

**SUBLIMACIJA**, prijelaz tvari iz čvrste neposredno u plinovitu fazu, a u širem značenju separacijska operacija procesne tehnike koja obuhvaća i suprotan proces (prijelaz iz plinovite u čvrstu fazu) nekom napravom za kondenzaciju. U procesnoj se tehnici u sublimaciju ubrajaju i neke operacije prijelaza tvari iz kapljevite u parovitu fazu, a potom iz dobivene pare neposredno u čvrstu fazu. Takve se operacije često nazivaju *pseudosublimacija*.

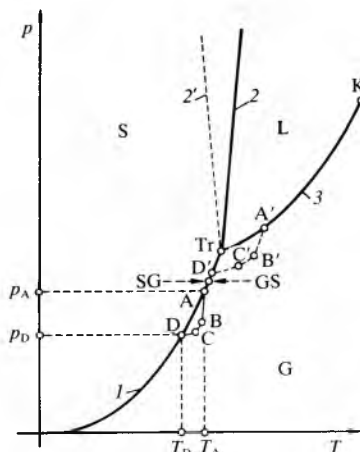
Unatoč stanovitij analogiji s destilacijom (v. *Destilacija*, TE 3, str. 232), sublimacija se od nje bitno razlikuje što se tiče faznih prijelaza, naime između čvrste i parovite faze ne pojavljuje se kapljevita faza. Zbog toga je te prijelaze bolje već nazivljem razlikovati od prijelaza tvari između kapljevite i parovite faze prilikom destilacije. Tako je prikladnije naziv *kondenzacija* upotrebljavati samo za prijelaz tvari iz parovite u kondenzirane faze općenito, bez obzira na to je li proizvod kondenzacije čvrst ili kapljevit, a naziv *ukapljivanje* za kondenzaciju u kapljevitu fazu, odnosno naziv *desublimacija* za izravni prijelaz u čvrstu fazu. Također je, umjesto kondenzatom, prikladnije proizvod sublimacije nazivati *sublimatom*. U skladu s tim prikladni su nazivi *sublimand* za tvari koje se sublimiraju, a *sublimator* i *desublimator* za aparate za sublimaciju i za desublimaciju.

**Procesni uvjeti sublimacije.** Budući da ispod trojne točke (v. *Fazne ravnoteže*, TE 5, str. 383, sl. 2) mogu biti u ravnoteži samo čvrsta i parovita faza pojedinih tvari, mogu se u tom području temperatura i tlakova sublimirati sve tvari, osim helija, koje se termički ne degradiraju.

Ta je ravnoteža definirana ovisnošću ravnotežnog tlaka para tvari nad njihovim čvrstim fazama (*sublimacijskog tlaka*) o temperaturi, opisanoj Clausius-Clapeyronovom jednadžbom (v. *Fazne ravnoteže*, TE 5, str. 382, jednadžba 19). U skladu s prvim zakonom termodinamike u trojnoj točki mora biti

$$\Delta_{sg}H = \Delta_{sl}H + \Delta_{lg}H, \quad (1)$$

gdje su  $\Delta_{sg}H$ ,  $\Delta_{sl}H$  i  $\Delta_{lg}H$  molarne entalpije sublimacije, taljenja i isparivanja tvari, pa ravnotežna krivulja koja odgovara Clausius-Clapeyronovoj jednadžbi za sublimaciju (*krivulja sublimacijskog tlaka*, *krivulja sublimacije*; sl. 1) mora biti strmija od ravnotežne krivulje tlaka para nad kapljevitom fazom (*krivulja napona para*, *krivulja isparivanja*).



