

Introduzione

Il termine sublimazione si riferisce alla variazione di fase solido→vapore, quando la trasformazione avviene senza passaggio attraverso la fase liquida. Nelle applicazioni industriali, però, il termine in genere include anche il processo inverso, ovvero la condensazione (o desublimazione). Nella pratica industriale, a volte è preferibile vaporizzare una sostanza partendo dallo stato liquido e quindi la serie completa di variazioni di fase in un processo di sublimazione può anche essere solido→liquido→vapore→solido. Notare che nel ritorno allo stato solido non c'è la fase liquida, ovvero per parlare di processo di sublimazione la formazione di una fase liquida è specificatamente proibita nella parte di condensazione del processo. Il vapore supersaturo deve condensare direttamente nello stato cristallino puro. La sublimazione si applica sia per composti inorganici che per composti organici. Fra questi ultimi, quelli che vengono comunemente purificati per condensazione sono prevalentemente di natura aromatica. Un caso particolarmente importante è la sublimazione del ghiaccio nel freeze-drying che è diventato un processo molto usato nell'industria biologica e del cibo.

Equilibrio di fase

Il diagramma di fase di un composto puro definisce gli equilibri fra stati solido-liquido e gas.

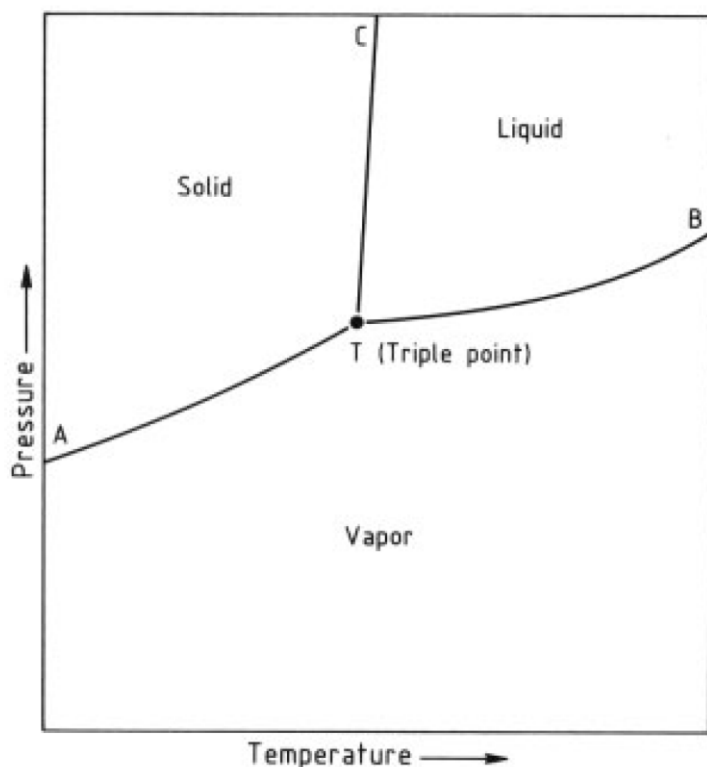


Figure 1. Phase diagram for a single-component system

Il diagramma è diviso in 3 zone da 1) una curva di sublimazione AT, che rappresenta la tensione di vapore del solido; 2) una curva di vaporizzazione TB che riporta la tensione di vapore del liquido e 3) una curva di fusione TC che riporta l'effetto della pressione sul punto di fusione. Virtualmente, in tutti i sistemi monocomponente, la pendenza della curva di fusione è positiva, indicando cioè che

la temperatura di fusione aumenta con la pressione. Però sappiamo che l'acqua è un importante esempio di composto che ha un andamento inusuale, con pendenza negativa. Cioè all'aumentare della pressione diminuisce il punto di fusione.

La pendenza delle curve di sublimazione, vaporizzazione e fusione riportate in Figura 1 può esprimersi quantitativamente con l'equazione di Clapeyron:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sub} = \frac{\lambda_s}{T(v_g - v_s)}$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap} = \frac{\lambda_v}{T(v_g - v_l)}$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fus} = \frac{\lambda_f}{T(v_l - v_s)}$$

Dove P è la tensione di vapore, T la temperatura assoluta, v_s , v_g e v_l sono i volumi molari di solido, gas e liquido rispettivamente. I calori latenti (entalpie) di sublimazione, vaporizzazione e fusione sono indicati con la lettera lambda e relativo pedice e sono correlati, ad una data temperatura, dalla relazione:

$$\lambda_s = \lambda_v + \lambda_f$$

Nel caso in cui si abbia scarsità di dati sperimentali (soprattutto nella zona sublimazione-desublimazione), ma si disponga di almeno due dati di tensione di vapore, si possono ricavare molte informazioni dalla Clausius-Clapeyron:

