

Ohne flüssige Zwischenphase

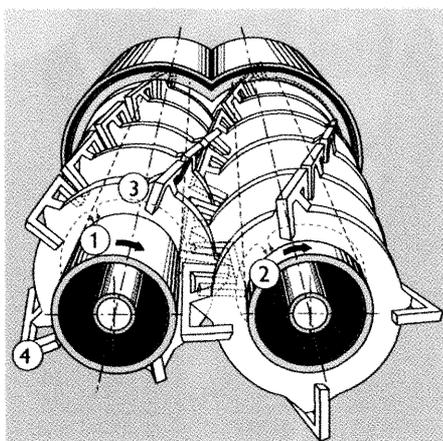
Sublimation: ein selten angewandtes thermisches Trennverfahren

DR. GEORGIOS RAOUZEOS, DR. WALTHER SCHWENK

Die Sublimation als thermisches Trennverfahren ist recht wenig bekannt und kommt relativ selten zum Einsatz. Sie gehört wie die Destillation, Rektifikation und die 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. Nachfolgend werden die speziellen Vorteile von Knetsublimatoren erläutert.

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. 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 Schmelzpunkts zur Zersetzung oder Polymerisation neigen.

Dr. G. Raouzeos, Dr. W. Schwenk, List AG, Arisdorf/Schweiz



2: Arbeitsprinzip Co-Rotating-Processor (CRP) (1 Haupt-rührer, 2 Putzrührer, 3 Scheiben, 4 Misch-/Knetarm)

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 besondere 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

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.

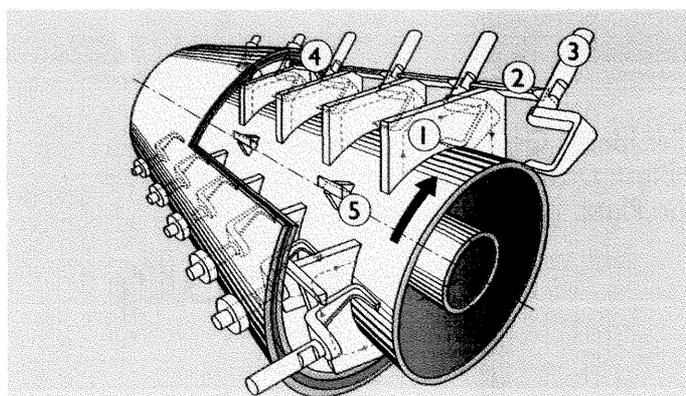
Für die praktische technische Anwendbarkeit der Sublimation aus der Trägergasphase sollten zusätzlich zwei weitere Beschränkungen berücksichtigt werden:

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

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

Knetsublimatoren und ihre Vorteile

Bei herkömmlichen Sublimationsverfahren besteht die größte apparative Schwierigkeit darin, das Sublimat von den Kühlflächen abzulösen. Bei den statischen Sublimationskammern erfolgt dies durch teure und oft gesundheitsgefährdende Handarbeit. Weniger aufwendig ist dies bei der Trägergas-sublimation, weil hierbei das Sublimat



1: Arbeitsprinzip Discotherm B (1 Scheibenelemente, 2 Knet-/Mischbarren, 3 Gegenhaken, 4 Knetspalt, 5 Räumfinger)

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.

