

Fitzer · Fritz

Technische Chemie

Eine Einführung in die
Chemische Reaktionstechnik

Zweite, unveränderte Auflage

Springer-Verlag
Berlin Heidelberg New York

E. Fitzer W. Fritz

Technische Chemie

Eine Einführung in die
Chemische Reaktionstechnik

Zweite, unveränderte Auflage

Mit 150 Abbildungen,
36 Tabellen und 31 Rechenbeispielen



Springer-Verlag
Berlin Heidelberg New York 1982

242

Professor Dr. Erich Fitzer
Akademischer Direktor Dr. Werner Fritz
Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe
Kaiserstraße 12, D-7500 Karlsruhe 1

ISBN 3-540-10988-9 2. Auflage Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York
ISBN 0-387-10988-9 2nd edition Springer-Verlag New York Heidelberg Berlin

ISBN 3-540-06787-6 1. Auflage Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York
ISBN 0-387-06787-6 1st edition Springer-Verlag New York Heidelberg Berlin

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

Fitzer, Erich:

Technische Chemie / E. Fitzer ; W. Fritz. – Berlin ; Heidelberg ; New York : Springer (Hochschultext)

NE: Fritz, Werner:

[Bd. 1]. Eine Einführung in die chemische Reaktionstechnik. – 2., unveränd. Aufl. – 1982.

ISBN 3-540-10988-9 (Berlin, Heidelberg, New York)

ISBN 0-387-10988-9 (New York, Heidelberg, Berlin)

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Die Vergütungsansprüche des § 54, Abs. 2 UrhG werden durch die „Verwertungsgesellschaft Wort“, München, wahrgenommen.

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1975

Printed in Germany

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Offsetdruck und Bindearbeiten: Beltz Offsetdruck, Hemsbach

2152-3140-5 4 3 2 1 0

Vorwort zur zweiten Auflage

Zu unserer großen Freude hat dieses im Jahre 1975 erstmals publizierte Lehrbuch der Technischen Chemie eine so gute Resonanz an den deutschen Hochschulen, in der Industrie und bei den im Beruf stehenden Fachleuten gefunden, daß jetzt ein Neudruck notwendig geworden ist. Zum damaligen Zeitpunkt war es vordringlich, eine Darstellung der Chemischen Reaktionstechnik zu bringen, wie auch aus dem Untertitel hervorgeht. Wir planen jedoch, diesem Werk demnächst einen weiterführenden zweiten Band folgen zu lassen, der sich schwerpunktmäßig mit den "Grundoperationen der Chemischen Technik" befassen wird.

Im Hinblick auf diesen zweiten Band sowie auf eine spätere Neuauflage des vorliegenden ersten Bandes bitten wir unsere Leser, uns mit Hinweisen, Anregungen und konstruktiver Kritik behilflich zu sein.

Karlsruhe, im November 1981

E. Fitzer, W. Fritz

Vorwort zur ersten Auflage

Die Lehrinhalte der "Technischen Chemie" basieren auf der klassischen physikalischen Chemie, der chemischen Technologie und der Verfahrenstechnik. Die "Chemische Reaktionstechnik" - die Wissenschaft von der technischen Reaktionsführung - kann als Kernstück der modernen "Technischen Chemie" bezeichnet werden.

In diesem Lehrfach treffen sich die Studiengänge der Chemiker, der Chemie-Ingenieure und eines Teils der Wirtschafts-Ingenieure. Es soll die Studenten dieser verschiedenen Studienrichtungen zusammenführen und ihnen nicht nur das notwendige Grundwissen, sondern auch gemeinsame Denkweise und Fachsprache vermitteln. Dadurch werden die Studierenden auf ihre spätere Berufsarbeit vorbereitet, die sich zunehmend in einem Team aus Naturwissenschaftlern, Ingenieuren und Betriebswissenschaftlern vollzieht. Der überwiegende Anteil aller an deutschen Universitäten ausgebildeten Chemiker und praktisch alle Chemie-Ingenieure üben ihren Beruf in der Industrie selbst oder in mit dem industriellen Geschehen verknüpften Berufszweigen aus. Was die Chemiker betrifft, so hat die Statistik des Fonds der Chemischen Industrie (1973/74) das Mißverhältnis zwischen beruflich ausgeübter Tätigkeit und dem Schwerpunkt der wissenschaftlichen Ausbildung an den Universitäten in der Bundesrepublik besonders deutlich gemacht. In Tabelle 1 sind die Anteile aller in der Industrie arbeitenden promovierten Chemiker in den einzelnen chemischen Fachgebieten, in denen sie zur Zeit tätig sind, angegeben und der Verteilung der 1972 promovierten Chemiker auf die Fachgebiete ihrer Dissertation gegenübergestellt.