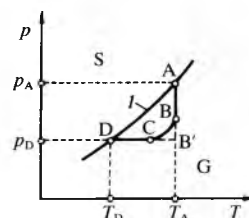
Sl. 1. Prikaz sublimacije u  $p,T$ -dijagramu.  $p$  tlak,  $T$  termodinamička temperatura,  $T_r$  trojna točka,  $K_r$  kritična točka, 1 krivulja sublimacije, 2 normalna krivulja taljenja, 2' nenormalna krivulja taljenja (npr. za vodu i bizmut), 3 krivulja isparivanja, S područje čvrste, L kapljevite i G plinovite faze, SG proces jednostavne sublimacije, GS proces jednostavne desublimacije, ABCD proces sublimacije s nosačem, A' B' C' D' proces pseudosublimacije

Međutim, ni sve tvari koje zadovoljavaju taj uvjet ne sublimiraju u tehnološko-ekonomski ostvarljivom režimu. Sposobnost tvari da sublimiraju u prvom redu ovisi o položaju njihove trojne točke. Prema tome se mogu tvari koje se daju

sublimirati svrstati u dvije skupine. Jednu čine tvari kojima se sublimacijski tlak izjednačuje s atmosferskim već znatno ispod trojne točke. One se mogu sublimirati *jednostavnom sublimacijom*, prijelazom SG, odnosno GS (sl. 1). To se postiže zagrijavanjem do prijelaza tvari iz čvrste u parovitu fazu na temperaturi sublimacije, odnosno hlađenjem para do njihove desublimacije na temperaturi desublimacije, jednako temperaturi sublimacije. Međutim, samo se tridesetak tvari može prerađivati jednostavnom sublimacijom. Većinom su to anorganske tvari, npr. neki živini halogenidi, uran-heksafluorid, amonij-klorid. Kamfor je najpoznatija organska tvar koja tako sublimira.

Drugu skupinu tvari koje se daju sublimirati čine one kojima je sublimacijski tlak niži od atmosferskoga, ali je ispod tlaka koji odgovara trojnoj točki još dovoljno visok da tvar može obilato sublimirati pod sniženim tlakom (vakuumska sublimacija) ili pomoću struje nekog plina (sublimacija s nosačem).

**Vakuumska sublimacija**, promatrana kao idealizirani proces, obuhvaća izotermnu ekspanziju na temperaturi  $T_A$  od tlaka  $p_A$  do  $p_D$ , odnosno od stanja A do stanja B' (sl. 2), i zatim izobarno hlađenje od  $T_A$  do  $T_D$  pod tlakom  $p_D$ , odnosno od stanja B' do stanja D (sl. 2). Međutim, realni se proces odvija po krivulji ABCD, prema kojoj se dio procesa između stanja odvija uz istodobnu ekspanziju i hlađenje.



Sl. 2. Prikaz vakuumske sublimacije u  $p,T$ -dijagramu.  $p$  tlak,  $T$  termodinamička temperatura, S područje čvrste, G područje plinovite faze sublimanda, 1 krivulja sublimacije, AB' izotermna ekspanzija, B'D izobarno hlađenje, ABCD realni proces sublimacije

**Sublimacija s nosačem** pri kojoj nema kemijskih reakcija zasniva se na odvođenju para sublimanda u struji inertnog plina (ili vodene pare) usmjerenoj prema sublimandu. Taj se inertni plin naziva nosačem, a proces se obično vodi uz zagrijavanje. Proces ima dosta sličnosti s vakuumskom sublimacijom. Takvim se procesom uklanja granični sloj para sublimanda s površine tvari koja se procesira, pa se smanjuje parcijalni tlak sublimanda ispod ravnotežnih vrijednosti, što ujedno smanjuje i otpor sublimaciji. Tako nosač djeluje kao sredstvo za naknadu razlike od sublimacijskog do atmosferskog tlaka. To je smanjenje parcijalnog tlaka popraćeno i sniženjem procesne temperature, pa se proces od stanja A do stanja B (sl. 1) ne odvija točno po izotermi već uz određeno sniženje temperature. Promjena stanja od B do C odgovara desublimacijskom hlađenju miješanjem s hladnim nosačem, koje se pokazalo povoljnijim od hlađenja pomoću izmjenjivača topline. Promjena stanja od C do D odgovara izobarnom hlađenju kao pri vakuumskoj sublimaciji.

