

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	26
2.5	Chemische Reaktionstechnik entscheidet die Verfahrenswahl	28
2.5.1	Alternativverfahren für die Herstellung von Ethylenoxid	29
2.5.2	Kreislaufführung von Zwischenproduktbildnern	30
2.5.3	Art der Energiezuführung als Verfahrenskriterium	31
3.	Wirtschaftlich optimale Prozeßführung	34
3.1	Allgemeines zur Optimierung eines chemischen Prozesses	34
3.2	Gesichtspunkte zur Optimierung eines chemischen Gesamtprozesses	36
3.3	Minimierung der Gesamtkosten einer einzelnen Verfahrensstufe bei unterschiedlicher Abhängigkeit einzelner Kostenarten von einer Prozeßvariablen	38
3.4	Einfluß der Variablen in der chemischen Prozeßstufe auf die Kosten	42
3.4.1	Reaktionstechnische Grundbegriffe	42
3.4.2	Der Umsatz als Prozeßvariable bei der Kostenminimierung	49
3.4.3	Variation der Prozeßführung mittels der Anzahl der aufeinanderfolgenden Reaktionsstufen	51

3.4.4	Die Reaktionstemperatur als Prozeßvariable bei der Optimierung der Reaktionsführung	53
3.4.5	Der Gesamtdruck als Prozeßvariable zur Kostenminimierung	57
3.4.6	Kostenbetrachtung bei variiertem Durchsatz	59
3.5	Technische Realisierung optimaler Reaktionsbedingungen	61
3.5.1	Technische Formen der Betriebsweise (diskontinuierlicher, kontinuierlicher und halbkontinuierlicher Betrieb)	62
3.5.1.1	Der Satz- oder Chargenbetrieb	62
3.5.1.2	Der Fließbetrieb	63
3.5.1.3	Der halbkontinuierliche Betrieb (Teilfließbetrieb)	64
3.5.2	Die Reaktandenkonzentration im Reaktor bei einphasigen Reaktionen	65
3.5.2.1	Grundtypen chemischer Reaktionsapparate	65
3.5.2.2	Reaktionsführung in kombinierten Reaktionsstufen	69
3.5.2.3	Der Konzentrationsverlauf im einphasigen Reaktionsmedium bei Teilfließbetrieb	70
3.5.3	Führung der Stoffströme in mehrphasigen Reaktionssystemen	72
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	75
3.5.4	Technische Reaktoren	77
3.5.5	Temperaturführung im Reaktor	81
3.5.5.1	Reaktoren mit ungelenktem Temperaturverlauf (Adiabatische Reaktionsführung)	82
3.5.5.2	Temperaturlenkung im Reaktor durch indirekten Wärmetausch ...	85
3.5.5.3	Möglichkeiten der Temperaturlenkung bei der heterogenen Gaskatalyse	91
4.	Physikalische und physikalisch-chemische Grundlagen der Chemischen Reaktionstechnik	95
4.1	Beziehung zwischen Zusammensetzung der Reaktionsmasse und Umsatz	95
4.2	Thermodynamik chemischer Reaktionen	99
4.2.1	Reaktionsenthalpie	99
4.2.1.1	Bildungsenthalpie	100
4.2.1.2	Verbrennungsenthalpie	101
4.2.1.3	Berechnung der Reaktionsenthalpie	101
4.2.2	Chemisches Gleichgewicht und Berechnung der Gleichgewichtskonstante	105
4.2.2.1	Freie Enthalpie und partielle molare freie Enthalpie	106
4.2.2.2	Die Gleichgewichtskonstante	110
4.2.2.3	Berechnung der Gleichgewichtskonstante K_a	113
4.2.3	Thermische Zustandsgleichung realer Gase	118
4.2.4	Berechnung der Fugazitäts-Koeffizienten	119
4.2.5	Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes	123

