

Sublimation – ein seltenes thermisches Trennverfahren

DR. GEORGIOS RAOUZEOS,
DR. WALTHER SCHWENK

Die Sublimation als thermisches Trennverfahren ist recht wenig bekannt und kommt relativ selten zum Einsatz. Sie gehört wie Destillation, Rektifikation und Trocknung zu den Verfahren der thermischen Stofftrennung. Sie wird meist als Reinigungsverfahren angewendet, wobei die Sublimation aus einer Trägergasphase als spezielles Verfahren einer stofflichen Gewinnung betrachtet werden kann. In diesem Beitrag wird das typische p-T-Diagramm einer reinen Komponente als Ausgangspunkt dargestellt. Danach werden die bisher bekannten Verfahren und Arbeitsweisen mit Nennung der bekanntesten Sublimationsapparate und die speziellen Vorteile der Knetsublimatoren erläutert. Abschließend werden Verfahrensbeispiele kontinuierlicher und diskontinuierlicher Sublimation-Desublimation unter Vakuum sowie die Desublimation aus der Trägergasphase beschrieben.

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 der Sublimationstemperatur T_s , die dem vorgegebenen Gleichgewichts-(partial)-druck P_s des Stoffes entspricht (Punkt S). Je höher der Dampfdruck unterhalb des Tripelpunktes TP ist, umso leichter ist die Sublimation

realisierbar. In der Praxis entscheidet der von außen gegebene Betriebsdruck P, ob destilliert oder sublimiert wird. Es ist allerdings möglich, zur Erhöhung der Sublimationsleistung mit Heiztemperaturen weit über TP zu arbeiten, solange nur die zum Betriebsdruck gehörende Gleichgewichtstemperatur des Stoffes unter TP bleibt. Die Temperaturdifferenz $\Delta T_s = T_H - T_s$ 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 der Sublimationslinie zu einem festen Sublimat desublimieren. Die Kühltemperatur T_K liegt entsprechend tiefer als T_D , und die Temperaturdifferenz $\Delta T_D = T_D - T_K$ ist das treibende Temperaturgefälle. Als Teilsublimation kann man eine Destillation mit anschließender Verfestigung bezeichnen. Sie hat mit Sublimation nur insofern zu tun, als dass das Endprodukt ebenfalls fest ist.

Nutzung als Reinigungsverfahren

Die Sublimation befasst sich mit Stoffen, die bei Normaltemperatur fest sind, und ist ein Verfahren der thermischen Stofftrennung analog etwa zur Destillation. Sie wird industriell als Reinigungsverfahren benützt. Eine spezielle Sublimationsart ist die aus der Trägergasphase. Dabei handelt es sich um die Verfestigung einer Komponente, die sich unter den herrschenden Betriebsbedingungen in der Gasphase befindet und von einem nicht desublimierbaren Gasstrom getragen wird. Die Sublimation aus der Trägergasphase lässt sich mit der Kondensation einer Komponente aus einem

inerten nicht kondensierbaren Gasstrom vergleichen.

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

- Die Sublimation ist ein direktes Verfahren ohne zusätzliche Fremdstoffe.
- Sie 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 Phasenübergang gegenüber der Alternative: Schmelzen -> Destillieren -> Kondensieren -> Verfestigen, die zwei Phasenübergänge erfordert.
- Mit der Sublimation lassen sich bestimmte Kristallformen und Korngrößen erzielen, z. B. schneecartige, nadelige Kristalle. Typische Produkte, die sublimiert werden, sind: Salicylsäure, Benzoesäure, Jod, Kampfer, Anthrachinon, NH_4Cl , Naphtalin, Nitrile, Pyrogallol, diverse Pharmazeutika, metall-organische Verbindungen u. a.