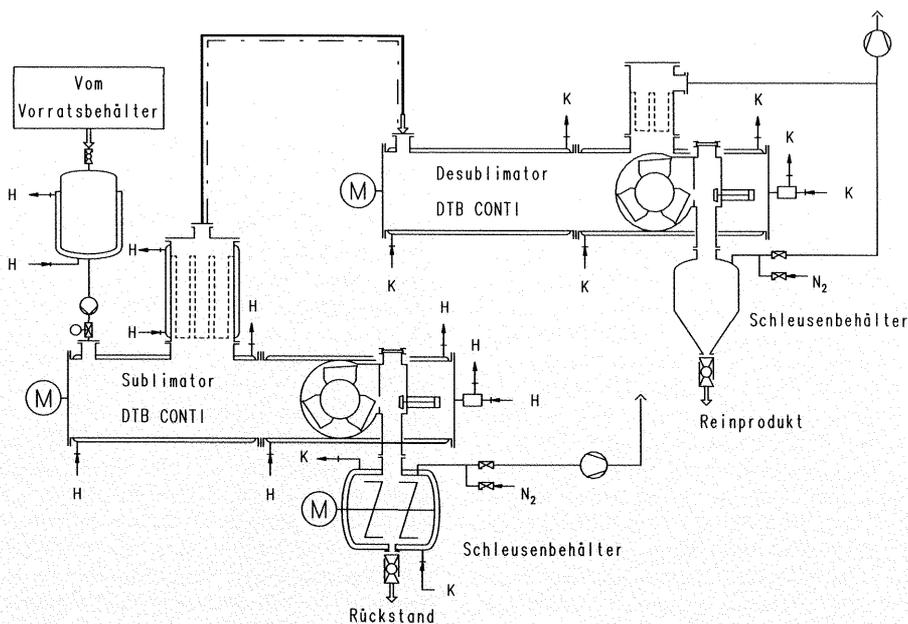
Langjährige Entwicklungen bis zur großtechnischen Vakuumsublimationsanlage haben bewiesen, dass einwellige Discotherm B Knetdesublimatoren und zweiwellige CRP (Co-Rotating-Processor)-Knetdesublimatoren als geschlossene, direkt heiz- oder kühlbare Apparate mit großen, weitgehend selbstreinigenden Wärmeaustauschflächen bei Sublimationsprozessen besonders geeignet sind.

▪ Geringer Personalaufwand durch automatisierten Chargen- oder kontinuierlichen Betrieb.

Einwellig oder zweiwellig

Discotherm B Apparate sind einwellige 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 1**). Im Gehäuse sind statische Gegenhaken befestigt, die die Welle und die Scheibenelemente reinigen.

CRP sind zweiwellige Apparate und werden hauptsächlich als Kontaktsublimatoren eingesetzt, wenn das Desublimat wegen schlechter Fließeigenschaften zur



3: Kontinuierliche Vakuumsublimation

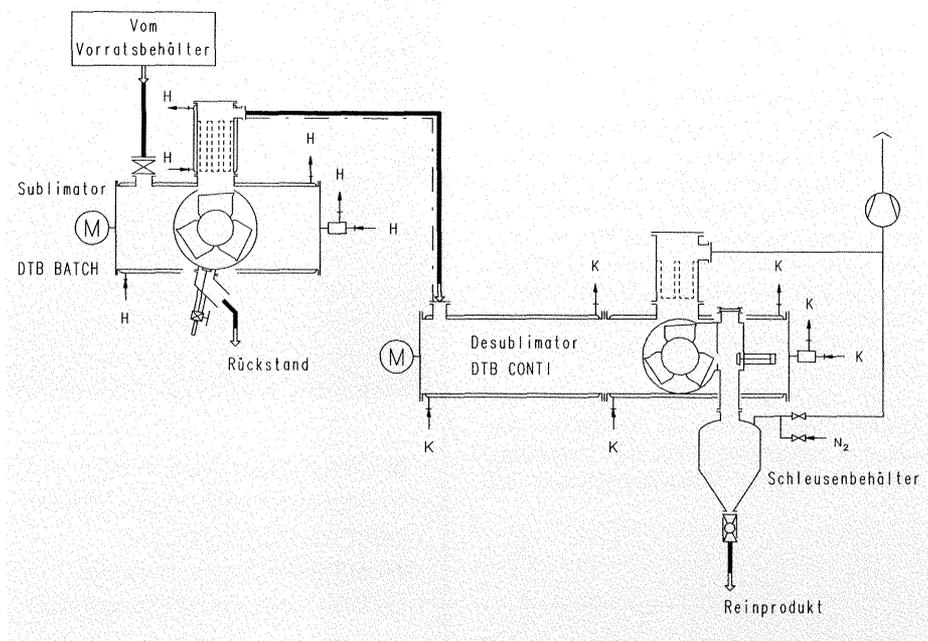
Ihre Hauptvorteile sind:

- Sie 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 Verweilzeitverteilung sind besonders wichtig bei der kontinuierlichen Sublimation poröser, körniger Produkte.
- Niedrige Betriebs- und insbesondere Energiekosten sowie geringer Raumbedarf.

