

Chemical Engineering in der photochemischen Industrie*

Von HANS ULRICH GASSMANN

CIBA Photochemie AG, Marly

Professor August Guyer gewidmet

Summary

Chemical Engineering may be considered as a new concept for the development procedure of industrial chemical processes. Its main idea can best be characterized by the notion of system analysis. This means that for a given industrial process it is tried to establish an analytical model in the form of a set of mathematical equations. By using computer techniques, any given target such as higher yield, better purity or minimum production costs can be achieved.

Born essentially in the United States after world war II this idea has won much ground in England but not yet so much in continental Europe. In Photographic industry, which is one of the youngest branches of the Swiss chemical industry, there exists a strong need for modernizing the existing production methods. The ones used today are merely simulations of laboratory methods in a larger scale.

The author tries to show, for two examples, i.e. production of the photographic emulsion and processing of exposed color material, what can be expected by application of the principles of process analysis.

Die chemische Industrie darf in der Schweiz mit gutem Recht zu den traditionellen Industrien gerechnet werden. Wenn wir auch nicht über die Rohstoffquellen verfügen, die uns die rentable Herstellung von Massengütern erlauben, hat es unsere Industrie doch frühzeitig verstanden, aus dieser Not eine Tugend zu machen, indem sie sich dem Gebiet der Feinchemikalien – Pharmazeutika, hochwertige Farbstoffe, Textilapplikationsprodukte und Kunststoffe – zuwandte. Sie hat damit eindrücklich bewiesen, daß eine forschungsintensive, chemische Industrie in unserem rohstoffarmen Land eine tragfähige Basis besitzt.

Heute gilt es, diese Tragfähigkeit zu erhalten und nicht nur auf der Forschungs-, sondern auch auf der Produktionsseite dem Fortschritt zu folgen. Seit Beendigung des Zweiten Weltkrieges begann sich in den USA unter dem Begriff des «Chemical Engineering» ein neues Konzept abzuzeichnen, das in der Großindustrie, vor allem der Petrochemie, Fuß gefaßt und den industriellen Fortschritt in entscheidender Weise gefördert hat. In Europa ist es vor allem England, das diese Entwicklung übernommen und sich darin eine führende Stellung geschaffen hat. In den übrigen Industrieländern, die Schweiz mit eingerechnet, steht man den neuen Ideen noch mit größerer Skepsis gegenüber¹.

Die Entwicklung eines neuen chemischen Produkts oder Verfahrens nimmt ihren Anfang traditionsgemäß im Laboratorium. Daran wird sich in naher Zukunft

wenig ändern. Wir sind noch weit von dem Zeitpunkt entfernt, zu welchem es gelingen wird, chemische Vorgänge soweit voraus zu berechnen, daß auf den Laboratoriumversuch verzichtet werden könnte. Die entscheidende Änderung beginnt sich vielmehr auf jener Zwischenstufe abzuzeichnen, die zwischen Labor und Produktion steht. Die Technologie hat zwar auch hier große Fortschritte erzielt, und es ist in der Großindustrie zur Regel geworden, für die Entwicklung neuer Verfahren und den Scale-up Pilotanlagen einzusetzen. Instrumentierung, Regeltechnik und Automatisierung nehmen in dieser Art von Anlagen selbstverständlich ihren gebührenden Platz ein und erleichtern damit ganz wesentlich die Entwicklung von neuen industriellen Verfahren.

Die damit verbundene Modernisierung und Rationalisierung darf uns aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß all dies immer noch eine sehr traditionelle Technologie ist, die vor allem aus der Kenntnis und Anwendung der «unit operations» hergeleitet ist. Die Anlagen bestehen in der Regel aus einer Zusammenstellung konventioneller Mehrzweckapparaturen, z.B. Rührkessel, Destillationskolonnen, Extraktoren usw.