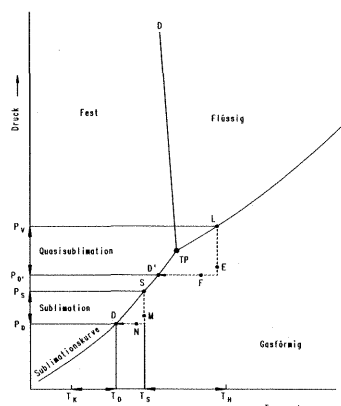
Für die praktische technische Anwendbarkeit der Sublimation gibt es drei Beschränkungen:

- Die Betriebstemperatur sollte i. A. unter 350°C liegen.
- Die Sublimationsdrücke sollten nicht unter einigen mbar liegen.
- Der Dampfdruck der abzutrennenden Nebenprodukte darf höchstens 1/100 bis 1/1000 des Sublimationsdruckes der reinen Komponente betragen. Entsprechend sollten die Sublimationstemperaturen des Produkts und der Verunreinigungen mindestens 100°C auseinander liegen.

Für die praktische technische Anwendbarkeit der Sublimation aus der Trägergasphase sollen zusätzlich zwei weitere Beschränkungen berücksichtigt werden:

- Die Beladung des Trägergasstromes mit desublimierbarem Produkt soll über 5 % G/G betragen und
- die Verweilzeit des Trägergasstromes im Desublimator soll mindestens zwei Sekunden sein.

Für die genannten Stoffe liegen typische Dampfdrücke bei der Sublimationstemperatur im Bereich 5 bis 100 mbar. Diese



1: p-T-Diagramm eines reinen sublimierenden Stoffes

Drücke können auch als Partialdruck in einem Trägergas eingestellt werden.

Bekannte Verfahren und Arbeitsweisen

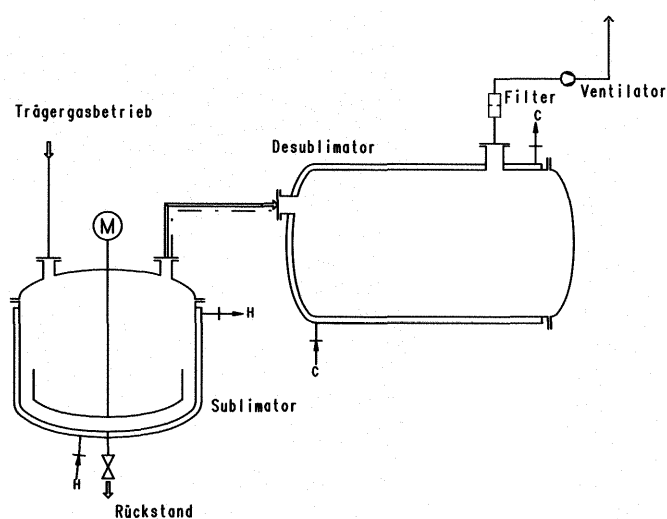
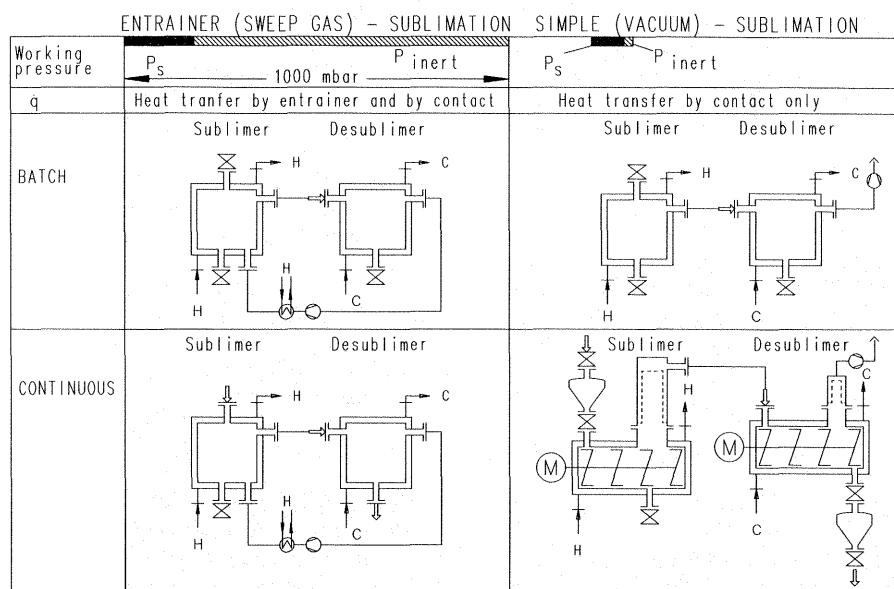
Die bekannten Sublimationsverfahren bestehen immer aus einem Sublimations- und einem Desublimationsteil und lassen sich unterteilen in:

- Trägergassublimation,
- Direkt- oder Vakuumsublimation

sowie nach der Arbeitsweise in kontinuierliche oder diskontinuierliche Verfahren (Bild 2).