Tabelle 1

Fachgebiet	Arbeitsgebiete der 1972 in der chemischen Industrie tätigen promovierten Chemiker	Fachgebiete der Disserta- tion der 1972 promovierten Chemiker
	in %	in %
Technische Chemie	14,8	4,9
Polymer-Chemie	8,0	9,3
Organ. Chemie	34,6	52,5
Anorgan. Chemie	6,8	11,1
Analyt. Chemie	2,5	1,8
Phys. Chemie	2,5	7,4
Biochemie	5,5	6,8
Sonstige	25,3	6,2

In diesem Mißverhältnis spiegelt sich die unzureichende Anzahl von Lehrstühlen und Dozenten für das Fachgebiet "Technische Chemie" und der im Vergleich dazu viel stärkere Ausbau der Fächer der Grundlagenchemie wieder. Diese Vernachlässigung der "Technischen Chemie" beim Ausbau der Universitäten ist Ausdruck einer Geisteshaltung in der ersten Phase des Wiederaufbaus nach dem Zusammenbruch. Das Universitätsstudium sollte den jungen Akademiker zur reinen Wissenschaft führen mit dem Ziel der Vermehrung und Vertiefung unserer Erkenntnisse über die naturwissenschaftlichen Zusammenhänge. Dabei hat man aber die Vorbereitung auf das Berufsleben vernachlässigt.

Keine moderne Industriegesellschaft kann jedoch auf die Anwendung der naturwissenschaftlichen Erkenntnisse mit wissenschaftlichen Methoden verzichten. Viele Universitäts-Absolventen waren und sind auch heute noch gezwungen, sich mit dem für sie so wichtigen Fachgebiet der "Technischen Chemie" im Eigenstudium vertraut zu machen. Helfend greifen seit Jahren auch technisch-wissenschaftliche Vereine, wie die "DECHEMA", mit Ausbildungskursen in "Technischer Chemie" ein.

Andererseits fehlt es an einer Selbstdarstellung der "Technischen Chemie" in Form eines modernen Lehrbuches. Seit dem 1958 erschienenen Lehrbuch von Brötz über "Chemische Reaktionstechnik" ist im Schrifttum der Bundesrepublik außer einer Übersetzung von Denbigh/Turner "Chemical Reactor Theory" (1971) und von Handbuchkapiteln über "Chemische Reaktionstechnik" (Winnacker-Küchler, 2. Aufl., Bd. 1, 1958; Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 1, 1972) keine geschlossene Lehrbuchdarstellung über "Technische Chemie" erschienen. Diese Lücke soll durch das vorliegende Lehrbuch geschlossen werden, das als grundlegende Einführung in das Gebiet der Technischen Chemie geschrieben wurde. Es ist aus Vorlesungen der Autoren seit 1962 an der Universität Karlsruhe entstanden und auf die Vorkenntnisse der Studenten der Chemie und des Chemieingenieurwesens nach der Diplom-Vorprüfung abgestimmt. Es könnte, wie die Autoren hoffen, auch vielen Chemikern und Ingenieuren, die bereits im Beruf stehen, eine Hilfe beim weiterbildenden Selbststudium bieten. Es sollte auch für andere Berufsgruppen, die am chemisch-technischen Geschehen interessiert oder in der chemischen Industrie tätig sind, wie Betriebswirten, Kaufleuten, Juristen sowie Verwaltungsbeamten verständlich und für diese von Nutzen sein.

Bei einem kurzgefaßten einführenden Lehrbuch kommt es hauptsächlich auf die didaktisch richtige Auswahl des Stoffes und eine Darstellung aus moderner Sicht an. Dabei soll dem Leser der Weg zu weiterführender Literatur erleichtert werden. Auf anderen Fachgebieten der Chemie können Autoren auf eine Fülle vorangegangener Lehrbücher zurückgreifen. Die Stoffabgrenzung sowie die anzuwendende Art der Darstellung ist weitgehend festgelegt, und es bedarf nur weniger Korrekturen in Richtung einer Modernisierung.

Im Falle der "Technischen Chemie" kann bezüglich der Stoffabgrenzung auf kein vorangegangenes Lehrbuch zurückgegriffen werden; es besteht jedoch hinsichtlich der Stoffabgrenzung eine einheitliche Meinung unter den Universitätslehrern der Bundesrepublik, der im vorliegenden Lehrbuch Rechnung getragen wurde. Was die Darstellung des Lehrstoffes anbelangt, wurde versucht, so weit wie möglich die in der in- und

ausländischen Literatur verwendete beizubehalten.

Es war jedoch eine Abänderung und Vereinheitlichung der Begriffsbestimmungen sowie der verwendeten Symbole unerlässlich. Durch Übernahme einiger Rechenbeispiele aus früheren Lehrbüchern soll dem Leser jedoch der Vergleich anhand dieser numerischen Berechnungen erleichtert werden. Soweit möglich, wurden festgelegte internationale Symbole verwendet. Als Leitfaden galt in jedem Fall die in der Chemie übliche Nomenklatur. Wir benutzen in diesem Werk auch konsequent die Einheiten, die heute in der chemischen Technik noch üblich sind. Die Durchsetzung der SI-Einheiten in der chemisch-technischen Praxis dürfte - realistisch gesehen - noch viele Jahre dauern. Ihre Benutzung würde im gegenwärtigen Zeitpunkt für die Studierenden der Universitäten wohl vorteilhaft sein, für den Praktiker aber mehr Verwirrung stiften, als Nutzen bringen. Um die Übergangszeit zu erleichtern, findet der Leser auf der dritten Umschlagseite dieses Buches eine Umrechnungstabelle.

