



Dreidimensionale Bildanalyse von extrudierten Katalysatoren

Einleitung

Katalyse bezeichnet in der Chemie einen Prozess, bei dem die Reaktionskinetik dahin gehend beeinflusst wird, dass Reaktionen beschleunigt, in eine bestimmte Richtung, oder unter besonderen Bedingungen ablaufen. In der chemischen Industrie werden für viele Verfahren Katalysatoren genutzt, da sich der benötigte Energieaufwand hierdurch deutlich verringern lässt.

Bei der heterogenen Katalyse sind der Katalysator und die an der chemischen Reaktion beteiligten Stoffe getrennte physikalische Phasen, meist in verschiedenen Aggregatzuständen. Für technische Zwecke liegt der Katalysator meist in fester Form vor, bei den Reaktionspartnern handelt es sich um flüssige oder gasförmige Stoffe. Bei der Katalyse gehen einige der beteiligten Reaktionspartner kurzfristig eine chemische Verbindung mit der Oberfläche des Katalysators ein, was die Reaktion mit anderen Stoffen erleichtert, beschleunigt, oder bei niedrigerem Energieniveau ablaufen lässt. Dabei geht der Katalysator keine dauerhaften Bindungen zu anderen beteiligten Stoffen ein, sodass er im Idealfall nicht verbraucht wird. Wichtige Katalysatormaterialien sind Zeolithe, Keramiken oder Metalloberflächen. Die Katalyse läuft umso effizienter ab, je größer die Oberfläche des Katalysators und dessen Porosität ist.

Viele Feststoff-Katalysatoren, die in der Industrie eingesetzt werden, liegen zwecks einfacherer Handhabung in Form von Pellets oder Granulaten vor. Dabei kann es sich um kugelförmige Partikel handeln, oder um Extrudate. Diese Extrudate entstehen durch das Herausdrücken einer pastösen Masse durch eine Matrize, die Löcher unterschiedlicher Größe und Form aufweisen kann. Die heraustretenden Stränge werden geschnitten und härten in weiteren Verarbeitungsschritten aus, sodass hart-spröde stäbchenförmige Granulate entstehen. Diese werden in geeignete Reaktoren eingebracht, durch die die Stoffe strömen, die an der katalytischen Reaktion teilnehmen sollen. Extrudierte Katalysatoren werden oft in der chemischen Industrie eingesetzt, insbesondere in der Petrochemie, um Prozesse wie die Herstellung von Treibstoffen, Kunststoffen und anderen Materialien zu ermöglichen. Der Extrusionsprozess ermöglicht eine präzise Formgebung und eine hohe Oberfläche, was die Wirksamkeit des Katalysators verbessert.



Abb. 1: Links: Herstellung von Extrudaten (Bild: <https://www.caleva.com/knowledge-base/extruding-catalyst-materials-for-petrochemical-and-adsorption-products>)
 Rechts: Typische extrudierte Katalysatoren.

Größenmessung extrudierter Katalysatoren

Die hier betrachteten stäbchenförmigen, extrudierten Katalysatoren haben typischerweise einen Durchmesser der Basisfläche von 1-2 mm und eine Länge von 2-6 mm. Die Größe und Form der Basisfläche ist durch die Matrize des Extruders vorgegeben und relativ konstant. Dennoch ist die Messung der Breite der Katalysatoren von Interesse, denn die Matrizen nutzen sich mit der Zeit ab oder können verstopfen, was durch eine Veränderung des Durchmessers der Granulate frühzeitig erkennbar ist. Die Basisflächen sind selten rund, oft haben sie einen kreuzförmigen („Quadrolobes“) oder einen dreilappigen Querschnitt („Trilobes“). Dies dient der Vergrößerung und Optimierung der Oberfläche. Noch wichtiger für die Beurteilung der Qualität von Katalysatoren ist die Längenverteilung. Eine Siebanalyse scheidet hier aus, denn sobald die Granulate sich etwas aufrichten, bestimmt die Siebanalyse die Breite und nicht die Länge der Partikel. Es bleibt also nur die mühsame Messung einiger weniger Partikel mit der Schieblehre, was für die Gesamtmenge aufgrund des geringen Probenumfangs meist nicht repräsentativ ist.

