

Sublimation – ein nicht-fluides, thermisches Trennverfahren

W. SCHWENK, G. RAOUZEOS

Die Sublimation als thermisches Trennverfahren ist recht wenig bekannt. Sie gehört wie die Destillation, Rektifikation und die Trocknung zu den Verfahren der thermischen Stofftrennung. Sie wird meist als Reinigungsverfahren angewendet. Ausgehend vom p-T-Diagramm einer reinen Komponente werden die bisherigen Verfahren und Arbeitsweisen, die speziellen Vorteile der Knetsublimatoren und Verfahrensbeispiele kontinuierlicher sowie diskontinuierlicher Sublimation-Desublimation unter Vakuum erläutert.

Das p-T-Diagramm einer reinen Komponente

Sublimation ist der Vorgang, bei dem ein Feststoff durch Zufuhr von Wärme unmittelbar in den gasförmigen Zustand übergeht. Der Umkehrvorgang, also die Kondensation des Dampfes ohne flüssige Zwischenphase direkt zum festen Zustand, wird Desublimation genannt. Im Gegensatz zur Destillation, die definitionsgemäß nur flüssige Stoffe betrifft, wird die Sublimation bei Stoffen oder Stoffgemischen angewendet, die bei Temperaturen oberhalb ihres Schmelzpunktes zur Zersetzung oder Polymerisation neigen. Die Verhältnisse lassen sich im p-T-Diagramm darstellen (Bild 1).

Die Sublimation erfolgt bei einer Sublimationstemperatur T_s , die dem vorgegebenen Gleichgewichts-(partial)druck P_s des Stoffes entspricht (Punkt S). Die Sublimation ist umso leichter realisierbar, je höher der Dampfdruck unterhalb des Tripelpunktes T_p ist. In der Praxis entscheidet der von außen, z. B. durch die Vakuumanlage, gegebene Betriebsdruck P , ob destilliert oder sublimiert wird. Es ist allerdings möglich, zur Erhöhung der Sublimationsleistung mit Heiztemperaturen weit über T_p zu arbeiten, solange nur die zum Betriebsdruck gehörende Gleichgewichtstemperatur des Stoffes unter T_p bleibt. Die Temperaturdifferenz $\Delta\theta_s$ ist das treibende Temperaturgefälle.

Zwischen Sublimation und Desublimation tritt praktisch immer ein geringer Druckverlust auf. Der Dampf wird bei der zu P_D gehörenden Gleichgewichtstemperatur T_D in Punkt D auf Sublimationslinie zu einem festen Sublimat desublimieren. Die Kühltemperatur $T_{kühl}$ liegt entsprechend tiefer als T_D und die Temperaturdifferenz $\Delta\theta_D$ ist das treibende Temperaturgefälle.

Als Teilsublimation kann man eine Destillation mit anschließender Verfestigung bezeichnen. Sie hat mit Sublimation nur insofern zu tun als das Endprodukt ebenfalls fest ist.

Die Sublimation befaßt sich mit Stoffen, die bei Normaltemperatur fest sind und ist ein Verfahren der thermischen Stofftrennung analog etwa zu Destillation. Sie wird industriell als Reinigungsverfahren benützt.

Alternative Trennverfahren sind die fraktionierte Kristallisation aus Lösung oder Schmelze, die Extraktion mit einem Lösemittel und die mechanische Trennung einer Schmelze durch Filtration oder Zentrifugieren. Gegenüber diesem alternativen Trennverfahren weist die Sublimation folgende besondere Vorteile auf:

Die Sublimation ist ein sehr direktes Verfahren ohne zusätzliche Fremdstoffe;

Die Sublimation arbeitet bei tieferen Temperaturen und schont deshalb Produkte die oberhalb ihres Schmelzpunktes zu thermischer Zersetzung oder Polymerisation neigen;

Da keine flüssigen Zwischenphasen vorkommen, treten selbst bei hohen Temperaturen kaum Korrosionsprobleme auf;

Die Sublimation/Desublimation erfordert nur einen Phasentübergang gegenüber der Alternative Schmelzen → Destillieren → Kondensieren → Verfestigen, die zwei Phasentübergänge erfordert;

Mit der Sublimation lassen sich bestimmte Kristallformen und Korngrößen erzielen, z. B. schneeartige, nadelige Kristalle.