Das Lehrbuch ist am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe entstanden. Damit wird auch die Tradition des bekannten Lehrbuches von F.A. Henglein (Grundriß der Chemischen Technik), welches 16 Auflagen erreicht hat, durch den Nachfolger auf Henglein's ehemaligem Lehrstuhl, zusammen mit einem seiner Schüler, indirekt fortgesetzt. Henglein kommt das Verdienst zu, als erster erkannt zu haben, daß ein Lehrbuch der Chemischen Technik nicht nach Produktsparten gegliedert sein sollte. Die allgemeine Behandlung des Lehrstoffes, losgelöst von den individuellen chemischen Prozessen, hat Henglein jedoch nur in bezug auf die Grundoperationen, d.h. den verfahrenstechnischen Teil, konsequent durchgeführt, während sich zu seiner Zeit die Chemische Reaktionstechnik erst im Anfangsstadium befand und daher in seinem Lehrbuch noch keine Berücksichtigung gefunden hat.

Analysiert man den Anteil der einzelnen Produktsparten der chemischen Industrie, so fällt der überragende Anteil an Polymerprodukten und seine steigende Tendenz auf. Auch aus der vorne wiedergegebenen Tabelle über die praktisch ausgeübten Tätigkeitsparten der Chemiker in der Industrie erkennt man die Bedeutung dieses Spezialgebietes der Chemie. Die Autoren haben sich deshalb entschlossen, ein eigenes Kapitel über die Anwendung der Chemischen Reaktionstechnik auf Polymerreaktionen, das einzige auf eine Produktsparte bezogene Kapitel, in das Lehrbuch aufzunehmen. Sie sind Herrn Prof. Dr. Heinz Gerrens besonders dankbar, daß er sich bereit erklärt hat, dieses Kapitel zu verfassen. Er hat diese Aufgabe trotz seiner beruflichen Belastung als Abteilungsdirektor der BASF übernommen, weil er die große technische Bedeutung dieses Gebietes kennt und sich aufgrund seiner Lehrerfahrung am Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe zwanglos an die Darstellung im vorliegenden Lehrbuch anpassen konnte.

Die Anwendung der Chemischen Reaktionstechnik ist jedoch nicht auf Polymerreaktionen beschränkt. Die Produktionsverfahren für die anorganischen Grundchemikalien sind bekanntlich bei der Entwicklung der Chemischen Reaktionstechnik Pate gestanden. Die petrochemischen, aber auch die klassischen organischen Syntheseverfahren sind heute ohne wissenschaftliche Reaktionstechnik nicht mehr vorstellbar. Ebenso beruhen

die Fortschritte in der Metallurgie auf einer Verbesserung und zum Teil sogar auf einer Revolutionierung der technischen Reaktionsführung. Endlich hat sich die Reaktionstechnik auch bei der Durchführung biochemischer Synthesen durchgesetzt.

Die Autoren danken allen Kollegen und Mitarbeitern am Institut für ihre Unterstützung bei der Abfassung des Lehrbuches; stellvertretend für alle seien Herr Dipl.-Chem. D. Kehr und Frau Dipl.-Chem. G. Kruse persönlich genannt.

Der Springer-Verlag hat sich bemüht, ein preiswertes Lehrbuch für Studierende herauszubringen. Deshalb mußten einige Wünsche hinsichtlich der Ausstattung zurückgestellt werden.

Karlsruhe, im Oktober 1974

E. Fitzer, W. Fritz

Inhaltsverzeichnis

<u>1. Grundlagen der "Technischen Chemie"</u>	<u>1</u>
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	6
1.2.2 Die Herstellkosten	6
1.3 Chemische Industriezweige	8
1.4 Die Produkte der chemischen Industrie und der chemischen Prozeßindustrie	11
<u>2. Die Aufgaben der Chemischen Reaktionstechnik</u>	<u>15</u>
2.1 Den Erlös beeinflussende Faktoren	16
2.2 Der Produktionsumfang (production scale) als Kostenfaktor	17
2.2.1 Einfluß der Anlagengröße auf die Kosten	17
2.2.2 Einfluß der Kapazitätsauslastung auf die Kosten	19
2.3 Die Standortfrage	22
2.4 Gesichtspunkte zur Rohstoffwahl	25
2.4.1 Rohstoffe für die Schwefelsäureproduktion	25
2.4.2 Äthylen verdrängt Acetylen als Rohstoff	26
2.4.3 Veränderte Rohstoffbasis für einige Weichmacher- und Polymerprodukte	28
2.5 Chemische Reaktionstechnik entscheidet die Verfahrenswahl	31
2.5.1 Alternativverfahren für die Herstellung von Äthylenoxid	32
2.5.2 Kreislaufführung von Zwischenproduktbildnern	33
2.5.3 Art der Energiezuführung als Verfahrenskriterium	34
<u>3. Wirtschaftlich optimale Prozeßführung</u>	<u>37</u>
3.1 Allgemeines zur Optimierung eines chemischen Prozesses	37
3.2 Gesichtspunkte zur Optimierung eines chemischen Gesamtprozesses	39
3.3 Minimierung der Gesamtkosten einer einzelnen Verfahrensstufe bei unterschiedlicher Abhängigkeit einzelner Kostenarten von einer Prozeßvariablen	40
3.4 Einfluß der Variablen in der chemischen Prozeßstufe auf die Kosten ..	45
3.4.1 Reaktionstechnische Grundbegriffe	46
3.4.2 Der Umsatz als Prozeßvariable bei der Kostenminimierung	54
3.4.3 Variation der Prozeßführung mittels der Anzahl der aufeinanderfolgenden Reaktionsstufen	56
3.4.4 Die Reaktionstemperatur als Prozeßvariable bei der Optimierung der Reaktionsführung	58
3.4.5 Der Gesamtdruck als Prozeßvariable zur Kostenminimierung	63
3.4.6 Kostenbetrachtung bei variiertem Durchsatz	65

