

Inhaltsverzeichnis

1.	Grundlagen der „Technischen Chemie“	1
1.1	„Technische Chemie“ als Lehrfach und als wissenschaftliche Disziplin	1
1.2	Die wirtschaftlichen Grundlagen der chemischen Produktion	3
1.2.1	Der Erlös	5
1.2.2	Die Herstellkosten	5
1.3	Chemische Industriezweige	7
1.4	Die Produkte der chemischen Industrie und der chemischen Prozeßindustrie	11
2.	Die Aufgaben der Chemischen Reaktionstechnik	14
2.1	Den Erlös beeinflussende Faktoren	15
2.2	Der Produktionsumfang (production scale) als Kostenfaktor	16
2.2.1	Einfluß der Anlagengröße auf die Kosten	16
2.2.2	Einfluß der Kapazitätsauslastung auf die Kosten	18
2.3	Die Standortfrage	20
2.4	Gesichtspunkte zur Rohstoffwahl	22
2.4.1	Rohstoffe für die Schwefelsäureproduktion	23
2.4.2	Ethylen verdrängt Acetylen als Rohstoff	24
2.4.3	Veränderte Rohstoffbasis für einige Weichmacher- und Polymerprodukte	25
2.5	Chemische Reaktionstechnik entscheidet die Verfahrenswahl	27
2.5.1	Alternativverfahren für die Herstellung von Ethylenoxid	28
2.5.2	Kreislaufführung von Zwischenproduktbildnern	29
2.5.3	Art der Energiezuführung als Verfahrenskriterium	30
3.	Wirtschaftlich optimale Prozeßführung	33
3.1	Allgemeines zur Optimierung eines chemischen Prozesses	33
3.2	Gesichtspunkte zur Optimierung eines chemischen Gesamtprozesses	35
3.3	Minimierung der Gesamtkosten einer einzelnen Verfahrensstufe bei unterschiedlicher Abhängigkeit einzelner Kostenarten von einer Prozeßvariablen	37
3.4	Einfluß der Variablen in der chemischen Prozeßstufe auf die Kosten	41
3.4.1	Reaktionstechnische Grundbegriffe	41
3.4.2	Der Umsatz als Prozeßvariable bei der Kostenminimierung	48

3.4.3	Variation der Prozeßführung mittels der Anzahl der aufeinanderfolgenden Reaktionsstufen	50
3.4.4	Die Reaktionstemperatur als Prozeßvariable bei der Optimierung der Reaktionsführung	52
3.4.5	Der Gesamtdruck als Prozeßvariable zur Kostenminimierung	56
3.4.6	Kostenbetrachtung bei variiertem Durchsatz	58
3.5	Technische Realisierung optimaler Reaktionsbedingungen	60
3.5.1	Technische Formen der Betriebsweise (diskontinuierlicher, kontinuierlicher und halbkontinuierlicher Betrieb)	61
3.5.1.1	Der Satz- oder Chargenbetrieb	61
3.5.1.2	Der Fließbetrieb	62
3.5.1.3	Der halbkontinuierliche Betrieb (Teilfließbetrieb)	63
3.5.2	Die Reaktandenkonzentration im Reaktor bei einphasigen Reaktionen	64
3.5.2.1	Grundtypen chemischer Reaktionsapparate	65
3.5.2.2	Reaktionsführung in kombinierten Reaktionsstufen	67
3.5.2.3	Der Konzentrationsverlauf im einphasigen Reaktionsmedium bei Teilfließbetrieb	69
3.5.3	Führung der Stoffströme in mehrphasigen Reaktionssystemen	71
3.5.3.1	Stoffstromführung in einem mehrphasigen Reaktionssystem mit nur einer strömenden Phase	72
3.5.3.2	Stofflicher Gleich- und Gegenstrom bei kontinuierlich betriebenen Mehrphasenreaktoren	74
3.5.4	Technische Reaktoren	76
3.5.5	Temperaturführung im Reaktor	79
3.5.5.1	Reaktoren mit ungelenktem Temperaturverlauf (Adiabatische Reaktionsführung)	81
3.5.5.2	Temperaturlenkung im Reaktor durch indirekten Wärmeaustausch ..	83
3.5.5.3	Möglichkeiten der Temperaturlenkung bei der heterogenen Gaskatalyse	89
4.	Physikalische und physikalisch-chemische Grundlagen der Chemischen Reaktionstechnik	94
4.1	Grundlagen der Veränderung von Reaktionssystemen bei Ablauf chemischer Reaktionen	94
4.1.1	Beziehung zwischen Zusammensetzung der Reaktionsmasse und Umsatz	94
4.1.2	Stöchiometrie chemischer Reaktionen	98
4.1.2.1	Zielsetzung und Grundlagen	98
4.1.2.2	Bestimmung der Schlüsselkomponenten	100
4.1.2.3	Bestimmung der Schlüsselreaktionen	102
4.1.2.4	Illustrationsbeispiel zur Stöchiometrie chemischer Reaktionen	104
4.2	Thermodynamik chemischer Reaktionen	107
4.2.1	Reaktionsenthalpie	108
4.2.1.1	Bildungsenthalpie	109
4.2.1.2	Verbrennungsenthalpie	111