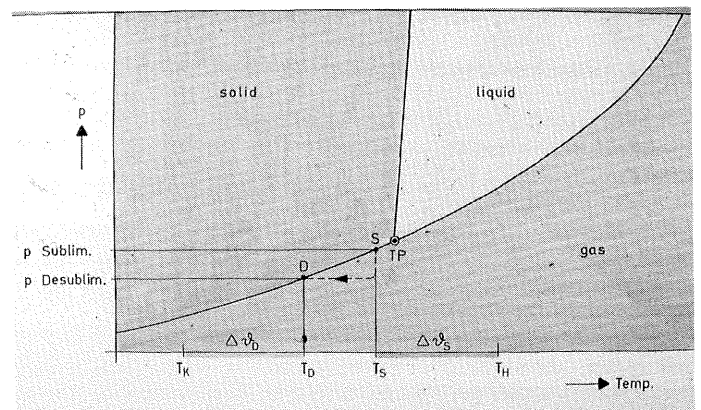
Typische Produkte, die sublimiert werden, sind: Salicylsäure, Benzoesäure, Jod, Kampfer, Anthrachinon, NH_4Cl , Naphtalin, Pyrogallol, diverse Pharmazeutika, metallorganische Verbindungen u. a.

Für die praktische technische Anwendbarkeit der Sublimation gibt es drei Beschränkungen:

Die Betriebstemperatur sollte i. a. unter $350^\circ C$ liegen;

Die Sublimationsdrücke sollten nicht unter einigen mbar liegen;

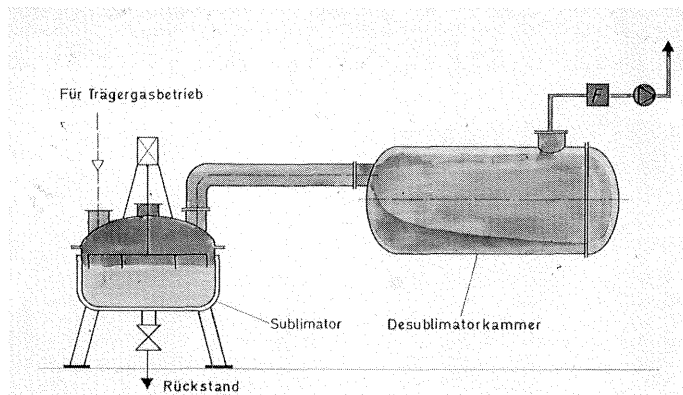
Der Dampfdruck der abzutrennenden Beiprodukte darf höchstens 1/100 bis 1/1000 des Sublimationsdruckes der reinen Komponente betragen. Entsprechend sollten die Sublimationstemperaturen des Produkts und der Verunreinigungen mindestens $100^\circ C$ auseinanderliegen.



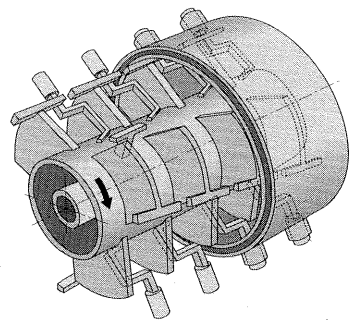
1: p-T-Diagramm eines reinen sublimierenden Stoffes

	TRÄGERGAS - SUBLIMATION	VAKUUM - SUBLIMATION
Arbeitsdruck	P_s P_{inert} 1000 mbar	(P_s) P_{inert} ~ 10 mbar
\dot{q}	Trägergas + Wandkontakt	Nur Wandkontakt
BATCH		
KONTI - NUIERLICH		

2: Bisherige Verfahren und Arbeitsweisen



▲ 3: Absatzweise Sublimationsanlage



◀ 4: Arbeitsprinzip Discotherm B

Für die genannten Stoffe liegen typische Dampfdrücke bei der Sublimationstemperatur im Bereich 5 bis 100 mbar. Diese Drücke können auch als Partialdruck in einem Trägergas eingestellt werden.