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\lambda_v(T_1 - T_2)}{RT_1T_2}$$

Per esempio, la tensione di vapore del naftalene a 190 e 160 °C vale 780 e 220 Pa rispettivamente. La Clausius-Clapeyron si può usare per stimare un valore medio di λ_v . Se poi si fa l'assunzione che λ_v non vari molto nell'intervallo di temperature considerate, allora lo si può usare per stimare la tensione di vapore ad altre temperature. Per esempio, dai dati appena forniti si ricava λ_v :

$$\ln\left(\frac{780}{220}\right) = \frac{\lambda_v(463 - 433)}{8.314 * 463 * 433}$$

Da cui si ottiene $\lambda_v = 70.340$ KJ/mol

A questo punto, se si vuole la tensione di vapore ad un'altra temperatura, si può inserire questo valore nella Clausius-Clapeyron. Per esempio a 120 °C, si ottiene $P = 30$ Pa.

Le tre curve di Figura 1 si intersecano nel punto triplo, che rappresenta la temperatura e pressione alle quali solido, liquido e gas (vapore) coesistono. La posizione del punto triplo nel diagramma di fase è di importanza fondamentale per il processo di sublimazione-desublimazione. Se il punto triplo si trova a pressione superiore a quella atmosferica, il solido non può fondere in normali condizioni di pressione atmosferica e si può fare facilmente una sublimazione vera e propria, cioè passaggio diretto solido-vapore. Classico esempio è quello del ghiaccio secco. Il punto triplo dell'anidride carbonica è -47°C e 500 KPa, quindi non si forma liquido se il solido viene scaldato a pressione atmosferica (101.325 KPa) ed il solido vaporizza. Se il punto triplo avviene a pressione inferiore a quella atmosferica, invece, per avere sublimazione e desublimazione non si può lavorare

a pressione atmosferica. Per esempio, il punto triplo dell'acqua è $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 0.6 KPa . Il che significa che a pressione atmosferica il ghiaccio fonde quando arriva sopra gli 0°C e per poterlo sublimare occorre tenere sia la temperatura, sia la pressione sotto ai valori del punto triplo.

Dal punto di vista industriale, la desublimazione (cristallizzazione) è il passaggio più importante (supponendo che il processo sia fatto per ottenere il solido puro). Ovviamente, per realizzarla, la apparecchiatura responsabile per la condensazione deve operare sotto il punto triplo. Però in certi casi il passaggio solido-liquido è permesso prima della vaporizzazione e allora l'operazione viene indicata come *pseudosublimazione*. I cicli sia di sublimazione sia di pseudosublimazione sono indicati in Figura 2.

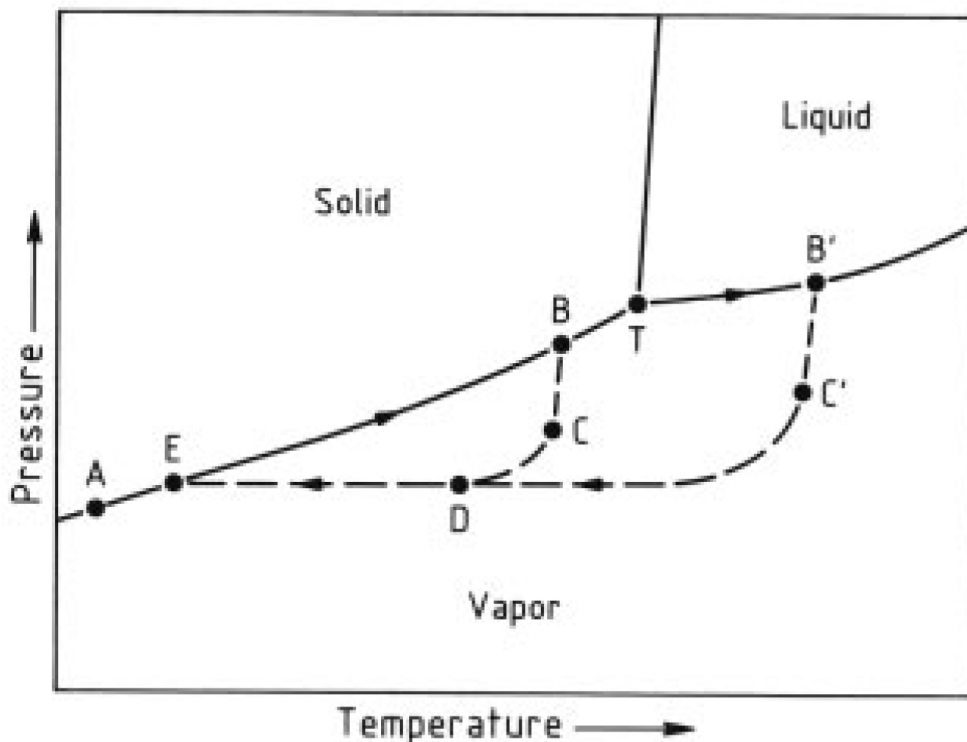


Figure 2. Phase diagram showing true sublimation (ABCDE) and pseudosublimation (AB'C'DE) cycles