Hier setzt nun das Anliegen des «Chemical Engineering» ein. Sein Hauptgedanke kann – soweit es möglich ist, das Wesen eines derart komplexen Wissenszweiges in kurzen Worten zu umschreiben – am besten durch das Wort «Prozeßanalyse» charakterisiert werden. Mit der Prozeßanalyse wird eine möglichst vollständige Beschreibung aller chemischen und physikalischen Vorgänge in einem mathematischen Modell angestrebt. Ein solches Modell ermöglicht es, Prozeßführung und Apparatur einem Optimalziel anzupassen. Dieses Ziel kann verschiedener Natur sein: z.B. maximale Ausbeute, höchstmögliche Reinheit des Produktes oder minimaler Energieaufwand oder auch die Erzielung von Produkteigenschaften, die auf konventionellem Weg nicht erreichbar sind. Die Prozeßanalyse schließt die Erfassung aller wesentlichen Größen, wie Stoff- und Energiebilanzen und die Kinetik der Vorgänge, mit ein. Dies ist allerdings in den wenigsten Fällen vollständig möglich; man behilft sich in diesen Fällen mit einer empirischen, aber doch mathematisch faßbaren Beschreibung (z. B. nach der Methode von BOX-WILSON). Zur Vollständigkeit gehört auch die Erfassung der inhärenten Meß- und Versuchsfehler mit Hilfe der mathematischen Statistik. Sie ermöglicht es, über die Genauigkeit und den Gültigkeitsbereich des mathematischen Modells Aussagen zu machen.

* Eingegangen am 30. März 1967.

¹ E. S. SELLERS, Jahrestreffen der Verfahreningenieure, Nürnberg, Oktober 1965.

Mit dem Vorliegen eines solchen analytischen Modells ist das bestenfalls erreichbare Ziel und der Weg dazu in vielen Fällen schon klar gezeichnet. Die Resultate der Prozeßanalyse können zu neuen Konzeptionen von Reaktoren führen, die dem Entwicklungsziel speziell angepaßt sind. Sie erlauben auch oft, zu entscheiden, ob ein traditionelles Batch-Verfahren durch ein kontinuierliches zu ersetzen ist. Es ist eine verbreitete Meinung, daß kontinuierliche Prozesse nur in großem Maßstab angewandt werden sollen. Diese Auffassung ist insofern unrichtig, als eben in gewissen Fällen nur die kontinuierliche Prozeßführung überhaupt zu einem optimalen Resultat führt^{2,3}.

Es soll im folgenden versucht werden, anhand von zwei Beispielen die Rolle des «Chemical Engineering» in der photochemischen Industrie zu illustrieren.

Die Photochemie ist einer der jüngsten Zweige unserer chemischen Industrie. Sie kann sich zwar in der Schweiz auf eine bescheidene Tradition berufen; eine großzügige Entwicklung ist aber erst mit dem Bau des CIBA-Forschungszentrums in Marly bei Fribourg ins Leben gerufen worden. Photochemie ist ein hochspezialisierter und forschungsintensiver Industriezweig und entspricht in dieser Beziehung dem bewährten schweizerischen Konzept. Immerhin erfordert dieses Vordringen in eine Domäne längst etablierter Spezialfirmen einen sehr großen Einsatz und einen Aufwand, der aus dem in der schweizerischen Chemie gewohnten Rahmen etwas herausfällt. Dies hat verschiedene Gründe:

1. Der Name «Photochemie» wird der Wirklichkeit insofern nicht ganz gerecht, als neben der Chemie auch die Physik, Physikalische Chemie und das Ingenieurwesen einen unverhältnismäßig großen Anteil sowohl in der Forschung als auch in der Verfahrensentwicklung beanspruchen.
2. Der industrielle Know-How, soweit er nicht in Patentschriften veröffentlicht ist oder zum allgemein zugänglichen Stock der Grundlagenforschung gehört, ist schwer zugänglich. Die Apparaturen und Einrichtungen zur Herstellung der Produkte sind meist in mühsamer Entwicklung erarbeitete Prototypen, die nicht auf dem allgemeinen Markt erhältlich sind.
3. Das Endprodukt der photochemischen Industrie ist nicht ein einzelnes, leicht abgrenzbares Produkt, sondern umfaßt in vielen Fällen ein ganzes System, das auch die Verarbeitung des vom Kunden exponierten Materials mit einschließt. Ein solches System bedingt die Berücksichtigung einer Unzahl verschiedenster Parameter, die in mannigfacher Weise verknüpft sind und deren Spektrum sich vom chemischen, physikalischen und technischen bis zum psychologischen und ökonomischen Bereich erstreckt.