4.2.1.3	Berechnung der Reaktionsenthalpie	111
4.2.2	Chemisches Gleichgewicht und Berechnung der Gleichgewichtskonstante	114
4.2.2.1	Freie Enthalpie und partielle molare freie Enthalpie	115
4.2.2.2	Die Gleichgewichtskonstante	117
4.2.2.3	Berechnung der Gleichgewichtskonstante K_a	120
4.2.3	Thermische Zustandsgleichung realer Gase	125
4.2.4	Berechnung der Fugazitäts-Koeffizienten	126
4.2.5	Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes	130
4.2.5.1	Einfluß des Druckes auf die Zusammensetzung der Reaktionsmischung im Gleichgewichtszustand	132
4.2.5.2	Berechnung von Simultangleichgewichten	133
4.2.6	Heterogene Gleichgewichte	135
4.2.7	Einfluß des Druckes auf die Reaktionsenthalpie	137
4.3	Grundlagen zur Berechnung des Wärmetransportes durch eine Trennwand	139
4.3.1	Wärmeleitung	140
4.3.2	Wärmeübergang	141
4.3.3	Wärmedurchgang	145
4.3.4	Berechnung der mittleren Temperaturdifferenz	147
4.3.5	Wärmestrahlung	148
4.4	Grundlagen zur Berechnung des Stoffübergangs und des Stoffdurchgangs	149
4.4.1	Stoffübergang	150
4.4.2	Stoffdurchgang	152
4.5	Reaktionskinetik als Grundlage reaktionstechnischer Berechnungen	156
4.5.1	Geschwindigkeitsgleichung, Reaktionsordnung und Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit homogener Reaktionen	157
4.5.2	Kinetik zusammengesetzter (komplexer) Reaktionen	162
4.5.3	Experimentelle Bestimmung des Zeitgesetzes	165
4.5.3.1	Ermittlung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstante	166
4.5.3.2	Ermittlung des Frequenzfaktors und der Aktivierungsenergie	169
4.5.4	Statistische Versuchsplanung und -auswertung	170
5.	Allgemeine Stoff- und Wärmebilanzen für einphasige Reaktionssysteme	172
5.1	Stoffbilanz	173
5.1.1	Stofftransport durch Strömung (konvektiver Stofftransport)	174
5.1.2	Stofftransport durch Diffusion (konduktiver Stofftransport)	175
5.1.3	Differentialgleichung der Stoffbilanz für einphasige Reaktionssysteme	176
5.2	Wärmebilanz	180