Die Trägergassublimation

Sie findet meist bei Atmosphärendruck statt. 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



2: Bekannte Verfahren und Arbeitsweisen

3: Absatzweise Sublimationsanlage

relativ hoch ist. Der Stofftransport vom Sublimations- zum Desublimationsteil der Anlage erfolgt durch Diffusion, natürliche oder erzwungene Konvektion. Die Wärmeübertragung geschieht 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.

Eine ganz besondere und anspruchsvolle Art der Trägergassublimation entsteht während der Reaktionsführung in der Gasphase. Bei solchen Reaktionsarten wird häufig ein inertes Gas als Trägerphase für die Reaktion eingesetzt. Die Edukte können entweder gasförmig, flüssig oder fest sein oder als Phasengemisch vorliegen. Dabei wird die Reaktion so durchgeführt, dass das Produkt einschließlich unreakteter Edukte, Nebenprodukte und natürlich der Trägergasphase den Reaktor als Gasstrom verlassen. In solchen Fällen wird ein Desublimator eingesetzt, in welchem das Wertprodukt durch Desublimation

(Kondensation aus der Gasphase in die Feststoffphase) von allen anderen Komponenten getrennt und als festes Sublimat gewonnen wird.

Die Vakuumsublimation

Bei dieser 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 recirkuliert wird. Er entspricht im Wesentlichen der Sublimationsenthalpie, die gleich der Summe aus Schmelz- und Verdampfungswärme ist. Das Sublimat fällt hier im Vergleich zur Trägergassublimation kompakter mit höherer Schüttdichte an.

Chargenweise arbeitende Anlagen (Bild 3) bestehen aus dem Sublimator (Verdampfer), z. B. einer flachen, beheizten Rührpfanne und dem Desublimator, zu meist einem großen, liegenden Zylinder mit gekühlten Flächen. Die Produktdämpfe gelangen vom Sublimator in den Desublimator, in dem das Produkt verfestigt wird. Der große Arbeitsaufwand entsteht beim manu-

ellen Entleeren solcher Desublimationskammern. Der Einsatz solcher Sublimationsanlagen widerspricht den heutigen Anforderungen an ein wirtschaftliches Arbeiten und die Arbeitshygiene. Nachgeschaltet sind Filter und Ventilator oder Vakuumpumpe. Ähnliche Apparaturen können auch mit Trägergas bei Atmosphärendruck betrieben werden, wobei die Zirkulation durch einen Ventilator oder durch natürliche Konvektion erreicht wird. Ein Erhitzer heizt den Trägergasstrom wieder auf Betriebstemperatur auf.

Während die direkte Vakuumsublimation bisher nur chargenweise angewendet wurde, bestehen für die Trägergassublimation auch kontinuierliche Apparaturen. Dabei werden außer Fließbetten statische zyklonähnliche Desublimatoren, beheizbare Schnecken und Etagenapparate vom Typ Tellertrockner industriell eingesetzt.

Die kontinuierliche direkte Vakuums-Sublimation

Apparativ schwieriger zu lösen ist das Problem der kontinuierlichen direkten Sublimation 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 Knetsublimatoren eine wirtschaftliche und bedienungsfreundliche Alternative.

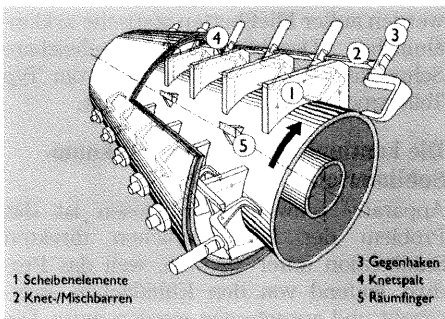
Bei herkömmlichen Sublimationsverfahren besteht die größte apparative Schwierigkeit darin, das Sublimat von den Kühlflächen abzulösen. Bei den statischen Sublimationskammern erfolgt dies entweder durch teure und oft gesundheitsgefährdende Handarbeit. Weniger aufwendig ist dies bei der Trägergassublimation, weil hierbei das Sublimat locker, nadelig anfällt. Dabei handelt man sich aber den Nachteil ein, dass die Anwesenheit ei-

nes 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.

