

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. | Reaktionstechnik der Polyreaktionen | 444 |
| 16.1 | Besonderheiten der technischen Herstellung von Polymeren | 444 |
| 16.2 | Kinetik der Polyreaktionen | 447 |
| 16.2.1 | Molmasse und Polymerisationsgrad | 447 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 16.2.2 | Radikalische Polymerisation | 448 |
| 16.2.3 | Ionische Polymerisation | 454 |
| 16.2.4 | Polykondensation, Polyaddition | 457 |
| 16.2.5 | Vergleich der drei Typen von Polyreaktionen | 460 |
| 16.3 | Einfluß von Reaktionsmechanismus und Reaktortyp auf die Molmassenverteilung | 461 |
| 16.3.1 | Diskontinuierliche Polymerisation | 462 |
| 16.3.1.1 | Radikalische Polymerisation im Satzreaktor/Strömungsrohr | 462 |
| 16.3.1.2 | Living-Polymerisation im Satzreaktor | 464 |
| 16.3.1.3 | Polykondensation im Satzreaktor | 464 |
| 16.3.2 | Kontinuierliche Polymerisation | 464 |
| 16.3.2.1 | Radikalische Polymerisation im kontinuierlich betriebenen Rührkessel | 465 |
| 16.3.2.2 | Kontinuierliche Living-Polymerisation | 465 |
| 16.3.2.3 | Kontinuierliche Polykondensation | 465 |
| 16.4 | Technische Reaktionsführung | 466 |
| 16.4.1 | Kontinuierliche Substanzpolymerisation von Styrol | 466 |
| 16.4.2 | Dynamisches Verhalten eines kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors | 467 |
| 16.4.3 | Copolymerisation Styrol/Acrylnitril | 470 |
| 16.4.4 | Kontinuierliche Herstellung von Polyethylenterephthalat | 473 |
| 16.5 | Heterogene Polymerisationsverfahren | 475 |
| 16.5.1 | Lösungspolymerisation mit Entmischung | 477 |
| 16.5.2 | Fällungspolymerisation | 477 |
| 16.5.3 | Perlpolymerisation | 477 |
| 16.5.4 | Emulsionspolymerisation | 480 |
| 16.6 | Schlußbemerkung | 481 |
| A | Mathematischer Anhang | 483 |
| A1 | Nullstellenbestimmung | 483 |
| A2 | Lösung von Differentialgleichungen und Differentialgleichungssystemen | 485 |
| A2.1 | Analytische Lösungsmöglichkeiten | 485 |
| A2.2 | Numerische Behandlung | 488 |
| A3 | Parameterschätzung | 496 |
| A3.1 | Lineare Modelle | 497 |
| A3.2 | Nichtlineare Modelle | 497 |
| A4 | Kommerzielle Software | 499 |
| B | Symbolverzeichnis | 501 |
| | Symbolverzeichnis Kap. 16 | 509 |
| | Literaturverzeichnis | 513 |
| | Sachverzeichnis | 525 |