U sublimaciji s nosačem uz kemijsku reakciju nosač je plin koji reagira s nekom od komponenata čvrste tvari koja se procesira u sublimatoru, pa se tek nakon reakcije pojavljuje sublimand. Dalji se proces ne razlikuje od procesa bez kemijskih reakcija.

Dobivanje uran(VI)-fluorida od uran(IV)-fluorida (v. *Nuklearno gorivo*, TE 9, str. 513) najvažnija je primjena sublimacije s nosačem uz kemijsku reakciju. Fluor je tada ujedno i nosač.

Pseudosublimacija se također često vodi s nosačem. Isključivši taljenje, koje je nužno za svaku pseudosublimaciju, taj se proces može prikazati linijom A' B' C' D' u  $p,T$ -dijagramu na sl. 1.

Vakuuskom sublimacijom, sublimacijom s nosačem i pseudosublimacijom znatno se povećava broj tvari koje se mogu sublimirati. Tako se, prema nekim autorima, primjenom tih postupaka može sublimirati ~80% organskih tvari.

**Primjena separacijske sublimacije.** Separacijska se sublimacija najviše upotrebljava za izdvajanje sublimanda kao proizvoda iz smjese s drugim tvarima, rjeđe za čišćenje

proizvoda koji se ne mogu sublimirati od primjesa koje se mogu sublimirati. Sublimacija za izdvajanje povoljnija je od destilacije, u prvom redu kad su proizvodi osjetljivi na termičku degradaciju, pa su poželjne niže procesne temperature, zatim kad kapljevite faze procesnih materijala agresivno djeluju na materijale aparature. Također, sublimacija je povoljnija separacija od kristalizacije i luženja kad za to nema prikladnog otapala.

U usporedbi s destilacijom, kristalizacijom i luženjem, glavni je nedostatak sublimacije, koji najviše ograničuje njenu primjenu, mnogo opsežnija i kompliciranija manipulacija čvrstim fazama. Ipak, u posljednje se vrijeme uspješno ostvariti složeno sublimacijsko frakcioniranje smjese dvaju sublimanada dosta slično rektifikaciji (v. *Rektifikacija*, TE 11, str. 529).

**Izbor postupka sublimacije.** Osim što se vakuumskom sublimacijom i sublimacijom s nosačem može sublimirati mnogo više tvari nego jednostavnom sublimacijom, takvi postupci sublimacije imaju toliko prednosti da se često primjenjuju i kad je primjenljiva i jednostavna sublimacija. Zbog toga se i izbor postupka sublimacije skoro redovito ograničuje na ta dva postupka.

Zajedničke su prednosti vakuumske sublimacije i sublimacije s nosačem što su im procesne temperature niže, a brzine procesa veće. Za najnižu temperaturu sublimacije ( $t_{sg}$ ) mnogih organskih spojeva, u području temperatura od 40...260 °C, i pod atmosferskim tlakom, utvrđena je linearna ovisnost o temperaturi taljenja ( $t_s$ ):

$$t_{sg} = 0,726t_s + 5,5 \text{ °C.} \quad (2)$$

Za brzinu sublimacije mjerodavna je brzina najsporijeg od njenih parcijalnih procesa. To su procesi: prijelaz topline na čvrsti materijal, prijelaz sublimanda iz čvrste u parovitu fazu, prijenos para sublimanda u desublimator, prijelaz sublimanda iz parovite faze u sublimat i prijelaz topline iz sublimata u okolinu.

Vakuumska je sublimacija uvijek povoljnija kad je sublimacijski tlak sublimanda na odabranoj procesnoj temperaturi niži od 130 Pa. Tada sublimacija s nosačem nije povoljna, u prvom redu zbog toga što su potrebne prevelike količine nosača u odnosu na količinu sublimata.

Glavni je nedostatak vakuumske sublimacije što je teško ostvariti kontinuirano dovodjenje čvrste faze u proces, pa je izbor ograničen na intermitentne postupke. Drugi je nedostatak vakuumske sublimacije što je obično loš prijelaz topline u sublimatoru pa je moguće pregrijavanje čvrstog materijala. Osim toga, pri vakuumskoj sublimaciji nije moguće čistiti pare sublimanda prije desublimacije, dok su još vruće, jer bi se tako povećao tlak u sublimatoru. Zbog toga je tim postupkom teško dobiti dovoljno čist sublimat.