Bisherige Verfahren und Arbeitsweisen

Die bekannten Sublimationsverfahren bestehen immer aus einem Sublimations- und einem Desublimationsteil und lassen sich unterteilen in:

Trägergassublimation,
Direkt- oder Vakuumsublimation
sowie nach der Arbeitsweise in kontinuierliche oder diskontinuierliche Verfahren (Bild 2).

Die **Trägergassublimation** arbeitet meist bei Atmosphärendruck. Der Partialdruck des Produkts ist in der Regel 10 bis 100 mal kleiner als der des inerten Trägergases. Das bedeutet, daß die pro kg Sublimat zu zirkulierende Inertgasmenge und folglich der Energiebedarf für das ständige Kühlen und Wiedererhitzen relativ hoch ist.

Der Stofftransport vom Sublimations- zum Desublimationsteil der Anlage erfolgt durch Diffusion, natürliche oder erzwungene Konvektion. Die Wärmeübertragung erfolgt nur teilweise durch Kontakt und überwiegend durch das Inertgas, das auf dem Rückweg vom Desublimator einen Erhitzer durchläuft. Das Sublimat fällt häufig als locker nadeliges Produkt an. Wegen der großen Gasmengen und der geringen spezifischen Wärme- und Stoffübergangszahlen ist der Raumbedarf solcher Anlagen groß.

Bei der **Vakuumsublimation** besteht die Dampfphase im wesentlichen nur aus der zu sublimierenden Komponente. Der geringe verbleibende Inertgasanteil (= Leckage) wird über die Vakuumanlage abgeführt. Der Energieverbrauch für Heizen und Kühlen ist niedrig, da kein Inertgas rezirkuliert wird. Die Sublimationsenthalpie ist gleich der Summe aus Schmelz- und Verdampfungswärme. Das Sublimat fällt kompakter mit höherer Schüttdichte an.

Eine **chargenweise arbeitende Anlage** besteht zunächst aus dem Sublimator-Verdampfer, z. B. einer flachen, beheizten Rührpfanne. Die Dämpfe gelangen in den Desublimator, zumeist einen großen, liegenden Zylinder mit Kühlflächen, in dem das Produkt verfestigt wird. Der große Arbeitsaufwand beim manuellen Entleeren solcher Desublimationskammern widerspricht den heutigen Anforderungen an ein wirtschaftliches Arbeiten und die Arbeitshygiene. Nachgeschaltet sind Filter und Vakuumpumpe (Bild 3).

Ähnliche Apparaturen können auch mit Trägergas bei Atmosphärendruck betrieben werden, wobei die Zirkulation durch einen Ventilator oder durch natürliche Konvektion erreicht wird.

Während die direkte Vakuumsublimation bisher nur chargenweise angewendet wurde, bestehen für die Trägergassublimation auch **kontinuierliche Apparaturen**, dabei werden außer Fließbetten sowohl beheizbare Schnecken als auch Etagenapparate vom Typ Tellerrockner industriell eingesetzt.

Apparativ schwieriger zu lösen ist das Problem der **kontinuierlichen direkten Desublimation** unter Vakuum, weil das Produkt laufend von den Kühlflächen abgeschabt und ausgetragen werden muß. Die hierfür vorgeschlagenen Systeme mit Hämmern und Bürsten haben sich ebenso wie Kühlwalzen mit Abschabevorrichtung oder alternierend abschmelzbare Kondensatoren industriell nicht durchgesetzt. Hier ermöglicht der im folgenden beschriebene Einsatz von Discotherm B Conti oder Batch Knetsublimatoren eine wirtschaftliche und arbeitsfreundliche Alternative.

Die herkömmlichen Sublimationsverfahren begegnen der apparativ mechanischen Schwierigkeit, das Sublimat von den Kühlflächen abzulösen entweder durch teure und oft gesundheitsgefährdende Handarbeit bei den statischen Sublimationskammern, oder durch Trägergassublimation, wobei das Sublimat locker, nadelig anfällt. Dabei handelt man sich aber den Nachteil ein, daß die Anwesenheit eines hohen Inertgasanteils den Wärme- und Stoffaustausch in der Nähe der Heiz- resp. Kühlfläche stark verlangsamt. Außerdem lassen bei statischen Desublimationskammern die ständig anwachsenden Sublimatbeläge die spezifische Leistung stark absinken.