² W. F. GRÜTTER und G. NUSSBERGER, *Proceedings of the 3rd European Symposium on Chemical Reaction Engineering Amsterdam, September 1964*.

³ DAS 1215678, CIBA Aktiengesellschaft, 13. März 1962.

Aus der Kette der Fabrikationsstufen, die zum fertigen Photoprodukt, z. B. einer Farbkopie, führen, möchte ich zwei herausgreifen, bei denen dem «Chemical Engineering» eine prospektive Rolle zufällt. Das erste betrifft die Herstellung der lichtempfindlichen Emulsion, das zweite die Verarbeitung (Entwicklung) des exponierten Bildes. Die Wahl der Beispiele ist nicht zufällig; beide betreffen Vorgänge, die im Gegensatz zu anderen Fabrikationsstufen im wesentlichen chemischer Natur sind.

1. Die Herstellung der lichtempfindlichen Emulsion

Die Photoemulsion ist, korrekt bezeichnet, nichts anderes als eine Suspension von Silberhalogenidkristallen in einer wässrigen Gelatinelösung. Die photographischen Eigenschaften der Emulsion – im wesentlichen Empfindlichkeit und Gradation – hängen zusammen mit der Größenverteilung der Kristalle und dem Kristallhabitus. Eine weitere wichtige Rolle spielt der innere Bau der Kristalle, Gitterstörungen, eingebaute und adsorbierte Fremdionen und andere, zum Teil noch nicht restlos erforschte Effekte, die zusammen eine große Variationsbreite des Produktes ergeben.

Der Chemismus des Prozesses ist, oberflächlich betrachtet, recht einfach: Das schwerlösliche Silberhalogenid wird in einer schnell verlaufenden Ionenreaktion durch doppelte Umsetzung zweier wässriger Lösungen gewonnen. In einer zweiten Verfahrensstufe erstrebt man ein definiertes Kristallwachstum, um zu der gewünschten Teilchengrößenverteilung zu gelangen (physikalische Reifung). Nach Befreiung vom größten Teil der gelösten Fremdionen wird die Emulsion schließlich unter Zusatz von Spuren sensibilisierender Stoffe einer zweiten Reifung (Nachreifung, chemische Reifung) unterworfen und ist dann bereit zur weiteren Verarbeitung.

Bei näherer Betrachtung birgt aber bereits die erste Prozeßstufe, die Fällung, beträchtliche Feinheiten und Komplikationen.

Für das resultierende Teilchengrößenspektrum ist das Geschwindigkeitsverhältnis von Nukleation und Kristallwachstum maßgebend, das seinerseits wieder von Temperatur und Ionenkonzentration abhängig ist. Die bei der Fällung des Silberhalogenids anwesende Gelatine spielt eine dreifache Rolle: als Schutzkolloid für die Suspension, als chemisches, die Lichtempfindlichkeit beeinflussendes Agens und schließlich als Trägersubstanz im begossenen Material.

Das Kristallwachstum in der zweiten Stufe wird wesentlich von der Primärverteilung, der Ionenkonzentration und der Temperatur beeinflusst. Die Stufe des Auswaschens ist im wesentlichen eine technologische Aufgabe, die auf verschiedene Art gelöst werden kann: Dialyse des gekühlten und zerkleinerten Gels oder z. B. Bildung eines Koagulats von Silberhalogenid und Gelatine mit anschließender Redispersion.

In der letzten Stufe, der Nachreifung, ist das Resultat infolge der schlechten Definierbarkeit der chemischen

Vorgänge am schwersten kontrollier- und reproduzierbar. Maßgebende Prozeßvariable sind die Konzentration an sensibilisierenden Stoffen, die Konzentration an freien Halogenidionen und die Zeit-Temperatur-Funktion.