6.	Der diskontinuierlich betriebene Rührkessel (Satzreaktor) mit vollständiger (idealer) Durchmischung der Reaktionsmasse	184
6.1	Stoff- und Wärmebilanz	184
6.2	Berechnung des Reaktionsvolumens eines diskontinuierlich betriebenen Idealkessels	188
6.3	Isotherme Reaktionsführung	189
6.3.1	Isotherme Reaktionsführung bei zusammengesetzten Reaktionen ..	194
6.3.1.1	Reversible Reaktionen	194
6.3.1.2	Parallelreaktionen	196
6.3.1.3	Folgereaktionen (Stufenreaktionen)	197
6.3.1.4	Ausbeute und Selektivität bei komplexen Reaktionen	198
6.4	Nicht-isotherme Reaktionsführung	200
6.4.1	Adiabatische Reaktionsführung	200
6.4.2	Polytrope Reaktionsführung	202
6.5	Optimale Temperaturführung	204
6.6	Optimale Wahl des Umsatzes	206
7.	Kontinuierliche Reaktionsführung ohne Rückvermischung der Reaktionsmasse (Ideales Strömungsrohr)	209
7.1	Stoff- und Wärmebilanz des idealen Strömungsrohrs	209
7.2	Isotherme Reaktionsführung	213
7.2.1	Auswertung von Ergebnissen in Labor-Strömungsrohren	216
7.3	Nicht-isotherme Reaktionsführung	219
7.3.1	Adiabatische Reaktionsführung	219
7.3.2	Polytrope Reaktionsführung	220
7.4	Autotherme Betriebsweise von Rohrreaktoren	228
7.4.1	Adiabatisch betriebenes Strömungsrohr mit äußerem Wärmeaustausch zwischen Austrag- und Zulaufstrom	229
7.4.2	Rohrbündelreaktor mit innerem Wärmeaustausch zwischen Reaktionsmischung und Zulaufstrom	230
7.5	Abweichung vom Verhalten eines idealen Strömungsrohrs	234
8.	Kontinuierliche Reaktionsführung mit vollständiger Rückvermischung der Reaktionsmasse im Reaktor (Kontinuierlich betriebener Idealkessel und Kaskade)	235
8.1	Stoffbilanz des kontinuierlich betriebenen Idealkessels	235
8.2	Serienschaltung von kontinuierlich betriebenen Idealkesseln in einer Kaskade	241
8.2.1	Algebraische Berechnungsmethoden für Kaskaden	244
8.2.2	Graphische Berechnungsmethoden für Kaskaden	248
8.3	Wärmebilanz des kontinuierlich betriebenen Idealkessels	252
8.4	Berechnung eines kontinuierlich betriebenen Idealkessels bei der Durchführung komplexer Reaktionen	254
8.5	Stabilitätsverhalten von kontinuierlich betriebenen Idealkesseln ..	258
8.5.1	Adiabatisch kontinuierlich betriebener Idealkessel	259
8.5.2	Kontinuierlich betriebener Idealkessel mit Kühlung	263