Knetsublimatoren und ihre Vorteile

Langjährige Entwicklungen bis zu großtechnischen Vakuumsublimationsanlagen haben bewiesen, dass einwellige Knetsublimatoren und zweiwelligen Knetsublimatoren als geschlossene, direkt heiz- oder kühlbare Apparate mit großen, weitgehend selbstreinigenden Wärmeaustauschflächen bei Sublimationsprozessen besonders geeignet sind. Ihre Hauptvorteile sind:

- universell einsetzbar als beheizte Sublimatoren für alle Zustände des Ausgangsstoffes bzw. der Reststoffe 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 mit oder ohne Trägergas ist möglich, insbesondere die kontinuierliche Desublimation unter Vakuum;
- hohe Schüttdichte des Sublimats;
- Vakuumbetrieb bis hinunter zu wenigen mbar Absolutdruck bei Betriebstemperaturen bis 350 °C;
- große, selbstreinigende Wärmeaustauschflächen sind besonders wichtig bei der Desublimation sowie im Sublimator bei backenden Rückständen oder vorübergehenden Schmelzphasen durch Vakuumzusammenbruch;
- lange Verweilzeiten bei enger Verweilzeit-



4: Arbeitsprinzip Discotherm B

verteilung, 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.

Einwellige Kontaksublimatoren

Discotherm B-Apparate sind einwellige Kontaksublimatoren. 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 be-

festigt, die die Welle und die Scheibenelemente reinigen.

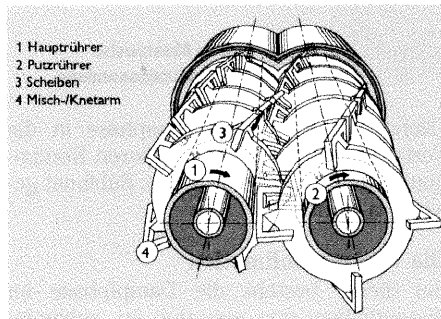
Zweiwellige Apparate

Co-Rotating-Processors CRP sind zweiwellige Apparate und werden hauptsächlich als Kontaksublimatoren eingesetzt, wenn das Desublimat, wegen schlechten Fließeigenschaften, zur Bildung von radialen Ablagerungen neigt, die den gleichmäßigen axialen Transport des Sublimats behindern würden. Sie bestehen aus einem horizontalen, 8-förmigen Gehäuse mit zwei konzentrischen ineinander greifenden Rührwellen, auf welchen in Ebenen senkrecht zur Achse Scheiben und am äußeren Umfang u-förmige Knet-/Mischbarren aufgesetzt sind (Bild 5).

Technische Merkmale der Knetsublimatoren und -desublimatoren

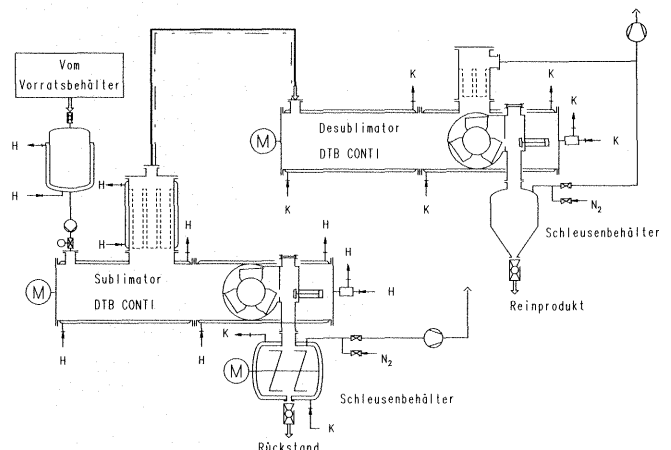
Durch die Beheizung bzw. Kühlung des Gehäuses, der Rührwelle und der Scheiben (CRP) bzw. Scheibenelemente (Discotherm B) wird eine hohe spezifische Wärmeaustauschfläche erreicht. Die intensive Misch- und Knetwirkung, die wiederholte Umlenkung des Gasstroms und die selbstreinigenden Heizflächen sorgen für hohe Sublimations- und Desublimationsleistungen. Der Axialtransport im kontinuierlichen Betrieb wird durch die spiralförmige Anordnung der Knetelemente gewährleistet. Die Apparate sind wechselnden Mengen und Zusammensetzungen des Zulaufs flexibel anpassbar.