Von den vier Stufen sind die ersten drei einer Prozeßanalyse am leichtesten zugänglich. Sie umfassen im wesentlichen gut meßbare Prozeßgrößen, und das Resultat läßt sich verhältnismäßig einfach definieren. Es ist zu erwarten, daß die Analyse zu einem ziemlich vollständigen Modell führt, das sich nach verschiedenen Richtungen auswerten läßt, z. B. die Herstellung von Emulsionen mit vorausbestimmbaren Teilchengrößenspektren ermöglicht.

Die für diese Verfahrensstufen benützten Produktionsmittel sind im wesentlichen aus der einfachen Vergrößerung von Laboratoriumsverfahren hervorgegangen und sind mit den dafür typischen Nachteilen behaftet: Schwierigkeiten bei der exakten Reproduktion des Laboratoriumsresultats infolge der veränderten geometrischen und zeitlichen Verhältnisse. Es läßt sich aus den heutigen Kenntnissen bereits mit einiger Sicherheit voraussagen, daß eine kontinuierliche Durchführung mindestens der ersten und zweiten Stufe zu Resultaten führt, die nach konventionellen Methoden nicht erreichbar sind.

2. Die Verarbeitung zum fertigen Bild

Das vom Verbraucher exponierte Material enthält das latente Silberbild, das entwickelt und – im Fall der Farbphotographie – zum Farbbild umgewandelt werden muß. Dieser Verarbeitungsprozeß besteht aus einer Reihe von komplexen chemischen Umsetzungen, die sich teils neben-, teils nacheinander innerhalb der Bildschichten und in Wechselwirkung mit den umgebenden Chemikalienbädern abspielen. Die chemischen Prozesse sind sehr verschiedener Natur: Reduktion, Oxydation, Komplexbildung, Farbreaktionen usw. Verlauf und Geschwindigkeit der Reaktionen sind eng verknüpft mit Diffusionsvorgängen innerhalb und zwischen den verschiedenen Schichten. Die bildwirksamen Teile müssen dabei exakt

an Ort und Stelle bleiben, während die übrigen beteiligten Chemikalien innerhalb der Schichten beweglich sein sollen.

Die Durchführung einer vollständigen Prozeßanalyse erfordert hier einen großen Aufwand. Das Studium der innerhalb enger räumlicher Grenzen sich abspielenden Reaktionen bedingt die Anwendung von subtilen Techniken, die oft einen hohen Unsicherheitsgrad aufweisen. Es ist deshalb verständlich, daß die Abklärung der Gesamtheit aller chemischen Vorgänge einen beträchtlichen Anteil der Forschungskapazität absorbiert. Neben dem technischen Resultat (Farbtreue, Homogenität über die gesamte Bildfläche, Haltbarkeit des Bildes) spielen auch ökonomische Überlegungen (Prozeßdauer, Chemikalienverbrauch) eine verhältnismäßig wichtige Rolle.

Das Ziel dieser kombinierten Bemühungen besteht in der Schaffung eines wohldefinierten Verarbeitungsprozesses, der es erlaubt, einzelne Parameter, z. B. das Farbgleichgewicht oder die Gradation, nach Wunsch zu steuern. Ein weiteres Ziel ist die Schaffung grundsätzlich neuer Verarbeitungsverfahren, z. B. Ersatz des generell üblichen Regenerationsverfahrens (relativ großes Flüssigkeitsvolumen, das über längere Zeit verwendet und durch Chemikalienzugabe periodisch aufgestärkt wird) durch ein sogenanntes «total loss»-Verfahren (Verwendung verhältnismäßig geringer Flüssigkeitsvolumina mit praktisch vollständigem Verbrauch der Chemikalien) oder z. B. durch ein Pastenentwicklungsverfahren.

Die in diesen beiden Beispielen skizzierten Entwicklungsarbeiten stehen gegenwärtig noch in den Anfängen. Die photochemische Industrie ist teilweise noch stark traditionsverhaftet, zum anderen Teil steht sie in einer Periode stürmischer Entwicklung. Für die schweizerische Photochemie im besonderen gilt es, den Vorsprung einer mächtigen Konkurrenz wettzumachen. Dem Verfasser ging es in erster Linie darum, in diesen wenigen Zeilen anzudeuten, in welcher Weise die generelle Idee der Prozeßanalyse dem technischen Fortschritt nutzbar gemacht werden kann.