r = 1$ bildet die Dampfdruckkurve die druckabhängige Temperaturgrenze des Zweiphasengebiets. Ab einem Niveau von $P_r = 1$ wird das Zweiphasengebiet durch die kritische Mischungslinie begrenzt. Die kritische Mischungslinie setzt sich aus den kritischen Punkten des Gemisches bei variierendem Druck zusammen. Bei Erreichen der kritischen Mischungslinie geht das binäre Gemisch in den überkritischen Zustand über. Unterhalb der kritischen Mischungslinie befindet sich das Gemisch im transkritischen Bereich.

Der Verlauf der Oberflächenspannung des Gemisches H_2/O_2 laut Ivancic⁶ ist in Bild 8 dargestellt.

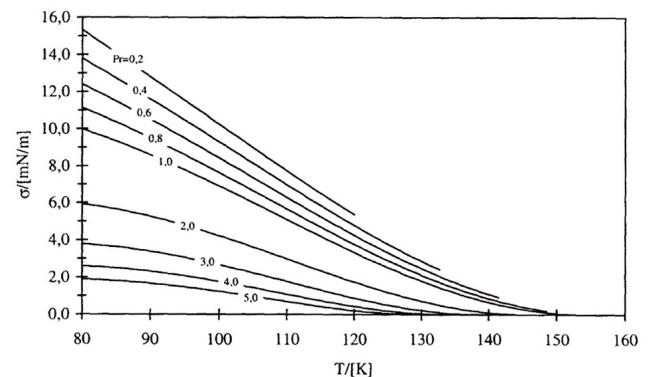


Bild 8: Oberflächenspannung H_2/O_2 ⁶

Die Oberflächenspannung sinkt bis zum Erreichen des kritischen Punktes ab. Oberhalb eines Druckniveaus von $P_r = 1$ fällt die Oberflächenspannung auf Null ab, wenn die kritische Temperatur erreicht wird. Ab diesem Punkt nimmt die Oberflächenspannung den Wert Null an und das Gemisch wechselt in den überkritischen Bereich.

Im Gemisch CH_4/O_2 existiert kein Phasengleichgewicht im transkritischen Bereich. Die Dampfdruckkurven der Reinstoffe Methan und Sauerstoff bilden die Grenzen des Zweiphasengebiets.

Der Vergleich der thermodynamischen Eigenschaften der untersuchten Gemische zeigt, dass das Gemisch H_2/O_2 bis zu Drücken von mehr als 200 bar noch eine Oberflächenspannung aufweist, solange die jeweilige kritische Mischungstemperatur nicht überschritten wird.

Im Gemisch CH_4/O_2 existiert dagegen kein transkritischer Bereich. Oberhalb von $P_r = 0,935$ (47,15 bar) ist kein Zweiphasengebiet und keine Oberflächenspannung mehr vorhanden. Bei der Interpretation der Ergebnisse im Bezug auf die Vorgänge in der Brennkammer muss allerdings berücksichtigt werden, dass bei der Zerstäubung nicht nur das binäre Gemisch CH_4/O_2 beteiligt ist, sondern auch Verbrennungsprodukte wie z.B. Wasserdampf.

LITERATUR

[1] PRECLIK, D. ; KNAB, O. ; HAGEMANN, G. ; MÄDING, C. ; HAESELER, D. ; HAIDN, O. ; WOSCHNAK, A. ; DEROSA, M.: LOX/Hydrocarbon Preparatory Thrust Chamber Technology Activities in Germany. In: *41th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*. Tucson, AZ, July 2005. – AIAA 2005-4555

[2] BURKHARDT, H. ; SIPPEL, M. ; HERBERTZ, A. ; KLEVANSKI, J.: Kerosene vs Methane: A Propellant Tradeoff for Reusable Liquid Booster Stages. In: *Journal of Spacecraft and Rockets* 41 (2004), September-October, Nr. 5, S. 762–769

[3] LUX, J. ; SUSLOV, D. ; BECHLE, M. ; OSCHWALD, M. ; HAIDN, O.: Investigation Of Sub- And Supercritical LOX/Methane Injection Using Optical Diagnostics. In: *42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*. Sacramento, CA, July 2006. – AIAA 2006-5077

[4] MAYER, W. ; TAMURA, H.: Propellant Injection in a Liquid Oxygen/Gaseous Hydrogen Rocket Engine. In: *Journal of Propulsion and Power* 12 (1996), November-December, Nr. 6, S. 1137–1147

[5] MAYER, W. O. H. ; SMITH, J. J.: Fundamentals of Supercritical Mixing and Combustion of Cryogenic Propellants. In: YANG, V. (Hrsg.) ; HABIBALLAH, M. (Hrsg.) ; HULKA, J. (Hrsg.) ; POPP, M. (Hrsg.): *Liquid Rocket Thrust Chambers: Aspects of Modelling, Analysis, and Design* Bd. 200. AIAA Progress in Aeronautics and Astronautics, 2004, Kapitel 9, S. 339–367

[6] IVANCIC, B.: *Untersuchungen zur Strömung und Verbrennung im Einspritzgebiet von LOX/H₂-Raketenbrennkammern*, Institut für Verbrennungstechnik, Universität Stuttgart, Dissertation, 2001

[7] SETZMANN, U. ; WAGNER, W.: A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 1000 MPa. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 20(6) (1991), S. 1061–1151

[8] YOUNGLOVE, B. A.: Thermophysical Properties of Fluids. I. Argon, Ethylene, Parahydrogen, Nitrogen, Nitrogen Trifluoride, and Oxygen. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11 (1982), February, Nr. 1, S. 1–354

[9] SCHMIDT, R. ; WAGNER, W.: A New Form of the Equation of State for Pure Substances and its Application to Oxygen. In: *Fluid Phase Equilibria* 19 (1985), S. 175–200

[10] ESCOBEDO, J. ; MANSOORI, G. A.: Surface Tension Prediction for Pure Fluids. In: *AIChE* 42 (1996), Nr. 5, S. 1425–1433

[11] BRUNNER, G.: *Gas Extraction*. Springer New York, 1994

[12] SUDGEN, S.: *The Parachor and Valency*. London, 1930

[13] LENNARD JONES, J. E. ; CORNER, J.: The calculation of surface tension from intermolecular forces. In: *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940), S. 1156–1162

[14] HIRSCHFELDER, J. O. ; CURTISS, C. F. ; BIRD, R. B.: *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley, New York, 1964

[15] ZAPPE, J.: *Phasengleichgewichtsberechnungen und Untersuchungen zum Stoffübergang an Einzeltropfen im System CO₂/H₂O*, Universität Heidelberg, Dissertation, 1997

[16] DELPLANQUE, J.-P. ; SIRIGNANO, W. A.: Numerical study of the transient vaporization of an oxygen droplet at sub- and super-critical conditions. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 36 (1993), Nr. 2, S. 303–314

[17] HSIEH, K. C. ; SHUEN, J. S. ; YANG, V.: Droplet Vaporization in High-Pressure Environments near Critical Conditions. In: *Combustion Science and Technology* 76 (1991), S. 111–132

[18] AAVATSMARK, I.: *Mathematische Einführung in die Thermodynamik der Gemische*. Akademie Verlag, 1995

[19] REITZ, R. D.: *Atomization and Other Breakup Regimes of a Liquid Jet*, Princeton University, Diss., 1978

[20] MACLEOD, D. B.: On a Relation Between Surface Tension and Density. In: *Trans. Far. Soc.* 19 (1923), S. 38–41