4.2.5.1	Einfluß des Druckes auf die Zusammensetzung der Reaktionsmischung im Gleichgewichtszustand	126
4.2.5.2	Berechnung von Simultangleichgewichten	127
4.2.6	Heterogene Gleichgewichte	129
4.2.7	Einfluß des Druckes auf die Reaktionsenthalpie	130
4.3	Grundlagen zur Berechnung des Wärmetransportes durch eine Trennwand	133
4.3.1	Wärmeleitung	134
4.3.2	Wärmeübergang	134
4.3.3	Wärmedurchgang	139
4.3.4	Berechnung der mittleren Temperaturdifferenz	141
4.3.5	Wärmestrahlung	142
4.4	Reaktionskinetik als Grundlage reaktionstechnischer Berechnungen	143
4.4.1	Geschwindigkeitsgleichung, Reaktionsordnung und Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit homogener Reaktionen	144
4.4.2	Kinetik zusammengesetzter (komplexer) Reaktionen	149
4.4.3	Experimentelle Bestimmung des Zeitgesetzes	153
4.4.3.1	Ermittlung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstante	153
4.4.3.2	Ermittlung des Frequenzfaktors und der Aktivierungsenergie	157
4.4.4	Statistische Versuchsplanung und -auswertung	157
5.	Allgemeine Stoff- und Wärmebilanzen für einphasige Reaktionssysteme	160
5.1	Stoffbilanz	161
5.1.1	Stofftransport durch Strömung (konvektiver Stofftransport)	162
5.1.2	Stofftransport durch Diffusion (konduktiver Stofftransport)	163
5.1.3	Differentialgleichung der Stoffbilanz für einphasige Reaktionssysteme	164
5.2	Wärmebilanz	168
6.	Der diskontinuierlich betriebene Rührkessel (Satzreaktor) mit vollständiger (idealer) Durchmischung der Reaktionsmasse	172
6.1	Stoff- und Wärmebilanz	172
6.2	Berechnung des Reaktionsvolumens eines diskontinuierlich betriebenen Idealkessels	176
6.3	Isotherme Reaktionsführung	177
6.3.1	Isotherme Reaktionsführung bei zusammengesetzten Reaktionen ..	182
6.3.1.1	Reversible Reaktionen	182
6.3.1.2	Parallelreaktionen	184
6.3.1.3	Folgereaktionen (Stufenreaktionen)	185
6.3.1.4	Ausbeute und Selektivität bei komplexen Reaktionen	186
6.4	Nicht-isotherme Reaktionsführung	188
6.4.1	Adiabatische Reaktionsführung	188
6.4.2	Polytrope Reaktionsführung	190

6.5	Optimale Temperaturführung	192
6.6	Optimale Wahl des Umsatzes	194
7.	Kontinuierliche Reaktionsführung ohne Rückvermischung der Reaktionsmasse (ideales Strömungsrohr)	197
7.1	Stoff- und Wärmebilanz des idealen Strömungsrohrs	197
7.2	Isotherme Reaktionsführung	201
7.2.1	Auswertung von Ergebnissen in Labor-Strömungsrohren	204
7.3	Nicht-isotherme Reaktionsführung	207
7.3.1	Adiabatische Reaktionsführung	207
7.3.2	Polytrope Reaktionsführung	209
7.4	Autotherme Betriebsweise von Rohrreaktoren	216
7.4.1	Adiabatisch betriebenes Strömungsrohr mit äußerem Wärmeaustausch zwischen Austrag- und Zulaufstrom	217
7.4.2	Rohrbündelreaktor mit innerem Wärmeaustausch zwischen Reaktionsmischung und Zulaufstrom	218
7.5	Abweichung vom Verhalten eines idealen Strömungsrohrs	222
8.	Kontinuierliche Reaktionsführung mit vollständiger Rückvermischung der Reaktionsmasse im Reaktor (Kontinuierlich betriebener Idealkessel und Kaskade)	223
8.1	Stoffbilanz des kontinuierlich betriebenen Idealkessels	223
8.2	Serienschaltung von kontinuierlich betriebenen Idealkesseln in einer Kaskade	229
8.2.1	Algebraische Berechnungsmethoden für Kaskaden	232
8.2.2	Graphische Berechnungsmethoden für Kaskaden	236
8.3	Wärmebilanz des kontinuierlich betriebenen Idealkessels	240
8.4	Berechnung eines kontinuierlich betriebenen Idealkessels bei der Durchführung komplexer Reaktionen	242
8.5	Stabilitätsverhalten von kontinuierlich betriebenen Idealkesseln ...	246
8.5.1	Adiabatisch kontinuierlich betriebener Idealkessel	247
8.5.2	Kontinuierlich betriebener Idealkessel mit Kühlung	251
8.6	Abweichungen technischer kontinuierlich betriebener Rührkessel vom Verhalten eines kontinuierlich betriebenen Idealkessels	261
9.	Vergleichende Betrachtung von idealem Strömungsrohr, kontinuierlich betriebenen Idealkessel und Kaskade von kontinuierlich betriebenen Idealkesseln	262
9.1	Kriterien für die Wahl des Reaktortyps bei einfachen und zusammengesetzten Reaktionen	262
9.2	Der Reaktionsweg bei zusammengesetzten Reaktionen	268
9.3	Weitere Möglichkeiten der Stoffstromführung bei zusammengesetzten Reaktionen und kontinuierlicher Betriebsweise	270
10.	Der halb-kontinuierlich betriebene ideal durchmischte Rührkessel (Teilfließbetrieb)	273