Con riferimento alla figura, il cammino di “vera sublimazione” è ABCDE. Il solido di origine (punto A) è riscaldato fino alla temperatura corrispondente al punto B. L'aumento di tensione di vapore della sostanza è descritto dall'andamento della curva di sublimazione da A a B. La parte di condensazione del processo è rappresentata dalla linea spezzata BCDE. Quando il vapore passa dal vaporizzatore al condensatore, può venir raffreddato un pochino ed essere diluito con un gas inerte (es. aria). Quindi il punto C, che rappresenta una condizione di temperatura e pressione leggermente inferiore a quelle del punto B può considerarsi come la condizione di ingresso al condensatore. Dopo essere entrato nel condensatore, il vapore viene miscelato con altro gas inerte e la pressione parziale e temperatura della sostanza scendono al punto D. Da lì in poi, il vapore si raffredda più o meno a pressione costante per arrivare alle condizioni rappresentate dal punto E.

Quando invece la fase di vaporizzazione (per esempio perché il punto triplo della sostanza è a P_{atm} minore di P_{atm}) passa attraverso la fase liquida, allora si ha il cammino di pseudosublimazione AB'C'DE. Bisogna avere molta cura nello stadio di condensazione, la pressione parziale della

sostanza nella corrente di vapore che entra nel condensatore deve essere portata sotto a quella del punto triplo per prevenire la condensazione in fase liquida. Questa riduzione di pressione si può ottenere diluendo il vapore con un gas inerte, ma a volte la semplice perdita di carico nella tubazione del vapore può già essere sufficiente. Il punto C' rappresenta la condizione di ingresso al condensatore ed il cammino di condensazione è C'DE.

Sublimazione frazionata

Se due o più sostanze sublimabili formano una soluzione solida, la loro separazione per sublimazione è teoricamente possibile. Il diagramma di fase per una soluzione binaria solida ad una pressione inferiore a quella del punto triplo è riportato in Figura 3.

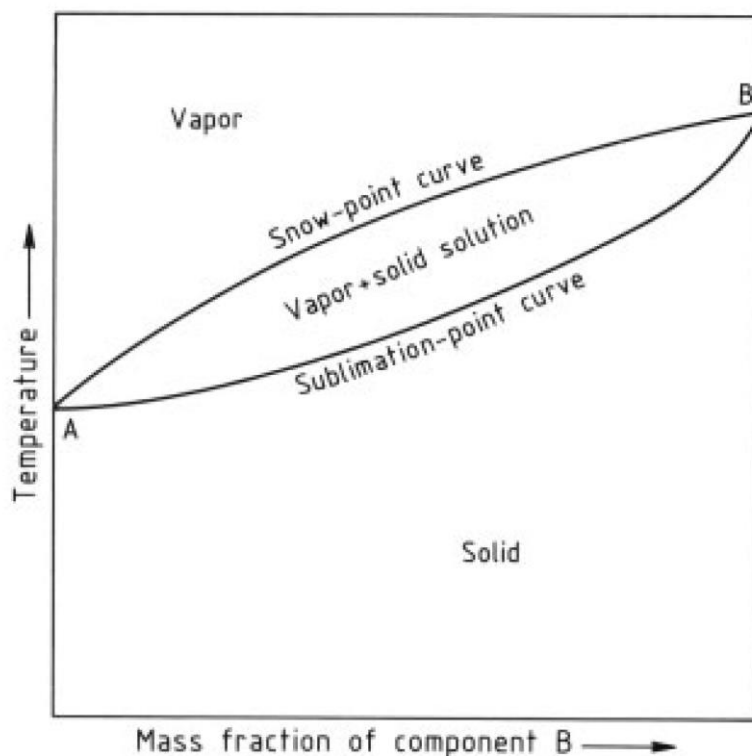


Figure 3. Phase diagram for a two-component solid-solution system at a pressure below the triple points of the two components A and B

La struttura del diagramma è del tutto identica a quella dei diagrammi visti per la evaporazione di una miscela a due componenti. I punti A e B rappresentano le temperature di sublimazione dei composti puri A e B rispettivamente. La curva inferiore rappresenta la temperatura di sublimazione di una miscela di A e B, mentre la curva superiore rappresenta la temperatura di condensazione della fase vapore, generalmente chiamata punto di neve.