Die Knetsublimatoren bzw. Knetsublimatoren werden bei Füllgraden von 60 bis 80 % betrieben. Dadurch verbleibt genügend Freiraum für den Abzug der Sublimatdämpfe oder, im Falle einer Trägergas-



5: Arbeitsprinzip Co-Rotating-Processor (CRP)

6: Kontinuierliche Vakuumsublimation



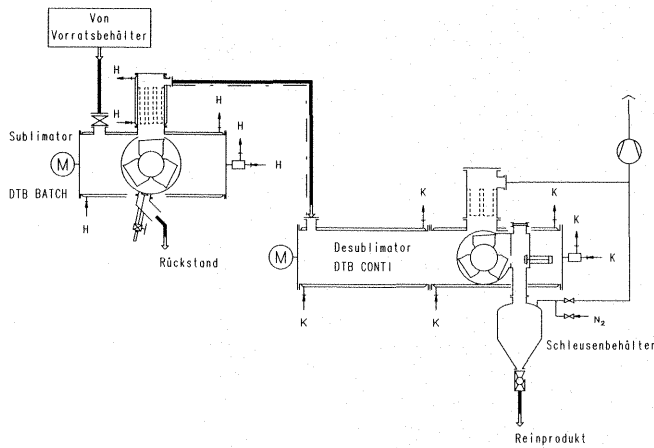
sublimation, des Inertgasstromes. Der mittlere Füllgrad wird im Wesentlichen durch die Höhe eines verstellbaren Überlaufwehrs am Apparataustrag bestimmt. Im Gegensatz zu Schneckenapparaten sind Drehzahl und Axialförderung entkoppelt. Somit ist es möglich, die Rührdrehzahl im Hinblick auf Wärmeübergang 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

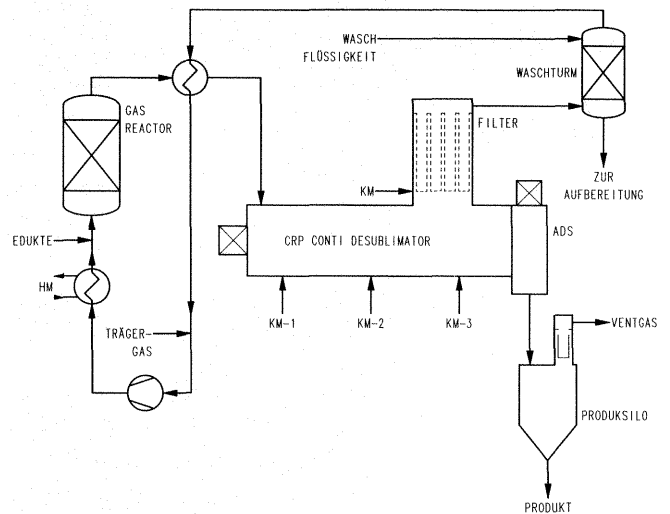
Kontinuierliche Vakuumsublimation

Bild 6 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 in den beheizten 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 zwei Drittel mit Rohprodukt resp. 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 taktkontinuierlich ausgetragen wird.