Statische Bildanalyse (sogenannte flat-bed Scanner) werden gelegentlich verwendet. Dabei werden die Katalysatoren auf einer Fläche ausgebreitet, von oben fotografiert und idealerweise von einer Software vermessen. Der präparative Aufwand ist hier jedoch sehr hoch und die Partikelanzahl ähnlich gering wie bei der Messung mit der Schieblehre.

Die beste Alternative zu den erwähnten Verfahren ist die Messung mit dynamischer Bildanalyse.



Abb. 2: Eine Probe extrudierter Katalysatoren. Der CAMSIZER 3D Bildanalysator vermisst 250 ml in 3 Minuten, Handmessung mit der Schieblehre analysiert ca. 200 Partikel pro Stunde.

Bei diesem Verfahren zur Partikelcharakterisierung fällt die Probe zwischen einer Flächenlichtquelle und einem Kamerasystem, sodass die Schattenprojektionen der einzelnen Partikel aufgenommen werden. Die Vermessung dieser Schattenprojektionen

liefert eine Vielzahl an Größen- und Formwerten für jedes erfasste Objekt. Die Orientierung der Partikel ist dabei absolut zufällig. Für die länglichen Extrudate bedeutet dies, dass die Breite an allen Partikeln gut messbar ist. Bei der Längenmessung sieht das anders aus. Nur wenn die Längsachse genau in der Bildebene liegt, ist eine genaue Längenbestimmung möglich. Es ist aber wahrscheinlich, dass die meisten Partikel anders orientiert sind und daher „zu kurz“ erscheinen. In der Vergangenheit wurden daher Anstrengungen unternommen, längliche Partikel mit geeigneten Führungsvorrichtungen („motorisiertes Leitblech“) so auszurichten, dass sie bei der Messung ihre wahre Länge zeigen. Dies funktioniert hinreichend gut für Extrudate, deren Seitenverhältnis kleiner 1:3 beträgt, für kürzere Stäbchen nimmt die Zuverlässigkeit ab. Diese Führungsvorrichtungen mussten sehr exakt auf dem Messgerät ausgerichtet werden und bedeuten einen nicht unerheblichen Wartungsaufwand.

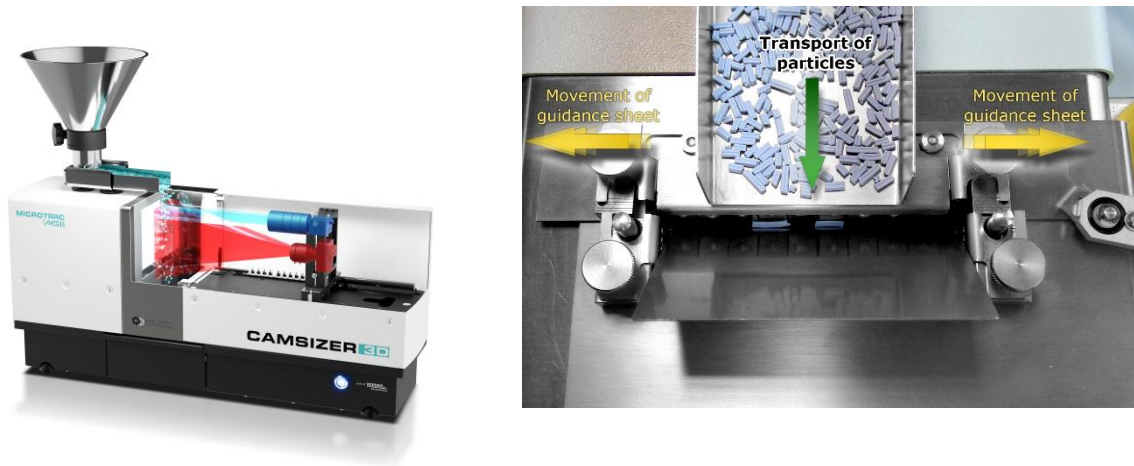


Abb. 3: Links: CAMSIZER Messprinzip, Rechts: Ausrichtung von Partikeln mit „Leitblech“.