Glavna je prednost vakuumske sublimacije što je lakše provediva desublimacija, jer je ne ometa prisutnost drugog plina. Ipak, ona uz desublimacijsko zahtijeva još i dodatno hlađenje para da se ograniče gubici i da se vakuumska pumpa štiti od djelovanja sublimata.

Naprotiv, sublimacija se s nosačem uvijek vodi kontinuirano. Osim toga, prednost je sublimacije s nosačem što omogućuje bolji prijelaz topline potrebne za proces, osobito u sublimatoru, jer se kao sredstvo za prijenos topline može upotrijebiti ne samo nosač nego se lako može uspostaviti njegov prisni kontakt s čvrstim fazama.

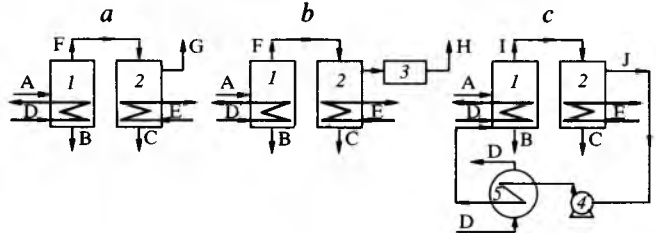
Budući da je prijelaz topline između kapljevutih i parovitih tvari općenito intenzivniji nego između čvrstih, te između čvrstih i parovitih tvari, pseudosublimacija (i pod sniženim tlakom i s nosačem) često je povoljnija od drugih postupaka sublimacije.

Zbog važnosti prijelaza topline pri sublimaciji razvoj je tih postupaka u prvom redu usmjeren poboljšavanju tog činioca. U tu su svrhu razvijeni i postupci sublimacije u fluidiziranom sloju, postupci sublimacije s desublimacijom miješanjem s hladnim zrakom i ubrizgavanjem otapala.

## TEHNIČKI POSTUPCI SUBLIMACIJE

Sublimacija se može promatrati kao separacijska operacija slična sušenju (jer se i sušenjem izdvajaju neke komponente čvrste tvari kao para). Ta se sličnost dosta odražava i u sličnosti aparatura za sublimaciju i za sušenje. Zbog tih razloga sličnost postoji i između aparatura za frakcioniranje binarne smjese sublimanada i aparatura za rektifikaciju.

**Jednostavna sublimacija** (sl. 3a) zahtijeva aparaturu koja se sastoji samo od grijanog sublimatora i hladnog desublimatora koji su međusobno povezani kratkim grijanim vodom. Najpoznatija jednostavna sublimacija jest sublimacija amonij-klorida (v. *Dušik*, TE 3, str. 500). Ponekad se, npr. u nekim starijim postupcima čišćenja joda (v. *Jod*, TE 6, str. 631), jednostavna sublimacija izvodi u jednom aparatu, u kojemu poklopac djeluje kao desublimator.