La Figura 4 mostra che se una soluzione solida (esempio punto S) viene parzialmente sublimata (per esempio riscaldata sino al punto X), la risultante fase vapore (Y) ed il solido residuo hanno composizione diversa da quella della soluzione originale. Il sublimato ed il residuo possono a loro volta essere ri-sottoposti alla stessa procedura e quindi si può arrivare a fare una separazione, almeno dal punto di vista teorico. Purtroppo, le difficoltà pratiche nel realizzare questo tipo di separazione possono essere piuttosto grandi.

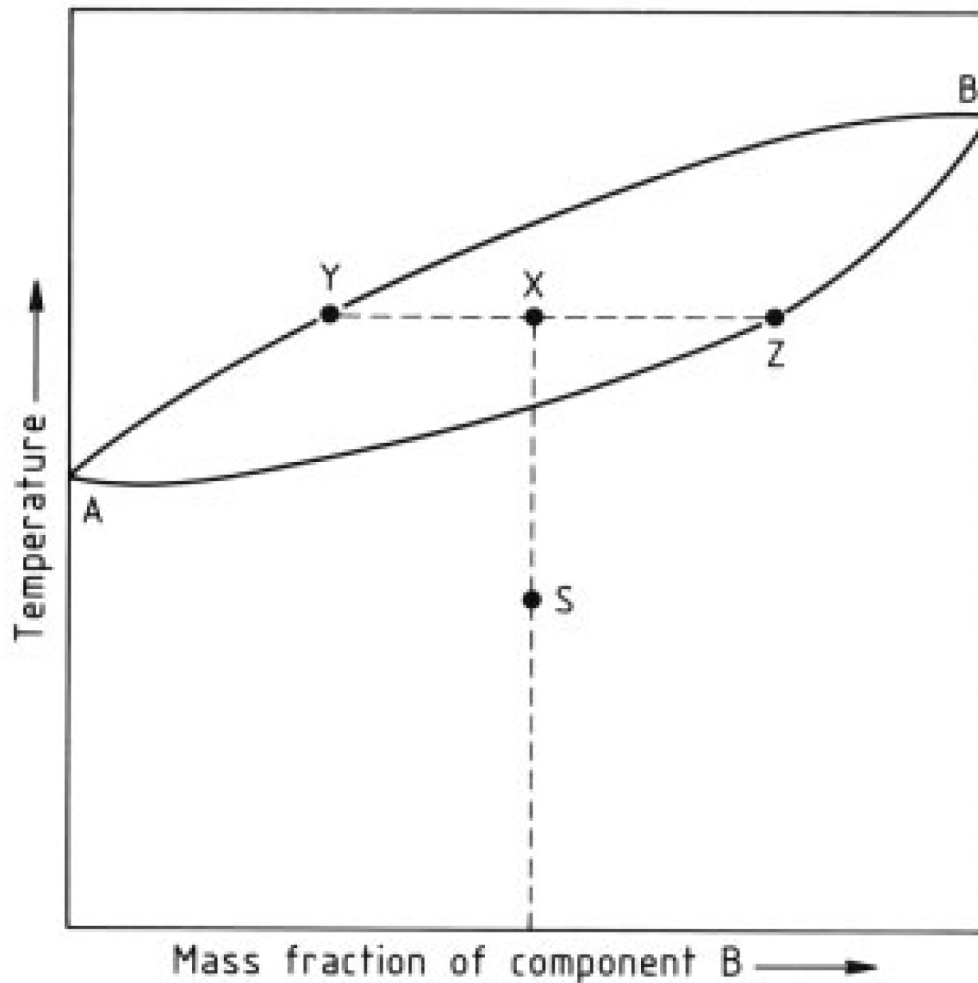


Figure 4. Fractional sublimation of two components A and B demonstrated on a solid-solution phase diagram

Vaporizzazione e condensazione

Vaporizzazione

La massima velocità teorica di vaporizzazione V (espressa in $\text{Kg}/\text{m}^2 \text{ s}$) dalla superficie di un solido o liquido puro ad una pressione uguale alla sua tensione di vapore è data dalla equazione di Hertz-Knudsen (che a sua volta deriva dalla teoria cinetica dei gas):

$$V = P_s (M/2\pi RT_s)^{1/2}$$

Dove P_s è la tensione di vapore (in Pa) alla temperatura di superficie T_s (in K), M è il peso molecolare ed R la costante dei gas. Nella pratica, però la velocità reale di vaporizzazione può essere inferiore al valore teorico previsto da questa espressione e allora si usa un fattore di correzione α (≤ 1) generalmente indicato come *coefficiente di evaporazione*.

$$V = \alpha P_s (M/2\pi RT_s)^{1/2}$$

Le velocità di sublimazione di solidi puri in flussi turbolenti di aria sono state ben descritte con la equazione di Gilliland–Sherwood:

$$\frac{d}{x} = 0.023 Re^{0.38} Sc^{0.44}$$

Dove d è una dimensione caratteristica della camera di vaporizzazione, x è lo spessore del film di effettivo scambio di massa fra vapore e solido, mentre Re e Sc sono i numeri adimensionali di Reynolds e Schmidt.