Bildung von radialen Ablagerungen neigt, die den gleichmäßigen axialen Transport des Sublimats behindern würden. Sie bestehen aus einem horizontalen, achtförmigen 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 2**).

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 gewährleisten 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 Knetdesublimatoren bzw. -desublimatoren werden bei Füllgraden von 60 bis 80% betrieben. Dadurch verbleibt genügend



4: Absatzweise Vakuumsublimation

Freiraum für den Abzug der Sublimatdämpfe oder, im Falle einer Trägergassublimation, des Inertgasstromes. Der mittlere Füllgrad wird im wesentlichen durch die Höhe eines verstellbaren Überlaufwehres 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

Bild 3 zeigt den Einsatz von zwei Discotherm B Conti-Apparaten bei der kontinuierlichen Sublimation/Desublimation ei-

nes 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 Brüdenleitung 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 Sublimatbetts in den Kondensationsvorgang wird insbesondere bei höheren Inertgasanteilen die Übertragung der Sublimationswärme an die Kühlflächen 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. Ebenso bei häufigem Produktwechsel oder bei sehr niedrigen Gehalten an Verunreinigungen. **Bild 4** 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 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 aufnimmt. 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 Desublimati-

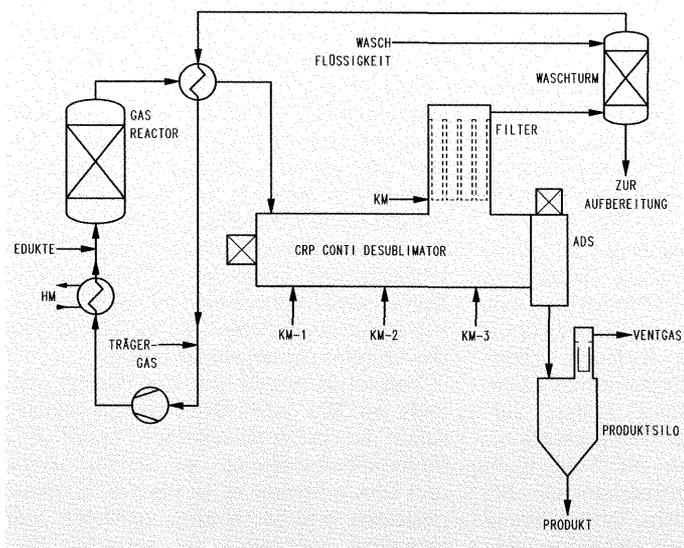
herrscht. Der Desublimationsgrad hängt bedeutend davon ab, inwieweit der Trägergasstrom gekühlt werden kann. Um dieses bestimmen zu können, müssen die Zusammensetzung des gesamten Trägergasstromes definiert und die Dampfdrücke aller desublimierbaren Komponenten bekannt sein.

Allgemein gültige Erfahrungswerte

Für übliche Anwendungsfälle ergeben sich als Anhaltswerte folgende auf die Wärmeaustauschfläche der Apparate bezogene spezifische Leistungszahlen:

Sublimation	5 bis 20 kg Sublimat/m ² h
Desublimation	10 bis 40 kg Sublimat/m ² h

Die kontinuierlichen bzw. absatzweise betriebenen Knetdesublimationsanlagen 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 Knetdesublimation gewinnt wegen ihrer apparativen



5: Kontinuierlich betriebene Anlage zur Desublimation einer organischen Substanz aus der Trägergasphase

onstemperatur. 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.

Wie aus Bild 5 ersichtlich ist, benötigt die Desublimation aus der Trägerphase eine größere Anzahl an Peripherieeinrichtungen, wie z. B. den Kompressor für das Trägergas, einen Waschturm sowie einen Wärmerückgewinnungsapparat, den Erhitzer für den Trägergasstrom und das Produktsilo mit Filter. Zusätzlich sitzt ein großer Staubfilter auf dem Desublimator, und eine Austragsdoppelschnecke wird zum Austragen des desublimierten Produktes in der Austragszone installiert. Beide sind erforderlich wegen der relativ hohen Gasgeschwindigkeit, die im Prozessraum des Desublimators

und prozesstechnischen Vorteile zunehmend an Bedeutung.

Für weitergehende Informationen rund um die Sublimation stehen die Autoren über die folgende Kennziffer zur Verfügung.