Die neueste Generation von Partikelmessgeräten der CAMSIZER Serie, der CAMSIZER 3D bietet ein völlig neues Verfahren zur dreidimensionalen Partikelmessung. Dabei wird jedes Partikel nicht nur einmal, sondern bis zu dreißigmal aufgenommen, während es sich an dem Kamerasystem vorbei bewegt. Dabei zeigt es verschiedene Orientierungen (Projektionen), von denen diejenige mit dem größten Wert für die Partikellänge mit der wahren Länge entspricht. Die 3D Messung ist der 2D Analyse überlegen und macht das Leitblechs überflüssig.

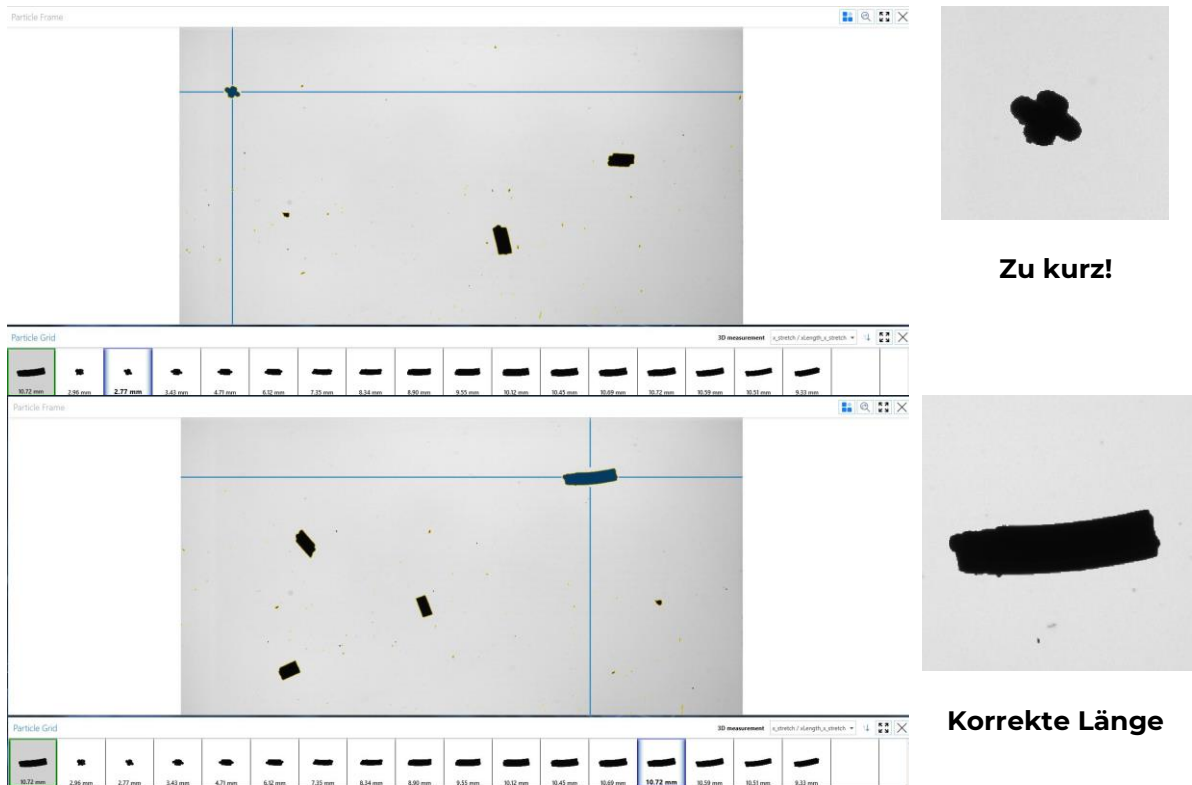


Abb. 4: Dreidimensionale Analyse von Extrudatpartikeln. Die Fallrichtung auf dem Bild ist von links nach rechts. Von jedem Partikel werden mehrere Einzelbilder aufgenommen, die in der „3D-Spur“ unter dem Gesamtbild angezeigt wird. Die Projektion mit der korrekten Länge wird verwendet.