8.6	Abweichungen technischer kontinuierlich betriebener Rührkessel vom Verhalten eines kontinuierlich betriebenen Idealkessels	272
9.	Vergleichende Betrachtung von idealem Strömungsrohr, kontinuierlich betriebenem Idealkessel und Kaskade von kontinuierlich betriebenen Idealkesseln	274
9.1	Kriterien für die Wahl des Reaktortyps bei einfachen und zusammengesetzten Reaktionen	274
9.2	Der Reaktionsweg bei zusammengesetzten Reaktionen	279
9.3	Weitere Möglichkeiten der Stoffstromführung bei zusammengesetzten Reaktionen und kontinuierlicher Betriebsweise	282
10.	Der halb-kontinuierlich betriebene ideal durchmischte Rührkessel (Teilfließbetrieb)	285
11.	Verweilzeitverteilung und Vermischung in kontinuierlich betriebenen Reaktoren	289
11.1	Verweilzeit-Summenfunktion und Verweilzeitspektrum	289
11.2	Experimentelle Ermittlung der Verweilzeit-Summenkurve und des Verweilzeitspektrums	291
11.3	Verweilzeitverhalten des kontinuierlich betriebenen Idealkessels, einer Kaskade von kontinuierlich betriebenen Idealkesseln und des laminar durchströmten Rohres	294
11.3.1	Verweilzeitverhalten des kontinuierlich betriebenen Idealkessels ...	295
11.3.2	Verweilzeitverhalten einer Kaskade von kontinuierlich betriebenen Idealkesseln	295
11.3.3	Verweilzeitverhalten eines laminar durchströmten Rohres	297
11.4	Verweilzeitverhalten realer Systeme	300
11.4.1	Verweilzeitverhalten realer, kontinuierlich betriebener Rührkessel .	300
11.4.2	Verweilzeitverhalten realer Strömungsrohre	300
11.4.2.1	Dispersionsmodell	301
11.4.2.2	Kaskaden- oder Zellenmodell	307
11.5	Umsatz in nicht idealen (realen) Reaktoren	307
11.5.1	Mikrovermischung und Makrovermischung (Segregation)	307
11.5.2	Berechnung des Umsatzes bei bekanntem Verweilzeitverhalten und bekanntem Segregationsgrad	310
11.5.3	Berechnung des Umsatzes nach dem Dispersionsmodell	314
12.	Grundlagen der chemischen Reaktionen in mehrphasigen Systemen ..	317
12.1	Effektive Reaktionsgeschwindigkeit	319
12.2	Heterogene Reaktionen an der Grenzfläche zwischen einer fluiden und einer festen Phase	323
12.2.1	Äußere Transportvorgänge bei heterogenen Reaktionen	324
12.2.1.1	Einfluß äußerer Transportvorgänge auf die Temperatureinstellung an der äußeren Oberfläche von Feststoffen	327

12.2.1.2	Beziehungen zur Berechnung von Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten	330
12.2.2	Innere Transportvorgänge bei heterogenen Reaktionen	332
12.2.2.1	Stofftransport und chemische Reaktion innerhalb poröser Feststoffe	333
12.2.2.2	Stofftransport, Wärmetransport und chemische Reaktion innerhalb poröser Feststoffe	344
12.2.3	Zusammenwirken äußerer Transportvorgänge, innerer Transportvorgänge und chemischer Reaktionen	347
12.2.3.1	Diffusion in porösen Festkörpern	354
13.	Heterogen katalysierte Gasreaktionen	361
13.1	Allgemeines über feste Katalysatoren	361
13.2	Reaktionsmechanismen heterogen katalysierter Gasreaktionen ...	363
13.3	Reaktoren für heterogen katalysierte Gasreaktionen	366
13.3.1	Festbettreaktoren	367
13.3.1.1	Ausführungsformen	367
13.3.1.2	Stoff- und Wärmebilanzen für Festbettreaktoren	372
13.3.1.3	Isotherme Reaktionsführung im Festbettreaktor	376
13.3.1.4	Adiabatische Reaktionsführung im Festbettreaktor	378
13.3.1.5	Polytrope Reaktionsführung	389
13.3.2	Wirbelschichtreaktoren (Fließbettreaktoren)	394
14.	Nicht-katalysierte heterogene Reaktionen zwischen fluiden Stoffen und Feststoffen	402
14.1	Modell mit schrumpfendem Feststoffkern	405
14.1.1	Umsatz als Funktion der Zeit für ein einzelnes Feststoffteilchen bei konstanter Zusammensetzung der fluiden Phase	408
14.2	Berechnung von Reaktoren für Reaktionen zwischen fluiden und festen Reaktionspartnern	413
14.2.1	Gleichförmige Zusammensetzung der fluiden Phase im gesamten Reaktor	413
14.2.2	Veränderliche Zusammensetzung der fluiden Phase im Reaktor ...	414
15.	Fluid-Fluid-Reaktionen	419
15.1	Überlagerung von Stofftransport und chemischer Reaktion	421
15.1.1	Physikalische Absorption	421
15.1.2	Absorption mit anschließender bzw. gleichzeitiger Reaktion	426
15.2	Reaktoren für Gas-Flüssig-Systeme	438
15.2.1	Laborreaktoren	438
15.2.2	Technische Reaktoren	440
16.	Mikroreaktionstechnik	444
16.1	Begriffe und Definitionen	444
16.2	Homogene oder homogen katalysierte Fluidreaktionen	446
16.2.1	Fluidynamik	447