3.5	Technische Realisierung optimaler Reaktionsbedingungen	67
3.5.1	Technische Formen der Betriebsweise	68
3.5.1.1	Der Satz- oder Chargenbetrieb	68
3.5.1.2	Der Fließbetrieb	69
3.5.1.3	Der halbkontinuierliche Betrieb (Teilfließbetrieb)	70
3.5.2	Die Reaktantenkonzentration im Reaktor bei einphasigen Reaktionen	71
3.5.2.1	Grundtypen chemischer Reaktionsapparate	72
3.5.2.2	Reaktionsführung in kombinierten Reaktionsstufen	75
3.5.2.3	Der Konzentrationsverlauf im einphasigen Reaktionsmedium bei Teilfließbetrieb	78
3.5.3	Führung der Stoffströme in mehrphasigen Reaktionssystemen	80
3.5.3.1	Stoffstromführung in einem mehrphasigen Reaktorsystem mit nur einer strömenden Phase	80
3.5.3.2	Stofflicher Gleich- und Gegenstrom bei kontinuierlich betriebenen Mehrphasenreaktoren	83
3.5.4	Technische Reaktoren	85
3.5.5	Temperaturführung im Reaktor	89
3.5.5.1	Reaktoren mit un gelenktem Temperaturverlauf (Adiabatische Reaktionsführung)	91
3.5.5.2	Temperaturlenkung im Reaktor durch indirekten Wärmetausch	94
3.5.5.3	Möglichkeiten der Temperaturlenkung bei der heterogenen Gaskatalyse	101

4. Physikalische und physikalisch-chemische Grundlagen der Chemischen Reaktionstechnik

		105
4.1	Beziehung zwischen Zusammensetzung der Reaktionsmasse und Umsatz....	106
4.2	Thermodynamik chemischer Reaktionen	109
4.2.1	Reaktionsenthalpie	110
4.2.1.1	Bildungsenthalpie	111
4.2.1.2	Verbrennungsenthalpie	112
4.2.1.3	Berechnung der Reaktionsenthalpie	113
4.2.2	Chemisches Gleichgewicht und Berechnung der Gleichgewichtskonstante	117
4.2.2.1	Freie Enthalpie und partielle molare freie Enthalpie	118
4.2.2.2	Die Gleichgewichtskonstante	123
4.2.2.3	Berechnung der Gleichgewichtskonstante K_a	127
4.2.3	Thermische Zustandsgleichung realer Gase ^a	133
4.2.4	Berechnung der Fugazitäts-Koeffizienten	135
4.2.5	Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes	139
4.2.5.1	Einfluß des Druckes auf die Zusammensetzung der Reaktionsmischung im Gleichgewichtszustand	143
4.2.5.2	Berechnung von Simultangleichgewichten	144
4.2.6	Heterogene Gleichgewichte	147
4.2.7	Einfluß des Druckes auf die Reaktionsenthalpie	149
4.3	Grundlagen zur Berechnung des Wärmetransportes durch eine Trennwand	152
4.3.1	Wärmeleitung	153
4.3.2	Wärmeübergang	154
4.3.3	Wärmedurchgang	159
4.3.4	Berechnung der mittleren Temperaturdifferenz	162
4.3.5	Wärmestrahlung	162
4.4	Reaktionskinetik als Grundlage reaktionstechnischer Berechnungen ..	164
4.4.1	Geschwindigkeitsgleichung, Reaktionsordnung und Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit homogener Reaktionen	165
4.4.2	Kinetik zusammengesetzter (komplexer) Reaktionen	171
4.4.3	Experimentelle Bestimmung des Zeitgesetzes	175
4.4.3.1	Ermittlung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstante ..	176
4.4.3.2	Ermittlung des Frequenzfaktors und der Aktivierungsenergie	180
4.4.4	Statistische Versuchsplanung und -auswertung	181