Die Vorteile der Knetsublimatoren

Langjährige Entwicklungen bis zur großtechnischen Vakuumsublimation haben bewiesen, daß die Discotherm B-Knetsublimatoren als geschlossene, direkt heiz- oder kühlbare Apparate mit großen, weitgehend selbstreinigenden Wärmeübertragungsflächen bei Sublimationsprozessen besonders geeignet sind. Ihre Hauptvorteile sind:

- universell einsetzbar als beheizte Sublimatoren für alle Zustände des Ausgangsstoffes wie z. B. fest, flüssig, pastös, krustend; demzufolge können auch Schmelz- oder Erstarrungsprozesse, wie sie z. B. bei Störungen auftreten, bewältigt werden;
- absatzweise oder kontinuierliche Betriebsweise ohne Trägergas möglich, insbesondere kontinuierliche Desublimation unter Vakuum;
- hohe Schüttdichte des Sublimats;
- Vakuumbetrieb bis hinunter zu wenigen mbar Absolutdruck bei Betriebstemperaturen bis 350 °C;
- große, selbstreinigende Wärmeübertragerflächen sind besonders wichtig bei der Desublimation sowie im Sublimator bei bakkernden Rückständen oder vorübergehenden Schmelzphasen durch Vakuumzusammenbruch;
- lange Verweilzeiten bei enger Verweilzeitverteilung, dies ist besonders wichtig bei der kontinuierlichen Sublimation poröser, körniger Produkte;
- niedrige Betriebs- und insbesondere Energiekosten sowie geringer Raumbedarf;
- geringer Personalaufwand durch automatisierten Chargen- oder kontinuierlichen Betrieb.

Discotherm B-Apparate sind Kontaktsublimatoren. Sie bestehen aus einem horizontalen, zylindrischen Gehäuse mit einer konzentrischen Rührwelle, auf der in Ebenen senkrecht zur Achse Scheibenelemente und am äußeren Umfang Knet-/Mischbarren aufgesetzt sind (Bild 4). Im Gehäuse sind statische Gegenhaken befestigt, die die Welle und die Scheibenelemente reinigen.

Durch die Beheizung bzw. Kühlung des Gehäuses, der Rührwelle und der Scheibenelemente wird eine hohe spezifische Wärmeübertragungsfläche erreicht. Die intensive Misch- und Knetwirkung und die selbstreinigenden Heizflächen gewährleisten hohe Sublimations- und Desublimationsleistungen.

Die Apparate arbeiten bei Drehzahlen der Rührwellen im Bereich 10 bis 30 UpM und verfügbarem Drehmoment bis max. 250×10^3 Nm. Der Axialtransport im kontinuierlichen Betrieb wird durch die spiralförmige Anordnung der Knetelemente gewährleistet. Die Apparate sind wechselnden Mengen und Zusammensetzungen des Zulaufs flexibel anpaßbar.

Discotherm B-Knetsublimatoren werden bei Füllgraden von 60 bis 80% betrieben. Dadurch verbleibt genügend Freiraum für den Abzug der Sublimatdämpfe. Der mittlere Füllgrad wird im wesent-

lichen durch die Höhe eines verstellbaren Überlaufwehrs am Apparateaustrag bestimmt. Im Gegensatz zu Schneckenapparaten sind Drehzahl und Axialförderung entkoppelt, d.h. es ist möglich, die Rührdrehzahl im Hinblick auf Wärmeübergang zu optimieren. Die förderneutral gestellten Scheibenelemente bilden nicht nur Wärmeübertragungsflächen, sie verhindern auch die Axialrückmischung im Apparat. Typische Verweilzeiten liegen bei 0,5 bis 3 Stunden im kontinuierlichen Betrieb. Je nach den Anforderungen des Betriebes kommen kontinuierliche oder chargenweise betriebene Einheiten zum Einsatz.