Condensazione (desublimazione)

In genere è una operazione in transitorio, nella quale la contemporaneità di trasferimento di massa e calore è ulteriormente complicata dagli effetti della condensazione spontanea nella massa della fase gassosa. Diversi passaggi, che possono o meno essere mutualmente dipendenti, possono essere coinvolti nella condensazione di una fase solida dal vapore. Il primo passaggio, dopo la creazione di una condizione di sovrasaturazione del vapore, è la nucleazione. La nucleazione può essere omogenea, ma è predominantemente eterogena nella maggior parte dei casi. Segue la crescita dei cristalli e loro agglomerazione a formare il prodotto finale. La maniera più comune per creare la sovrasaturazione necessaria per la nucleazione dei cristalli è raffreddare usando una superficie metallica.

Processi di sublimazione

Le tecniche di sublimazione si possono suddividere in 3 tipi:

semplice

sotto vuoto

con entrainer

Semplice e sotto vuoto

La *sublimazione semplice* è un processo discontinuo, nel quale il materiale solido è riscaldato e vaporizzato. Il vapore risultante diffonde attraverso un condensatore, essendo la forza motrice una differenza di pressione parziale fra le superfici di vaporizzazione e condensazione. Il cammino del vapore fra il vaporizzatore ed il condensatore deve essere il più breve possibile per ridurre le resistenze al flusso.

La *sublimazione sotto vuoto* è lo sviluppo naturale del processo di sublimazione semplice, soprattutto se la pressione del punto triplo della sostanza è inferiore alla pressione atmosferica. Il trasferimento del vapore verso il condensatore è aumentato riducendo la pressione in questo ultimo, aumentando così la forza motrice. I gas in uscita dal condensatore in genere vengono passati da un ciclone per proteggere le apparecchiature che fanno il vuoto e minimizzare la perdita di prodotto.

Sublimazione con un entrainer

Descrizione del processo

Nella sublimazione con un entrainer, si manda un gas inerte (l'entrainer) nella camera di vaporizzazione di un sublimatore per aumentare la velocità di flusso del vapore verso la apparecchiatura di condensazione e quindi aumentare le rese. Il gas usato più comunemente è l'aria, ma si usa anche il vapore surriscaldato quando si trattano sostanze che sono relativamente insolubili in acqua, come p. es l'antracene. Quando si usa vapor d'acqua, i vapori possono anche essere

condensati mediante contatto diretto con uno spray di acqua fredda. Si ottiene così un buon recupero del sublimato, che però risulta umido.

L'impiego di un gas come entrainer ha diversi vantaggi. Come detto, aumenta il flusso di vapore da sublimatore a condensatore. Inoltre provvede il calore necessario per la sublimazione e quindi anche un buon metodo di controllo della temperatura. Il gas può fornire la diluizione, se necessario, per la condensazione frazionata nello stadio di desublimazione. La sublimazione con entrainer, invece di essere fatta in discontinuo con flusso di un gas su un letto di particelle solide fisso o mantenuto allo stadio di letto fluido, si presta bene per operazioni in continuo. Un esempio pratico è la purificazione dell'acido salicilico per il quale si usa una miscela di aria ed anidride carbonica (questa ultima aggiunta per inibire la decarbossilazione dell'acido). Un processo in discontinuo è mostrato in Figura 5.