<u>5. Allgemeine Stoff- und Wärmebilanzen für einphasige Reaktionssysteme</u>	183
5.1 Stoffbilanz	184
5.1.1 Stofftransport durch Strömung (konvektiver Stofftransport)	185
5.1.2 Stofftransport durch Diffusion (konduktiver Stofftransport)	187
5.1.3 Differentialgleichung der Stoffbilanz für einphasige Reaktionssysteme	188
5.2 Wärmebilanz	193
<u>6. Der Satzreaktor mit vollständiger (idealer) Durchmischung der Reaktionsmasse</u>	198
6.1 Stoff- und Wärmebilanz	198
6.2 Berechnung des Reaktionsvolumens eines Satzreaktors	203
6.3 Isotherme Reaktionsführung	204
6.3.1 Isotherme Reaktionsführung bei zusammengesetzten Reaktionen	210
6.3.1.1 Reversible Reaktionen	210
6.3.1.2 Parallelreaktionen	213
6.3.1.3 Folgereaktionen (Stufenreaktionen)	214
6.3.1.4 Ausbeute und Selektivität bei komplexen Reaktionen	216
6.4 Nicht-isotherme Reaktionsführung	219
6.4.1 Adiabatische Reaktionsführung	219
6.4.2 Polytrope Reaktionsführung	221
6.5 Optimale Temperaturführung	224
6.6 Optimale Wahl des Umsatzes	226
<u>7. Kontinuierliche Reaktionsführung ohne Rückvermischung der Reaktionsmasse (ideales Strömungsrohr)</u>	229
7.1 Stoff- und Wärmebilanz des idealen Strömungsrohrs	229
7.2 Isotherme Reaktionsführung	234
7.2.1 Auswertung von Ergebnissen in Labor-Strömungsrohren	239
7.3 Nicht-isotherme Reaktionsführung	243
7.3.1 Adiabatische Reaktionsführung	243
7.3.2 Polytrope Reaktionsführung	244
7.4 Autotherme Betriebsweise von Rohrreaktoren	256
7.4.1 Adiabatisch betriebenes Strömungsrohr mit äußerem Wärmeaustausch zwischen Austrag- und Zulaufstrom	256
7.4.2 Rohrbündelreaktor mit innerem Wärmeaustausch zwischen Reaktionsmischung und Zulaufstrom	259
7.5 Abweichung vom Verhalten eines idealen Strömungsrohrs	263
<u>8. Kontinuierliche Reaktionsführung mit vollständiger Rückvermischung der Reaktionsmasse im Reaktor (Idealkessel und Kaskade)</u>	264
8.1 Stoffbilanz des Idealkessels	264
8.2 Serienschaltung von Idealkesseln in einer Kaskade	272
8.2.1 Algebraische Berechnungsmethoden für Kaskaden	276
8.2.2 Graphische Berechnungsmethoden für Kaskaden	281
8.3 Wärmebilanz des Idealkessels	285
8.4 Berechnung eines Idealkessels bei der Durchführung komplexer Reaktionen	288
8.5 Stabilitätsverhalten von Idealkesseln	293
8.5.1 Adiabatisch betriebener Idealkessel	294
8.5.2 Idealkessel mit Kühlung	299
8.6 Abweichungen technischer Rührkessel vom Verhalten eines Idealkessels	311

<u>9. Vergleichende Betrachtung von idealem Strömungsrohr, Idealkessel und Kaskade von Idealkesseln</u>		312
9.1	Kriterien für die Wahl des Reaktortyps bei einfachen und zusammengesetzten Reaktionen	314
9.2	Der Reaktionsweg bei zusammengesetzten Reaktionen	318
9.3	Weitere Möglichkeiten der Stoffstromführung bei zusammengesetzten Reaktionen und kontinuierlicher Betriebsweise	322
 <u>10. Der halb-kontinuierlich betriebene ideal durchmischte Rührkessel (Teilfließbetrieb)</u>		 325
 <u>11. Verweilzeitverteilung und Vermischung in kontinuierlich betriebenen Reaktoren</u>		 330
11.1	Verweilzeit-Summenfunktion und Verweilzeitspektrum	330
11.2	Experimentelle Ermittlung der Verweilzeit-Summenkurve und des Verweilzeitspektrums	332
11.3	Verweilzeitverhalten des Idealkessels, einer Kaskade von Idealkesseln und des laminar durchströmten Rohres	336
11.3.1	Verweilzeitverhalten des Idealkessels	337
11.3.2	Verweilzeitverhalten einer Kaskade von Idealkesseln	337
11.3.3	Verweilzeitverhalten eines laminar durchströmten Rohres	340
11.4	Verweilzeitverhalten realer Systeme	343
11.4.1	Verweilzeitverhalten realer Rührkessel	343
11.4.2	Verweilzeitverhalten realer Strömungsrohre	343
11.4.2.1	Diffusionsmodell	344
11.4.2.2	Kaskadenmodell	351
11.5	Umsatz in nicht idealen (realen) Reaktoren	352
11.5.1	Mikrovermischung und Makrovermischung (Segregation)	352
11.5.2	Berechnung des Umsatzes bei bekanntem Verweilzeitverhalten und bekanntem Segregationsgrad	355
11.5.3	Berechnung des Umsatzes nach dem Diffusionsmodell	360
 <u>12. Chemische Reaktionen in mehrphasigen Systemen</u>		 364
12.1	Effektive Reaktionsgeschwindigkeit	367
 <u>13. Heterogene Reaktionen an der Grenzfläche zwischen einer fluiden und einer festen Phase</u>		 373
13.1	Äußere Transportvorgänge bei heterogenen Reaktionen	374
13.1.1	Einfluß äußerer Transportvorgänge auf die Temperatureinstellung an der äußeren Oberfläche von Feststoffen	376
13.1.2	Beziehungen zur Berechnung von Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten	381
13.2	Innere Transportvorgänge bei heterogenen Reaktionen	384
13.2.1	Stofftransport und chemische Reaktion innerhalb poröser Feststoffe	385
13.2.2	Stofftransport, Wärmetransport und chemische Reaktion innerhalb poröser Feststoffe	398
13.3	Zusammenwirken äußerer Transportvorgänge, innerer Transportvorgänge und chemischer Reaktionen	402
13.3.1	Effektive Diffusionskoeffizienten in porösen Festkörpern	412