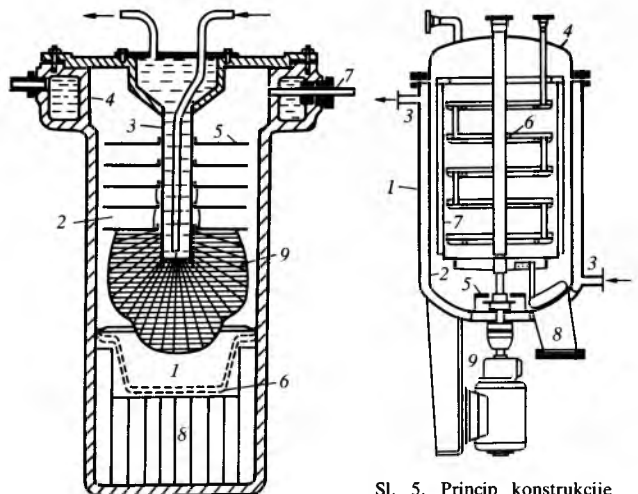


Sl. 3. Osnovni postupci sublimacije. a) jednostavna sublimacija, b) vakuumska sublimacija, c) sublimacija s nosačem; 1 sublimator, 2 desublimator, 3 rashladni odvajач, 4 puhalo, 5 grijalo, A dovod sirovine, B ispust ostatka, C ispust sublimata, D dovod i odvod sredstva za grijanje, E dovod i odvod sredstva za hlađenje, F pare sublimanda, G odušak, H priključak na vakuumsku pumpu, I odvod smjese nosača i para sublimanda, J odvod nosača u uređaj za recirkulaciju

**Vakuumska sublimacija** (sl. 3b) zahtijeva aparaturu koja uz sublimator, desublimator i rashladni odvajач ima još i uređaje za održavanje podtlaka. Najvažnija je primjena vakuumske sublimacije takvim postupkom u konzerviranju hrane liofilizacijom (v. *Konzerviranje hrane*, TE 7, str. 278). Međutim, i vakuumska se sublimacija često izvodi aparaturom u kojoj su sublimator i desublimator spregnuti u jedan agregat.

Jedno je od važnih područja primjene takve sublimacije čišćenje metala, npr. rafinacija magnezija (sl. 4; v. *Magnezij*, TE 7, str. 649). Velika je prednost separacije metala sublimacijom što su procesne temperature razmjerno vrlo niske (i do 1000 °C niže od tališta).

Za separaciju nemetalnih tvari vakuumskom sublimacijom u jednom aparatu prikladni su etažni sublimatori (sl. 5),



Sl. 4. Retorta za jedan od starijih postupaka rafinacije magnezija. 1 sublimacijska, 2 desublimacijska komora, 3 i 4 hladnjaci, 5 rashladna rebra, 6 željezna mreža, 7 priključak na upojnu stranu puhalo za održavanje podtlaka, 8 blokovi sirova magnezija, 9 magnezijski sublimat

Sl. 5. Princip konstrukcije jednog od etažnih aparata za vakuumsku sublimaciju. 1 plašt za hlađenje, 2 površina za desublimaciju, 3 priključci za dovod i odvod rashladnog sredstva, 4 poklopac, 5 brtvnica vratila, 6 etaže, 7 sustav četaka, 8 ispust sublimata, 9 pogonski sklop

donekle slični etažnim sušionicima (v. *Sušenje*), odnosno etažnim reakcijskim pećima (v. *Reakcijske peći*, TE 11, str. 489). Oni imaju dvodijelnu oplatu i sustav rotirajućih četaka. Donji je dio oplate pravno posuda s plaštem za hlađenje, koja ima funkciju desublimatora. U toku rada četke stalno skidaju sublimat s unutrašnje stijenke, a s dna ga guraju u ispušt, održavajući tako praktički konstantan prijelaz topline potreban za desublimaciju. Temperatura na etažama i procesni tlak moraju se odabrati tako da sublimacija ne bude toliko burna da bi pare sublimanda mogle sa sobom ponijeti čestice ostatka. Tako se u tim aparatima posebno lako onečišćuje sublimat.

**Sublimacija s nosačem** (sl. 3c) zahtijeva aparaturu koja uz sublimator i desublimator obuhvaća još puhalo i grijач nosača. Za njenu je konstrukciju u prvom redu mjerodavan omjer mase sublimata dobivene u nekom vremenu ( $m_s$ ) i volumena nosača potrebnog za dobivanje te mase ( $V$ ), reduciranog na normalno stanje (0 °C i tlak 0,1013 MPa). U idealiziranom slučaju, kad je sublimacija potpuna i sublimat se potpuno izlučuje iz smjese s nosačem u desublimatoru, pa nema gubitaka, taj je omjer određen izrazom