Anwendungsbeispiele

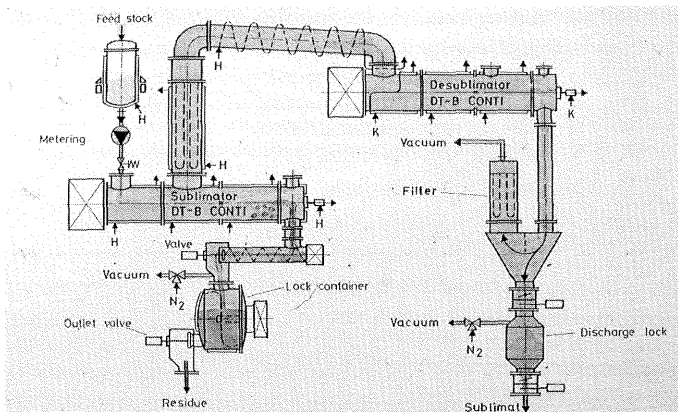
Kontinuierliche Vakuumsublimation

Bild 5 zeigt den Einsatz von zwei Discotherm B-Conti-Apparaten bei der kontinuierlichen Sublimation/Desublimation eines organischen Zwischenprodukts. Das Rohprodukt liegt im gewählten Beispiel in geschmolzener, pumpfähiger Form vor und wird über eine Dosierpumpe an den beheizten Discotherm B-Conti-Sublimator eingetragen.

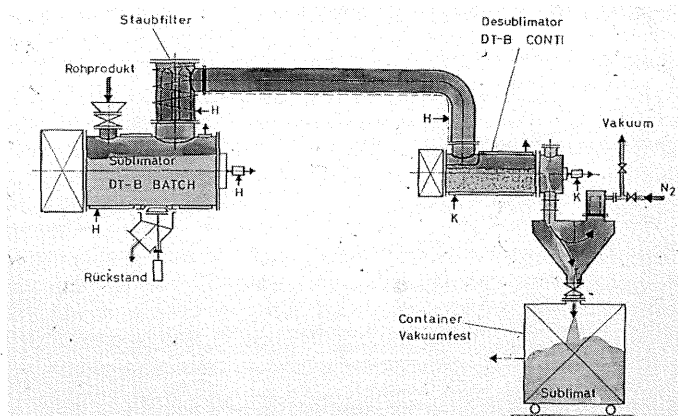
Unter den Vakuumbedingungen im Sublimator, entsprechend einer Gleichgewichtstemperatur unterhalb des Schmelzpunktes, erstarrt das Rohprodukt durch das spontane Abdampfen von Sublimat.

Im Sublimator, der zu etwa 2/3 mit Rohprodukt bzw. Rückstand gefüllt ist, wird das Sublimat nach und nach als Folge der Wärmezufuhr über die Heizfläche ausgedampft, bis schließlich der nichtflüchtige, rieselfähige Rückstand über ein taktweise gesteuertes Schleusensystem takt-kontinuierlich ausgetragen wird.

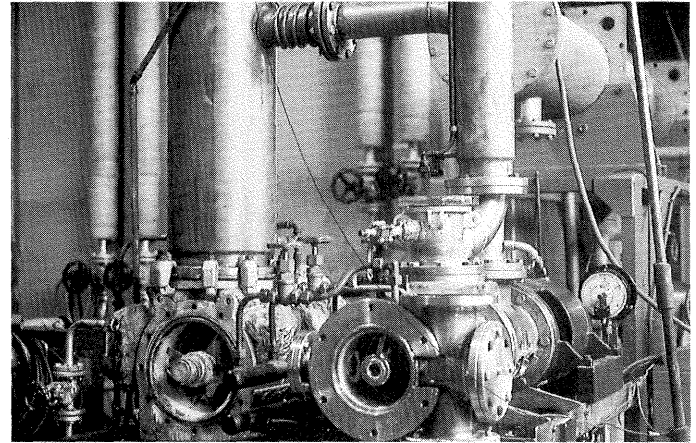
Der Sublimatdampf gelangt über ein in Intervallen abgereinigtes Staubfilter und eine lückenlos beheizte Brüdenleitung großer Nennweite in den gekühlten Discotherm B-Conti-Desublimator. Der Dampf schlägt sich sowohl an der gekühlten Fläche des Apparates als auch am relativ kalten Sublimat selbst nieder, das den Apparat etwa zur Hälfte ausfüllt. Durch die Einbeziehung des gerührten Sublimatbetts in den Kondensationsvorgang wird insbesondere bei höheren Inertgasanteilen die Übertragung der Sublimationswärme an den Kühlflächen verbessert und andererseits die Kondensationsfläche um ein Vielfaches vergrößert. Das reine Sublimat verläßt den Desublimator und gelangt in die Austrags-