11.	Verweilzeitverteilung und Vermischung in kontinuierlich betriebenen Reaktoren	277
11.1	Verweilzeit-Summenfunktion und Verweilzeitspektrum	277
11.2	Experimentelle Ermittlung der Verweilzeit-Summenkurve und des Verweilzeitspektrums	279
11.3	Verweilzeitverhalten des kontinuierlich betriebenen Idealkessels, einer Kaskade von kontinuierlich betriebenen Idealkesseln und des laminar durchströmten Rohres	282
11.3.1	Verweilzeitverhalten des kontinuierlich betriebenen Idealkessels	283
11.3.2	Verweilzeitverhalten einer Kaskade von kontinuierlich betriebenen Idealkesseln	283
11.3.3	Verweilzeitverhalten eines laminar durchströmten Rohres	285
11.4	Verweilzeitverhalten realer Systeme	288
11.4.1	Verweilzeitverhalten realer, kontinuierlich betriebener Rührkessel	288
11.4.2	Verweilzeitverhalten realer Strömungsrohre	288
11.4.2.1	Diffusionsmodell	289
11.4.2.2	Kaskadenmodell	295
11.5	Umsatz in nicht idealen (realen) Reaktoren	296
11.5.1	Mikrovermischung und Makrovermischung (Segregation)	296
11.5.2	Berechnung des Umsatzes bei bekanntem Verweilzeitverhalten und bekanntem Segregationsgrad	298
11.5.3	Berechnung des Umsatzes nach dem Diffusionsmodell	302
12.	Chemische Reaktionen in mehrphasigen Systemen	306
12.1	Effektive Reaktionsgeschwindigkeit	308
13.	Heterogene Reaktionen an der Grenzfläche zwischen einer fluiden und einer festen Phase	313
13.1	Äußere Transportvorgänge bei heterogenen Reaktionen	314
13.1.1	Einfluß äußerer Transportvorgänge auf die Temperatureinstellung an der äußeren Oberfläche von Feststoffen	316
13.1.2	Beziehungen zur Berechnung von Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten	319
13.2	Innere Transportvorgänge bei heterogenen Reaktionen	322
13.2.1	Stofftransport und chemische Reaktion innerhalb poröser Feststoffe	323
13.2.2	Stofftransport, Wärmetransport und chemische Reaktion innerhalb poröser Feststoffe	334
13.3	Zusammenwirken äußerer Transportvorgänge, innerer Transportvorgänge und chemischer Reaktionen	337
13.3.1	Effektive Diffusionskoeffizienten in porösen Festkörpern	345
14.	Heterogen katalysierte Reaktionen	348
14.1	Allgemeines über feste Katalysatoren	348
14.2	Reaktionsmechanismen heterogen katalysierter Reaktionen	350
14.3	Reaktoren für heterogen katalysierte Reaktionen	353

14.3.1	Festbettreaktoren	354
14.3.1.1	Ausführungsformen	354
14.3.1.2	Stoff- und Wärmebilanzen für Festbettreaktoren	357
14.3.1.3	Isotherme Reaktionsführung im Festbettreaktor	361
14.3.1.4	Adiabatische Reaktionsführung im Festbettreaktor	363
14.3.1.5	Polytrope Reaktionsführung	368
14.3.2	Fließbettreaktoren	373
15.	Nicht-katalysierte heterogene Reaktionen zwischen fluiden Stoffen und Feststoffen	381
15.1	Modell mit schrumpfendem Feststoffkern	384
15.1.2	Umsatz als Funktion der Zeit für ein einzelnes Feststoffteilchen bei konstanter Zusammensetzung der fluiden Phase	387
15.2	Berechnung von Reaktoren für Reaktionen zwischen fluiden und festen Reaktionspartnern	392
15.2.1	Gleichförmige Zusammensetzung der fluiden Phase im gesamten Reaktor	393
15.2.2	Veränderliche Zusammensetzung der fluiden Phase im Reaktor ...	394
16.	Reaktionstechnik der Polyreaktionen	399
16.1	Besonderheiten der technischen Herstellung von Polymeren	399
16.2	Kinetik der Polyreaktionen	403
16.2.1	Molare Masse und Polymerisationsgrad	403
16.2.2	Radikalische Polymerisation	404
16.2.3	Ionische Polymerisation	410
16.2.4	Polykondensation, Polyaddition	412
16.3	Einfluß des Reaktortyps auf die Verteilung der molaren Massen ..	415
16.3.1	Diskontinuierliche Polymerisation	415
16.3.2	Kontinuierliche Polymerisation	419
16.4	Technische Reaktionsführung	420
16.4.1	Kontinuierliche Lösungspolymerisation von Styrol	420
16.4.2	Dynamisches Verhalten eines kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors	422
16.4.3	Copolymerisation Styrol/Acrylnitril	426
16.4.4	Kontinuierliche Herstellung von Polyethylenterephthalat	428
16.4.5	Perlpolymerisation	430
16.5	Schlußbemerkung	434
Anhang	435
Literaturverzeichnis	439
Sachverzeichnis	447