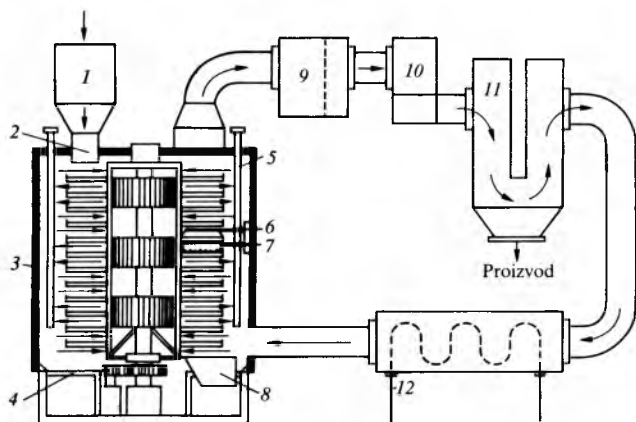
$$m_s = V \rho \frac{w_s p_s}{p_{us} - w_s p_s}, \quad (3)$$

gdje je  $\rho$  gustoća njegovih para, također reducirana na normalno stanje,  $w_s$  udio zasićenja nosača parama sublimanda,  $p_s$  sublimacijski tlak sublimanda i  $p_{us}$  ukupni procesni tlak, sve na izlazu iz sublimatora (indeks s).

Međutim, u realnoj sublimaciji stanoviti su gubici neizbježni i oni su određeni izrazom

$$f_T = \frac{p_d(n_s + n_d)}{x_s p_{ud} - p_d}, \quad (4)$$

gdje je  $n_s$  množina nosača što se ubrizgava u sublimator,  $n_d$  množina zraka za hlađenje što se puše u desublimator,  $p_d$ ,  $p_{ud}$  i  $x_s$  sublimacijski tlak sublimanda, ukupni tlak i udio zasićenja nosača parama sublimanda na izlazu iz desublimatora (indeks d). Indeks  $T$  označuje temperaturu na izlazu iz desublimatora. Dakako, da bi se gubici održali dovoljno malima, često je potrebno još i filtrirati plin koji napušta desublimator (*hladno filtriranje*), a za dobivanje dovoljno čistog sublimata još i filtriranje plinske smjese što u njega ulazi (*vruće filtriranje*).



Sl. 6. Princip izvedbe postrojenja za sublimaciju s nosačem pomoću turbinskog sublimatora (proizvođač Wyssmont Co.). 1 usipni koš, 2 dodavač, 3 kućište, 4 i 5 uređaji za grijanje, 6 brisalo, 7 nivelizator, 8 prihvatna posuda za ostatak sublimatora, 9 filter za vruće filtriranje, 10 ventilator, 11 desublimator, 12 grijalo za recirkulacijski zrak

Jedna od najuspješnijih konstrukcija postrojenja takve vrste zasniva se na primjeni tzv. turbinskih sublimatora (sl. 6). U tom se postrojenju izlazni plin ponovno dovodi u proces (recirkulacija). Pladnjevi tih sublimatora, koji imaju oblik kružnog isječka, rotiraju tako da se procesni materijal prosipa s jednoga na drugi pladanj uz miješanje. Zbog toga je primjena tih aparata ograničena na preradu materijala koji nisu sklorni lijepljenju i oblaganju radnih površina.

I desublimacija para sublimanda iz smjese s nosačem indirektnim hlađenjem povezana je s dosta teškoća, a u prvom redu zbog slabog prijelaza topline na rashladnim površinama. Te su teškoće mnogo manje kad se za nosač upotrebljava vodena para, a još manje kad se u vruću smjesu nosača i para sublimanda ubrizgavaju sredstva za desublimacijsko hlađenje.

Tako se, npr., u tzv. *komornom postupku desublimacije* para anhidrida ftalne kiseline (v. *Karboksilne kiseline*, TE 6, str. 669), u velikim komorama koje služe kao desublimatori, postiže proizvodnja od samo ~0,3 kg/h desublimata po m<sup>3</sup> korisnog prostora aparature uz stupanj desublimacije od 94...97%, a u postupku s miješanjem proizvodnja od 3,4...6,8 kg/h po m<sup>3</sup> uz stupanj desublimacije od 92...96%.