5: Kontinuierliche Vakuumsublimation



6: Absatzweise Vakuumsublimation



7: Versuchsanlage zur Sublimation von Salicylsäure

schleuse, die durch abwechselndes Öffnen und Schließen der beiden vakuumdichten Ventile einen taktweisen Austrag des Sublimats ermöglicht.

Das Staubfilter verhindert das Mitreißen von Sublimatstaub in die Vakuumpumpe. Abgeschiedenes Sublimat fällt aus dem Filter in die Umlenkammer und von dort in den Austrag.

Absatzweise Vakuumsublimation

Für geringere Durchsatzleistungen oder im Anschluß an eine diskontinuierliche Vorproduktion kann die Installation einer absatzweise oder taktkontinuierlich betriebenen Sublimationsanlage wirtschaftlicher sein. Ebenso bei häufigem Produktwechsel oder bei sehr niedrigen Gehalten an Verunreinigungen. **Bild 6** zeigt eine solche Anlage, wobei ein beheizter Discotherm B-Batch-Apparat als Sublimator eingesetzt ist.

Die Befüllung des beheizten Sublimators mit Rohprodukt erfolgt von oben durch ein vakuumdichtes Ventil großer Nennweite. Das Rohprodukt erhitzt sich durch Kontakt mit der Heizfläche und die reine Komponente sublimiert ab, sobald die Anlage unter Vakuum gesetzt wird. Der Dampf gelangt über ein Brüdenfilter und eine reichlich dimensionierte Brüdenleitung (beide beheizt!) in den gekühlten Desublimator. Der nicht flüchtige Rückstand sammelt sich im Sublimator an und wird bei Bedarf nach unten über ein Austragsventil entleert. Bei geringem Anteil an Beiprodukt wird erst nach mehreren Chargen entleert. Als Desublimator kann ein zweiter gleich großer Discotherm B-Batch-Apparat eingesetzt werden, der dann die gesamte Sublimatmenge einer Charge aufnimmt. Die Entleerung erfolgt nach jeder Charge. Da die erforderliche Kühlfläche des Desublimators als Folge der größeren Temperaturdifferenz zwischen der Kondensations- und der Kühltemperatur meist wesentlich kleiner sein kann als die Heizfläche des Sublimators, ist es oft wirtschaftlicher einen kleineren, kontinuierlich arbeitenden Discotherm B-Desublimator einzusetzen und die größere Sublimatmenge einer Charge in einem vakuumfesten Auffangbehälter zu sammeln, der dann am Ende jeder Charge nach dem Belüften der Anlage, z.B. mit Inertgas, ausgewechselt resp. entleert werden kann.

Versuchsanlagen

Bild 7 zeigt eine Versuchsanlage zur Sublimation von Salicylsäure. Für übliche Anwendungsfälle ergeben sich als Anhaltswerte folgende, auf die Wärmeübertragungsfläche der Apparate bezogene, spezifische Leistungszahlen:

Sublimation: 5 bis 20 kg Sublimat/m²h

Desublimation: 10 bis 40 kg Sublimat/m²h

Die kontinuierlichen bzw. absatzweise betriebenen Knetsublimationsanlagen werden zunehmend in der Feinchemie als Reinigungsverfahren eingesetzt. Die Vielfalt der stofflichen und betrieblichen Randbedingungen erfordert eine sorgfältige Abwägung der Verfahrensalternativen.

Die Knetsublimation gewinnt wegen ihrer apparativen und prozeßtechnischen Vorteile zunehmend an Bedeutung. Weitere Informationen anfordern!

Überreicht durch:

LIST AG
CH-4422 ARISDORF · SCHWEIZ
TELEFON 061/8 11 30 00 · Telefax 061/8 11 35 55