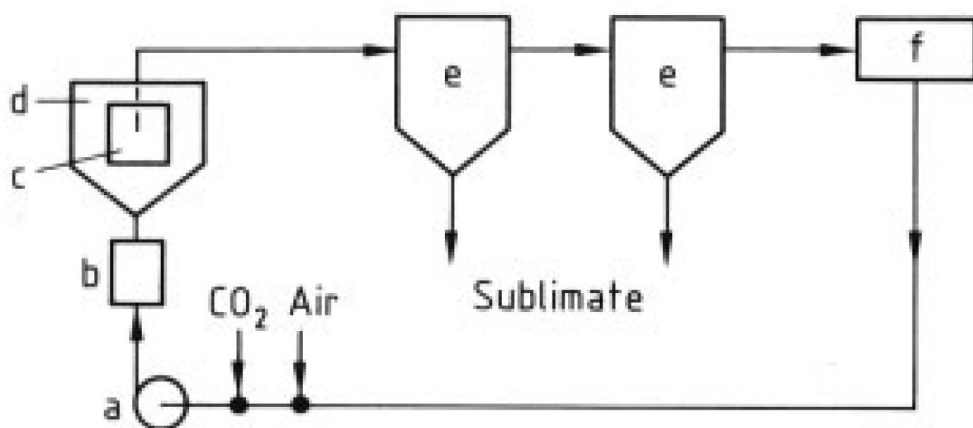


Figure 5. Entrainer batch sublimation process for the purification of salicylic acid [3]

a) Pump; b) Heater; c) Salicylic acid container; d) Vaporizer; e) Condenser; f) Trap

Una miscela col 5-10 % di anidride carbonica in aria ricircola nell'impianto. La miscela passa da un riscaldatore (b) e poi sui serbatoi (c) di acido salicilico impuro nel vaporizzatore (d). Il vapore viene quindi condotto, attraverso una serie di condensatori raffreddati ad aria (e) dove l'acido sublimato si deposita. Una trappola (f) rimuove eventuale sublimato non condensato prima che la fase gassosa torni al riscaldatore. Il processo va avanti fino a che i contenitori sono vuoti, ovvero non contengono più materia volatile, ma solo le impurezze non volatili.

Uno schema di processo in continuo è riportato in Figura 6.

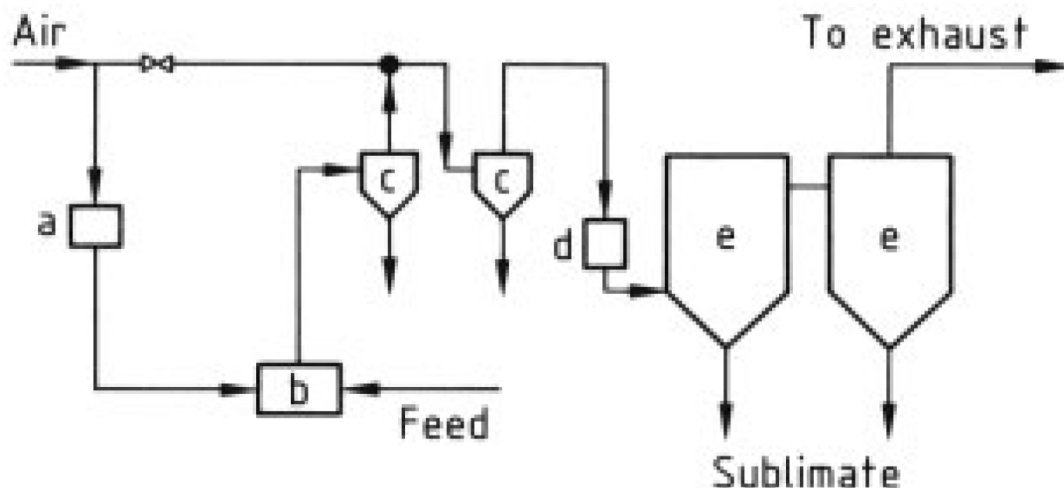


Figure 6. General-purpose continuous sublimation unit [3]
a) Heater; b) Mill; c) Separator; d) Filter; e) Condenser

Il solido da purificare viene polverizzato in un mulino (b). Il gas entrainer soffia le particelle fini, che volatilizzano subito, in una serie di separatori (c) (per esempio cicloni) dove le impurezze solide non volatili vengono rimosse. Il vapore passa quindi in una serie di condensatori (e) dai quali poi si recupera il sublimato. I gas esausti possono essere riciclati o dispersi in atmosfera dopo essere passati in un ciclone.

Resa del prodotto

La resa da un processo di sublimazione con entrainer, si può stimare nel modo seguente: il flusso G di gas inerte e di massa del sublimato S sono legati dalla relazione:

$$\frac{G}{S} = \frac{\rho_g p_g}{\rho_s p_s}$$

Dove p_g e p_s sono le pressioni parziali di gas inerte e sostanza vaporizzata nel flusso di vapore, mentre ρ_g e ρ_s sono le rispettive densità. La pressione totale P del sistema è data dalla somma delle pressioni parziali dei componenti:

$$P = p_g + p_s$$

Combinando le due si ottiene:

$$S = G \left(\frac{\rho_s}{\rho_g} \right) \left(\frac{p_s}{P - p_s} \right)$$

O, in termini di pesi molecolari dell'inerte (M_g) e del sublimando (M_s):