Der Sublimatdampf gelangt über ein in Intervallen abgereinigtes Staubfilter und eine lückenlos beheizte Brückenleitung großer Nennweite in den gekühlten Desublimator. Der Dampf schlägt sich sowohl an den gekühlten Flächen des Apparates als auch am relativ kalten Sublimat selbst nieder, welches den Apparat etwa zur Hälfte ausfüllt. Durch die Einbeziehung des gerührten Sublimatbettes in den Kondensationsvorgang wird insbesondere bei höheren Inertgasanteilen die Übertragung der Sublimationswärme an die Kühlflächen



7: Absatzweise Vakuumsublimation



8: Kontinuierliche Trägergas-Desublimation ▶

verbessert und andererseits die Kondensationsfläche um ein Vielfaches vergrößert. Das reine Sublimat verlässt den Desublimator und gelangt in die Austragsschleuse, welche 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. Gleiches gilt bei häufigem Produktwechsel oder bei sehr niedrigen Gehalten an Verunreinigungen. **Bild 7** zeigt eine solche Anlage, wobei ein beheizter Discoterm 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 Nebenprodukt und nicht flüchtigen Rückständen wird erst nach mehreren Chargen entleert. Als Desublimator kann ein zweiter gleich großer Apparat eingesetzt werden, der dann die gesamte Sublimatmenge einer Charge auf-

nimmt. Die Entleerung erfolgt nach jeder Charge.

Da die erforderliche Kühlfläche des Desublimators als Folge der größeren Temperaturdifferenz zwischen der Desublimations- und der Kühlmitteltemperatur meist wesentlich kleiner sein kann als die Heizfläche des Sublimators, ist es oft wirtschaftlicher, einen kleineren, kontinuierlich arbeitenden Desublimator einzusetzen. Die gesamte Sublimatmenge einer Charge wird in einem vakuumfesten Auffangbehälter gesammelt, der dann am Ende jeder Charge nach dem Belüften der Anlage, z. B. mit Inertgas, entleert werden kann.

Kontinuierliche Trägergas-Desublimation

Die Synthese mancher Produkte findet in der Gasphase statt. Solche Reaktionen werden kontinuierlich durchgeführt. Unter den herrschenden Betriebsbedingungen fällt das entstandene Produkt ebenfalls als Gas an und verlässt den Reaktor zusammen mit den anderen Prozessgasen. Seine Abtrennung erfolgt durch das Abkühlen des Trägergasstromes bis zur Desublimationstemperatur. Dabei muss besonders berücksichtigt werden, dass unreaktierte Edukte und möglicherweise Nebenprodukte nicht gleichzeitig desublimiert werden. Diese Anforderungen bedingen eine genaue Temperaturführung im Desublimationsraum des ausgewählten Desublimators. Diese werden durch den Einsatz des CRP Knetdesublimators erfüllt.

Bild 8 zeigt eine kontinuierlich betriebene Anlage zur Desublimation einer organischen Substanz aus der Trägergasphase. Wie dort ersichtlich, benötigt die Desublimation aus der Trägerphase eine größere Anzahl an Peripherieeinrichtungen, wie z. B. den Kompressor für das Trägergas, einen Wasserturm sowie einen Wärmerekupe-

rator, den Erhitzer für den Trägergasstrom und das Produktsilo mit Filter. Zusätzlich sitzt ein großer Staubfilter auf dem Desublimator, und eine Doppelschnecke wird zum Austragen des desublimierten Produktes in der Austragszone installiert. Beide sind erforderlich wegen der relativ hohen Gasgeschwindigkeit, die im Prozessraum des Desublimators herrscht. Der Desublimationsgrad hängt bedeutend davon ab, inwieweit der Trägergasstrom gekühlt werden kann. Um dieses bestimmen zu können, müssen die Zusammensetzung des gesamten Trägergasstromes definiert und die Dampfdrücke aller desublimierbaren Komponenten bekannt sein.

Allgemeingültige Erfahrungswerte

Für übliche Anwendungsfälle ergeben sich als Anhaltswerte folgende auf die Wärmeaustauschfläche 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. Diese werden anhand von Pilotversuchen mit Originalprodukt ermittelt. Die Knetsublimation gewinnt wegen ihrer apparativen und prozesstechnischen Vorteile zunehmend an Bedeutung.

Für weitere Informationen rund um die Sublimation stehen die Autoren unter der Adresse am Beitragsende zur Verfügung.

Dr. G. Raouzeos, Dr. W. Schwenk, List AG, Berstelstr. 24, CH-4422 Arisdorf, Tel. 0041/61/8113-000, Fax 0041/61/8113-555, www.listgrp.com