16.2.2	Stoffbilanz	447
16.2.3	Wärmebilanz	449
16.2.4	Reaktorauslegung	452
16.3	Heterogen katalysierte Fluidreaktionen	454
16.3.1	Stoffbilanz	455
16.3.2	Wärmebilanz	458
16.3.3	Reaktorauslegung	460
16.4	Fluid-Fluid-Reaktionen	461
16.4.1	Fluiddynamik	462
16.4.2	Stoffbilanz	462
16.4.3	Wärmebilanz	463
16.4.4	Reaktorauslegung	464
16.5	Mikrostrukturreaktoren	464
16.5.1	Labormaßstab	464
16.5.2	Technischer Maßstab	464
17.	Reaktionstechnik der Polyreaktionen (HEINZ GERRENS)	468
17.1	Besonderheiten der technischen Herstellung von Polymeren	468
17.2	Kinetik der Polyreaktionen	471
17.2.1	Molmasse und Polymerisationsgrad	471
17.2.2	Radikalische Polymerisation	472
17.2.3	Ionische Polymerisation	478
17.2.4	Polykondensation, Polyaddition	481
17.2.5	Vergleich der drei Typen von Polyreaktionen	484
17.3	Einfluß von Reaktionsmechanismus und Reaktortyp auf die Molmassenverteilung	485
17.3.1	Diskontinuierliche Polymerisation	486
17.3.1.1	Radikalische Polymerisation im Satzreaktor/Strömungsrohr	486
17.3.1.2	Living-Polymerisation im Satzreaktor	488
17.3.1.3	Polykondensation im Satzreaktor	488
17.3.2	Kontinuierliche Polymerisation	488
17.3.2.1	Radikalische Polymerisation im kontinuierlich betriebenen Rührkessel	489
17.3.2.2	Kontinuierliche Living-Polymerisation	489
17.3.2.3	Kontinuierliche Polykondensation	489
17.4	Technische Reaktionsführung	490
17.4.1	Kontinuierliche Substanzpolymerisation von Styrol	490
17.4.2	Dynamisches Verhalten eines kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors	491
17.4.3	Copolymerisation Styrol/Acrylnitril	494
17.4.4	Kontinuierliche Herstellung von Polyethylenterephthalat	497
17.5	Heterogene Polymerisationsverfahren	499
17.5.1	Lösungspolymerisation mit Entmischung	501
17.5.2	Fällungspolymerisation	501
17.5.3	Perlpolymerisation	501

XX		Inhaltsverzeichnis
17.5.4	Emulsionspolymerisation	504
17.6	Schlußbemerkung	505
A	Mathematischer Anhang	507
A1	Nullstellenbestimmung	507
A2	Lösung von Differentialgleichungen und Differentialgleichungssystemen	509
A2.1	Analytische Lösungsmöglichkeiten	509
A2.2	Numerische Behandlung	512
A3	Parameterschätzung	520
A3.1	Lineare Modelle	521
A3.2	Nichtlineare Modelle	521
A4	Kommerzielle Software	523
B	Symbolverzeichnis	525
	Symbolverzeichnis Kap. 17	534
	Literaturverzeichnis	537
	Sachverzeichnis	551