$$S = G \left(\frac{M_s}{M_g} \right) \left(\frac{p_s}{P - p_s} \right)$$

La massima resa teorica di un processo di sublimazione con entrainer è la differenza fra le velocità di sublimazione calcolate in corrispondenza degli stadi di vaporizzazione e condensazione. Per esempio, l'acido salicilico ($M_s=138$ g/mole) è purificato usando aria ($M_g=29$) a 150 °C. Il vapore è

alimentato a pressione atmosferica (101 KPa) in una serie di condensatori, la temperatura e pressione interna dell'ultimo dei quali sono pari a 40 °C e 100 KPa. Il flusso di aria è di 2000 Kg/h e la perdita di pressione fra vaporizzatore ed ultimo condensatore è 1.5 KPa. Le tensioni di vapore dell'acido salicilico a 150 e 40 °C sono 1.44 e 0.0023 KPa rispettivamente. Quindi, in condizioni sature:

stadio di vaporizzazione ($P=101.5$ KPa, $p_s=1.44$ KPa):

$$S_v = 2000 \left(\frac{138}{29} \right) \left(\frac{1.44}{101.5 - 1.44} \right) = 137 \text{ Kg/h}$$

Stadio di condensazione ($P=100$ KPa, $p_s=0.0023$ KPa):

$$S_c = 2000 \left(\frac{138}{29} \right) \left(\frac{0.0023}{100 - 0.0023} \right) = 0.22 \text{ Kg/h}$$

In questo esempio, quindi, la perdita dai gas di uscita del condensatore è di solo 0.22 Kg/h essendo la resa teorica massima di 137 Kg/h. Questa ultima però si ottiene solo se l'aria è saturata con i vapori di acido salicilico a 150 °C, e la saturazione si raggiunge solo se aria e acido salicilico sono in contatto per un periodo di tempo sufficiente alla temperatura richiesta. Un vaporizzatore a letto fluido può permettere di realizzare queste condizioni ottimali, ma se invece si fa un semplice soffiaggio di aria in serbatoi contenenti il solido, non si arriva a saturazione e la vera velocità di sublimazione va calcolata. In certi casi, il grado di saturazione raggiunto può essere anche minore del 10% rispetto al valore calcolato. Inoltre, la quantità di prodotto perso nei gas che escono dal condensatore è solo una parte della perdita reale. Altre perdite vengono per esempio dal particolato solido che esce dal condensatore, ma queste si possono minimizzare con un buon sistema di abbattimento dei solidi.

Apparecchiature di sublimazione

Ci sono pochi standard di uso comune per questo tipo di apparecchiature, che in genere vengono sviluppate per casi specifici e con le relative peculiarità.

Vaporizzatori

Alcuni esempi di vaporizzatori sono:

1. Un letto di solido secco, senza entrainer (è il caso più semplice)
2. Solidi secchi dispersi in un liquido denso non volatile
3. Solidi sospesi in un entrainer all'ebollizione nel quale il gas entrainer si forma in situ
4. Entrainer gassoso che fluisce su un letto fisso di particelle
5. Gas entrainer che fluisce attraverso una alimentazione fusa, cioè la vaporizzazione avviene sopra alla pressione del punto triplo
6. Gas entrainer che fluisce attraverso un letto fluido di particelle sospese
7. Gas entrainer che fluisce attraverso una fase diluita di particelle solide in controcorrente
8. Sublimazione sotto vuoto, dove la fase vapore consiste essenzialmente di sublimato (la vaporizzazione avviene sotto al punto triplo, senza entrainer).

condensatori

In genere si tratta di camere grandi, raffreddate ad aria con coefficienti di scambio del calore molto bassi. Questo accade perché il sublimato che si deposita sulle pareti del condensatore agisce come

isolante e anche perché la velocità del vapore nella camera è molto bassa. Fare un quench dal vapore con aria fredda dentro alla camera può aumentare molto la rimozione di calore e quindi la velocità di condensazione, ma c'è il rischio di produrre cristalli molto piccoli per eccessiva nucleazione. Per tenere pulite le pareti si usano vari sistemi per grattare via il solido. In tutti i casi in cui venga usata aria come entrainer occorre stare attenti al rischio che si formino miscele esplosive.