<u>14. Heterogen katalysierte Reaktionen</u>	417
14.1 Allgemeines über feste Katalysatoren	417
14.2 Reaktionsmechanismen heterogen katalysierter Reaktionen	419
14.3 Reaktoren für heterogen katalysierte Reaktionen	423
14.3.1 Festbettreaktoren	424
14.3.1.1 Ausführungsformen	424
14.3.1.2 Stoff- und Wärmebilanzen für Festbettreaktoren	428
14.3.1.3 Isotherme Reaktionsführung im Festbettreaktor	433
14.3.1.4 Adiabatische Reaktionsführung im Festbettreaktor	435
14.3.1.5 Polytrope Reaktionsführung	444
14.3.2 Fließbettreaktoren	450
<u>15. Nicht-katalysierte heterogene Reaktionen zwischen fluiden Stoffen und Feststoffen</u>	459
15.1 Modell mit schrumpfendem Feststoffkern	462
15.1.2 Umsatz als Funktion der Zeit für ein einzelnes Feststoffteilchen bei konstanter Zusammensetzung der fluiden Phase	466
15.2 Berechnung von Reaktoren für Reaktionen zwischen fluiden und festen Reaktionspartnern	474
15.2.1 Gleichförmige Zusammensetzung der fluiden Phase im gesamten Reaktor	474
15.2.2 Veränderliche Zusammensetzung der fluiden Phase im Reaktor	475
<u>16. Reaktionstechnik der Polyreaktionen</u>	482
16.1 Besonderheiten der technischen Herstellung von Polymeren	482
16.2 Kinetik der Polyreaktionen	486
16.2.1 Molekulargewicht und Polymerisationsgrad	486
16.2.2 Radikalische Polymerisation	487
16.2.3 Ionische Polymerisation	494
16.2.4 Polykondensation, Polyaddition	497
16.3 Einfluß des Reaktortyps auf die Molekulargewichtsverteilung	500
16.3.1 Diskontinuierliche Polymerisation	501
16.3.2 Kontinuierliche Polymerisation	505
16.4 Technische Reaktionsführung	506
16.4.1 Kontinuierliche Lösungspolymerisation von Styrol	506
16.4.2 Dynamisches Verhalten eines kontinuierlich betriebenen Polymerisationsreaktors	508
16.4.3 Copolymerisation Styrol/Acrylnitril	513
16.4.4 Kontinuierliche Herstellung von Polyäthylenterephthalat	515
16.4.5 Perlpolymerisation	518
16.5 Schlußbemerkung	523
Anhang	524
Literaturverzeichnis	528
Sachverzeichnis	537

1.

Grundlagen der „Technischen Chemie“

Die chemische Technik befaßt sich mit der Anwendung chemischer Reaktionen zur Herstellung verkäuflicher Produkte im technischen Maßstab. Bis vor 30 Jahren wurden neue Produktionsverfahren empirisch in mehreren Stufen entwickelt; dabei orientierte man sich überwiegend an der überlieferten Erfahrung mit ähnlichen Prozessen. Heute beruhen Planung und Durchführung der Produktion sowie die Anwendung der Produkte steigend auf wissenschaftlicher Grundlage.