Još je djelotvornije sublimacijsko hlađenje smjese nosača i para sublimanda ubrizgavanjem nekog prikladnog otapala. Rashladni je učinak takve desublimacije mnogo veći, jer se tada za hlađenje iskorištava i latentna toplina isparivanja otapala. Dakako, za takvo je hlađenje potrebna još i oprema za recirkulaciju otapala u zatvorenom krugu, a primjena je tih postupaka ograničena uvjetom da se sublimand i otapalo ne miješaju.

LIT.: A. S. Mujumdar (Ed.), *Drying*. Hemisphere Publ. Co., Washington-New York-London 1984. – R. H. Perry, D. Green, Perry's Chemical Engineer's Handbook. McGraw-Hill, New York 1985. – Б. Л. Флауменбаум, С. С. Танчев, М. А. Грушин, *Основы консервирования пищевых продуктов*. Агропромиздат, Москва 1986.

Ž. Viličić

**SULFURACIJA** (sulfuriranje), postupak kojim se jedna ili više skupina, koje sadrže sumporni atom, uvodi u molekulu organskog spoja. Pritom se obično misli na *sulfo-skupinu*,  $-\text{SO}_3\text{H}$ . S obzirom na prirodu produkata sulfuracije, tj. s obzirom na atom u organskoj molekuli s kojom se veže sumporni atom, sulfuracija se klasificira kao sulfonacija, sulfatacija i sulfamacija.

*Sulfonacija* (sulfoniranje) je naziv za vezanje sulfo-skupine izravno na ugljikov atom organske molekule (C-sulfuracija). Nastali produkti s općom formulom  $\text{RSO}_3\text{H}$  sadrže vezu ugljik–sumpor i nazivaju se sulfonskim kiselinama, a i njihove soli, *sulfonati*,  $\text{RSO}_3\text{M}^1$  ( $\text{M}^1$  = jednovalentni metal), smatraju se produktima sulfonacije.

*Sulfatacija* (sulfatiranje) označuje vezanje sulfo-skupine na kisikov atom organske molekule (O-sulfuracija), odnosno vezanje skupine  $-\text{OSO}_3\text{H}$  na ugljikov atom. Tom prilikom nastaju veze ugljik–kisik–sumpor, a produkti sulfatacije jesu *sulfati*,  $\text{ROSO}_2\text{OH}$  i  $\text{ROSO}_2\text{OR}$ , dakle esteri sulfatne kiseline i alkohola.

*Sulfamacija* (sulfamiranje) je postupak kojim se sulfo-skupina veže na dušikov atom organske molekule (N-sulfuracija), odnosno nakon kojeg je skupina  $-\text{NHSO}_3\text{H}$  ili skupina  $=\text{NSO}_3\text{H}$  povezana s ugljikovim atomom. Tako nastaju veze ugljik–dušik–sumpor, a produkti sulfamacije redovito su N-monosupstituirane i N,N-disupstituirane soli amidosulfatne (sulfaminske) kiseline,  $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ , koje se zovu *sulfamati*, npr. natrijske soli  $\text{RNHSO}_3\text{Na}$  i  $\text{R}_2\text{NSO}_3\text{Na}$ .

U ovom se članku opisuje samo izravna sulfuracija, dakle reakcija organskih spojeva kojom se stvaraju nove veze između sumpornog atoma i atoma ugljika, kisika ili dušika, a nisu obuhvaćene reakcije kojima se modificiraju spojevi s već prisutnim sumpornim atomom u molekuli.

U tehničkom je pogledu najvažnija sulfonacija, pri kojoj nastaju sulfonske kiseline, sulfonati i sulfoni. Ti su spojevi veoma važni za gospodarstvo i široko se primjenjuju u industriji. Upotrebljavaju se kao površinski aktivne tvari za pripremu detergenata, zatim kao međuprodukti u sintezi sredstava za obradbu tekstila, u proizvodnji optičkih bjelila, štavila, boja, topljivih smola, insekticida, ionskih izmjenjivača, lijekova, omekšivača i ukrućivača polimera, emulgatora itd.