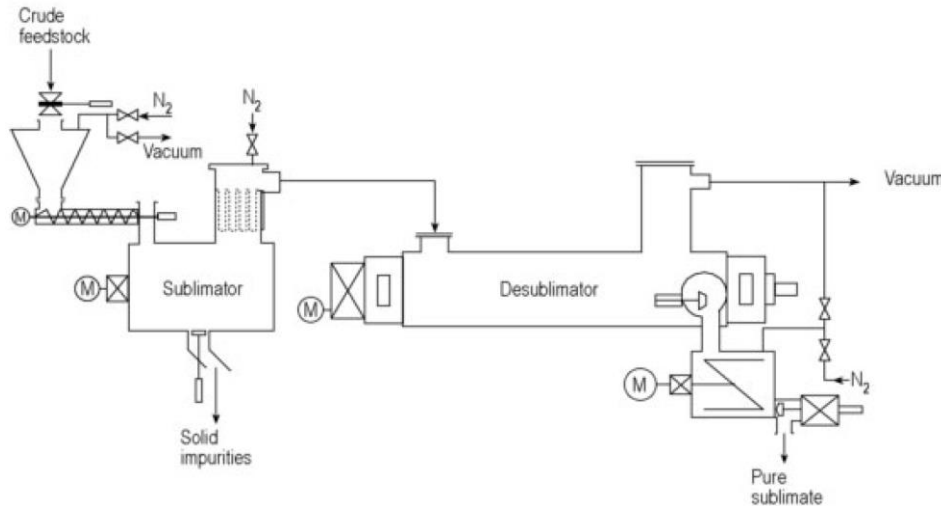


Figure 9. Semi-continuous DISCOTHERM B vacuum sublimation unit [26]

Un esempio di unità di sublimazione e desublimazione è riportato in Figura 9.

In una variante rispetto alla grande camera di desublimazione, la camera di cristallizzazione ha delle pareti permeabili al gas (Figura 10). Il vapore e l'entrainer sono raffreddati dalla evaporazione di acqua dispersa nello spazio di raffreddamento formato dalle pareti porose. Un gas inerte passa attraverso le pareti porose ed entra nello spazio di raffreddamento e protegge le pareti interne dal deposito di solido. La cristallizzazione avviene nel bulk vapore-gas per contatto diretto con l'acqua dispersa.

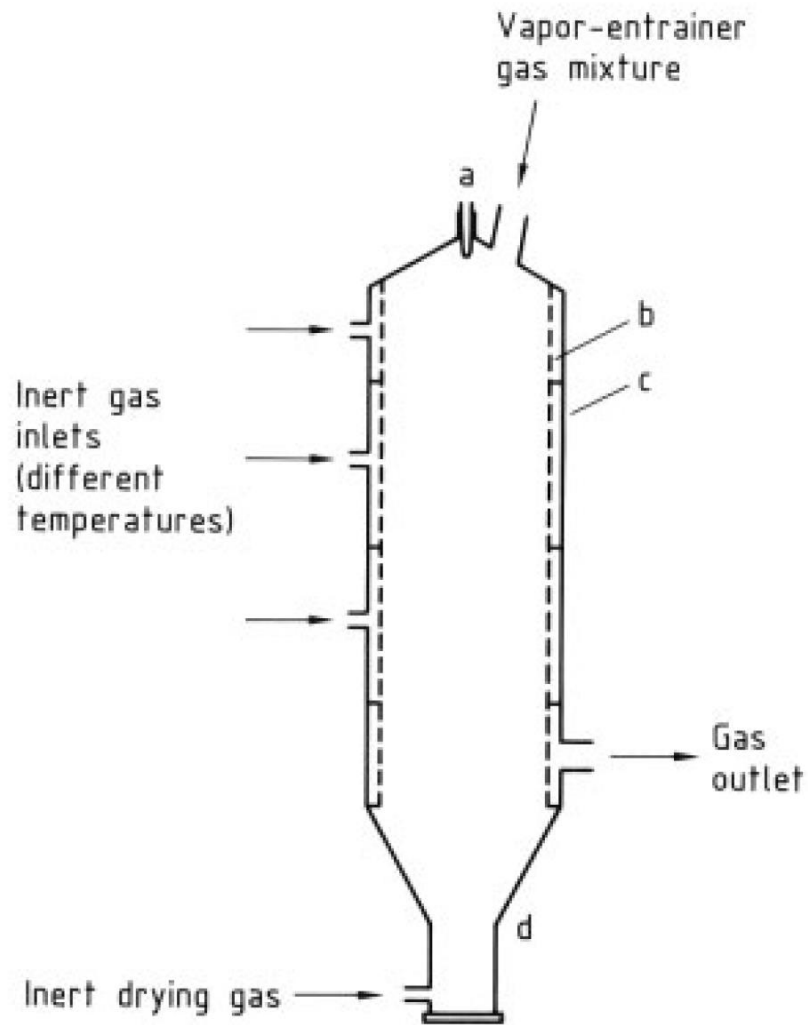


Figure 10. Sublimation chamber with gas-permeable walls [10]

a) Water jet; b) Inserted porous cylinder; c) Jacket; d) Product collection zone