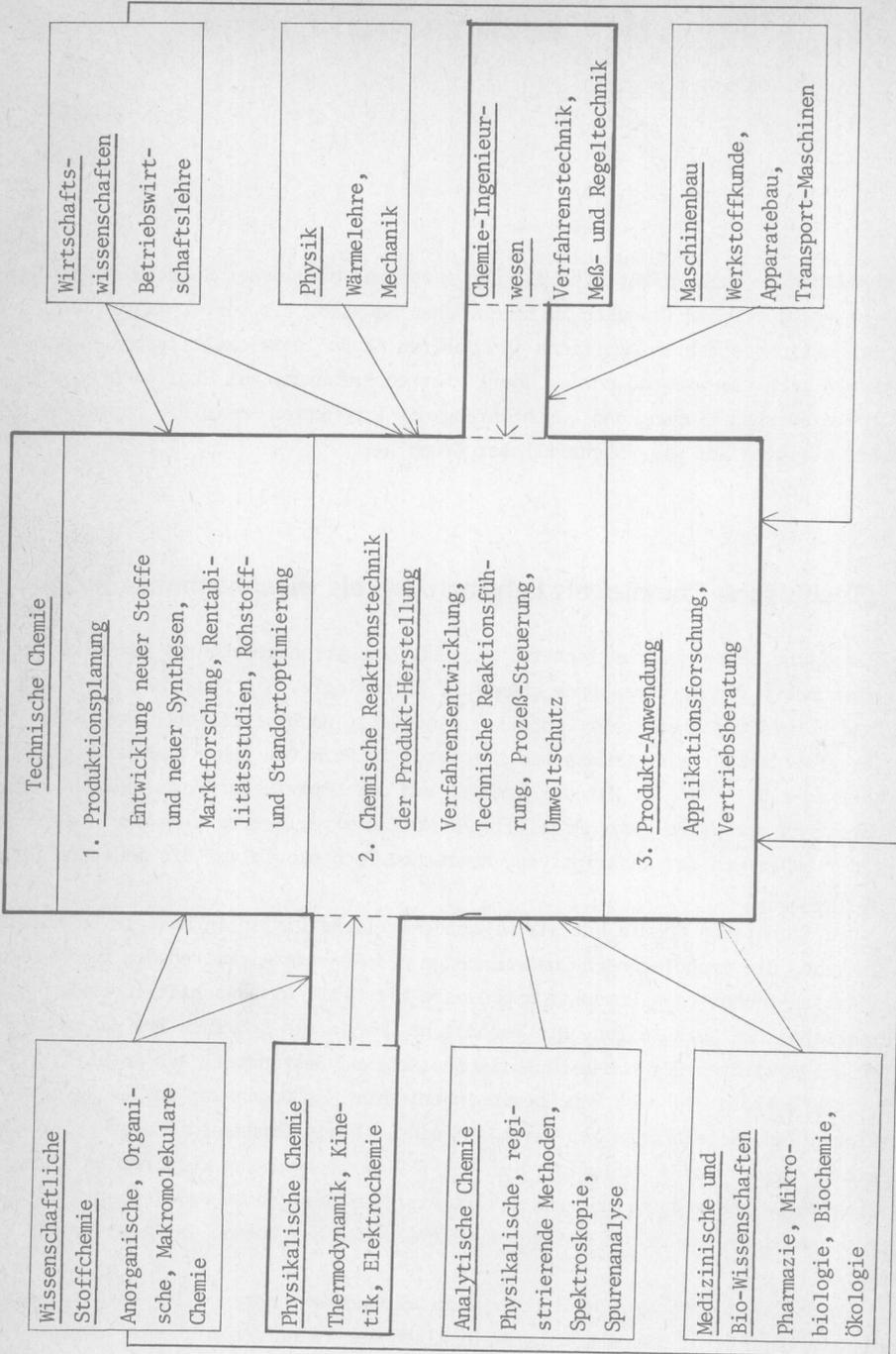
1.1

„Technische Chemie“ als Lehrfach und als wissenschaftliche Disziplin

Die klassische Lehre des chemisch-technischen Produktionsgeschehens ist seit einem Jahrhundert die beschreibende chemische Technologie. Sie behandelt die Herstellung und Verwendung chemischer Produkte, eingeteilt nach stofflichen Produktparten. Es gibt darüber eine umfassende Literatur in Form von Lehr- und Handbüchern und Lexika, z.B. 1) 2) 3). Mit dem Wechsel von der Empirie zur Vorausberechnung von Verfahren mit Hilfe wissenschaftlicher Methoden verlagerte sich der Schwerpunkt der Lehre von der deskriptiven chemischen Technologie auf die moderne "Technische Chemie".

Die Technische Chemie hat als wissenschaftliche Disziplin und als Lehrfach die Aufgabe, die grundlegenden Zusammenhänge und Gesetzmäßigkeiten der verschiedenen chemisch-technischen Produktionsprozesse mit Hilfe wissenschaftlicher Methoden zu erforschen und aufzuzeigen. Die Technische Chemie als Lehrfach ist daher an vielen Universitäten der Bundesrepublik Deutschland Bestandteil der Ausbildung sowohl von Chemikern als auch von Chemie-Ingenieuren. Im Gegensatz zu den übrigen westlichen Industrieländern mit ihrem auf einer Chemie-Grundausbildung basierenden "Chemical-Engineering"-Studium wird in der BRD der technische Chemiker im Rahmen des Chemiestudiums ausgebildet und trifft erst auf dem Gebiet der Technischen Chemie mit den Studierenden der Verfahrenstechnik oder des Chemie-Ingenieurwesens zusammen.

In der westdeutschen chemischen Industrie werden nahezu alle Schlüsselpositionen von Chemikern, die mit den Lehrinhalten der Technischen Chemie vertraut sind, eingenommen. Im übrigen westlichen Ausland dagegen arbeitet der Chemiker



Schema 1-1. Zusammenhang der Technischen Chemie mit anderen wissenschaftlichen Disziplinen

ausschließlich im Laboratorium, und die industrielle Produktion sowie die Entwicklung neuer Verfahren werden von "Chemical-Engineers" geleitet.

Ein wesentliches und zugleich zentrales Teilgebiet der Technischen Chemie ist die "Chemische Reaktionstechnik". Sie befaßt sich mit der Entwicklung neuer und mit der Verbesserung bereits laufender chemischer Verfahren sowie mit deren Durchführung im technischen Maßstab unter Berücksichtigung wirtschaftlicher Gesichtspunkte.

Schema 1-1 zeigt die zentrale Stellung der Chemischen Reaktionstechnik innerhalb der Technischen Chemie. Die Teilgebiete der vorgelagerten Produktionsplanung und der sich an die Reaktionstechnik der Produktherstellung anschließenden Produktanwendung sind direkt mit der Chemischen Reaktionstechnik verknüpft, da sich das Produktionsverfahren am Rohstoff, am Standort und am aufnehmenden Markt orientieren muß. Die Technische Chemie baut auf anderen wissenschaftlichen Disziplinen auf, vor allem auf der Chemie, der Physik, den Ingenieur- und Wirtschaftswissenschaften.

1.2

Die wirtschaftlichen Grundlagen der chemischen Produktion

Wie jede Produktion unterliegt auch die der chemischen Technik der Forderung nach Wirtschaftlichkeit. Die Veredelung der eingesetzten Rohstoffe muß so durchgeführt werden, daß die Verkaufserlöse die Summe des Aufwands für die eingesetzten Mittel übersteigen. In sämtlichen derzeitigen Wirtschaftssystemen erfolgt die Beurteilung der Güte eines Produktionsprozesses mittels wirtschaftlicher Kriterien, die am Gewinn orientiert sind:

$$\text{Gewinn} = \text{Erlös} - \text{Herstellkosten}$$

Erlös und Herstellkosten sowie deren Beeinflußbarkeit durch die Arbeit des Chemikers und Ingenieurs werden in den folgenden Abschnitten behandelt.

Die Verteilung des Gewinns in der Marktwirtschaft ist in Abb. 1-1 angedeutet. Als Richtwert sei angegeben, daß die Summe der an die öffentliche Hand fließenden Steuern bei etwa 65% des Gewinns liegt. Der Rest wird in der Hauptsache als Rücklage und als Vergütung für die Eigenkapitalgeber (z.B. Dividende bei Aktiengesellschaften) verwendet.

Eigenkapitalgeber können sein: die öffentliche Hand, eine Interessengruppe, wie die Gewerkschaft, andere Unternehmen (Banken usw.) oder private Haushalte. In der BRD sind die Aktiengesellschaften der Großchemie sogenannte "Publikumsgesellschaften", d.h. die Aktien sind in der Bevölkerung weit gestreut.

Die Vergütung an den Eigenkapitalgeber muß einen Anreiz dafür bieten, Kapital für chemische Produktionen, die immer risikobehaftet sind, zur Verfügung zu stellen. Die Rendite sollte also höher sein als der normale Zinssatz auf dem Kapitalmarkt. Die Rücklage verbleibt im Produktionsbetrieb und kann wieder zur Eigen-

finanzierung neuer Investitionen verwendet werden.

Über die Investitionstätigkeit der chemischen Industrie der Bundesrepublik während der letzten 10 Jahre gibt Tabelle 1/1 Aufschluß⁴⁾. Daraus ist zu ersehen, daß die Investitionen, bezogen auf die zugehörige Beschäftigtenzahl (Investitionsintensität), bereits 9 000 DM überschritten haben. Die Tabelle enthält weiter als Beispiel einige Bilanzwerte der BASF⁵⁾. Man sieht, daß die Investitionen der BASF (Werk Ludwigshafen) 10 bis 15% des Umsatzes ausmachen. Aus dem Verhältnis von Investitionen zu Abschreibungen kann man auf die Expansion eines Chemieunternehmens schließen.

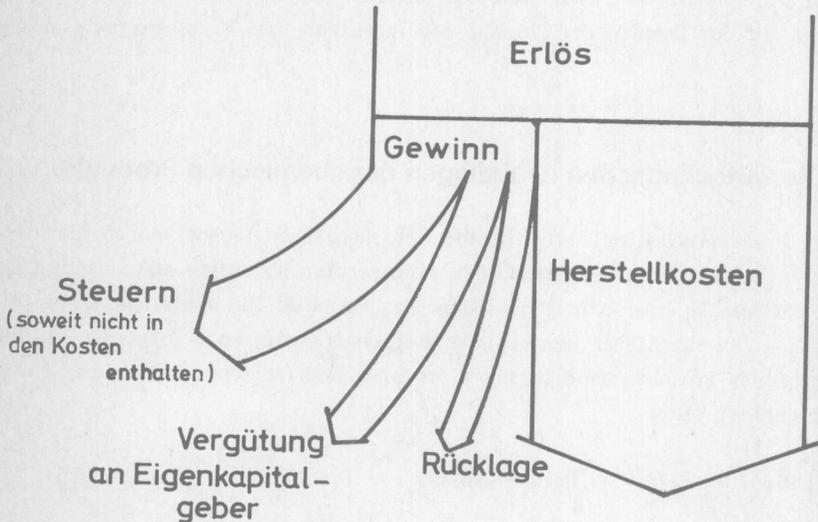


Abb. 1-1. Zur Wirtschaftlichkeit eines Produktionsbetriebes

Die Aufwendungen für Forschung und Entwicklung übersteigen 5% des Umsatzes. Daraus erkennt man die ständige Erneuerung des Produkt-Spektrums sowie der Produktionsverfahren. In der metallschaffenden Industrie liegen die Aufwendungen für Forschung und Entwicklung bei 1% des Umsatzes, in der elektrotechnischen Industrie unter 2%.

Der Gewinn als einzige Zielgröße und dessen isolierte Maximierung durch ein einzelnes Unternehmen ist bereits auf Grenzen gestoßen. Künftige Großaufgaben (z.B. Gesunderhaltung, Ernährung und Bekleidung der Menschheit, Schutz der Umwelt usw.), zu denen die chemische Industrie einen großen Beitrag wird leisten müssen,