Unterschied zwischen 2D und 3D Messung

In dem folgenden Beispiel wurde die Längenverteilung einer Probe extrudierter Katalysatoren mit dem CAMSIZER 3D auf drei unterschiedliche Arten bestimmt:

- Messung im 2D-Modus, bei dem von jedem Partikel Bilder in beliebiger Orientierung aufgenommen werden.
- Messung im 2D-Modus unter Verwendung eines motorisierten Leitblechs zur Ausrichtung der Partikel in der Bildebene.
- Messung im 3D Modus bei dem von jedem Partikel mehrere Bilder in verschiedenen Orientierungen aufgenommen werden. Die Projektion, die den Größten Wert für die Längenmessung liefert, wird für die Auswertung verwendet.

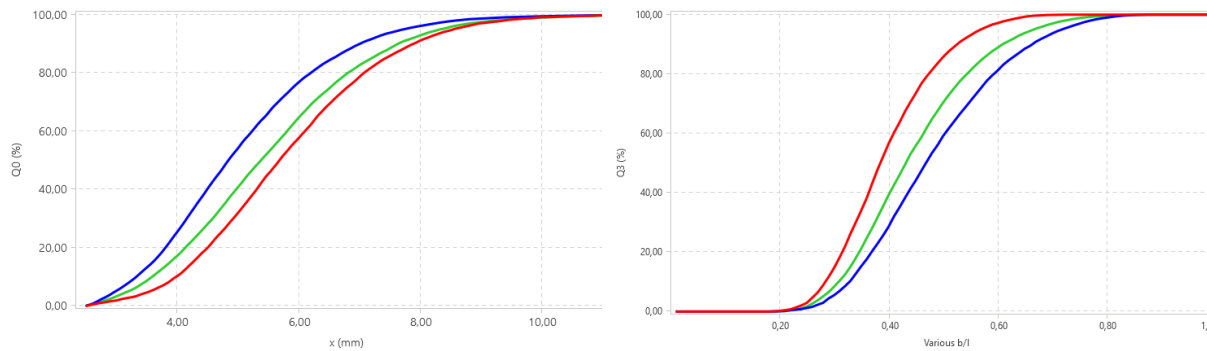


Abb. 5: Vergleich von 2D Längenmessung ohne Leitblech (zufällige Orientierung, **blau**), 2D Messung mit Leitblech (**grün**) und 3D Messung (**rot**). Links die Längenverteilung, rechts das Aspektverhältnis. Die größte Länge wird im 3D Modus gemessen, denn hier werden die Partikel in ihrer optimalen Orientierung erfasst. Die 2D Messung mit Leitblech ist etwas kürzer. Die Ausrichtung funktioniert, ist aber nicht so gut wie bei der 3D Messung, insbesondere für kurze Extrudate. Bei der 2D Messung in zufälliger Orientierung wird die gewünschte Länge nicht korrekt gemessen. Konsequenterweise ist in der 3D Messung auch das Seitenverhältnis am niedrigsten.

Verifizierung der Längenmessung

Zur Verifizierung der Ergebnisse des 3D Messverfahrens wurden die Länge von 50 stäbchenförmigen Katalysator-Pellets mit der Schieblehre bestimmt. Anschließend wurden dieselben 50 Pellets mit dem CAMSIZER 3D analysiert. Die Ergebnisse sind in der Abbildung als kumulierte Verteilung dargestellt. Wichtig ist hierbei, dass die Verteilung anzahlbezogen dargestellt wird. Bei der Bildanalyse können verschiedene Größenparameter simultan ermittelt werden, wie z. B. Länge, Breite und Dicke der Partikel. Für jede Größendefinition wird eine eigene Verteilung berechnet. Auch die Länge der Partikel kann auf verschiedene Arten bestimmt werden:

- $X_{Fe \max}$: maximaler Feret-Durchmesser. Dies ist der maximale Abstand paralleler Tangenten, die an die Partikelprojektion angelegt werden. Bei einem in der Bildebene orientierten Extrudatpartikel, das eine rechteckige Projektion zeigt, entspricht dies der Diagonale. Die gemessene Länge wäre also größer als der Abstand der Basisflächen des zylindrischen Partikels, der mit der Schieblehre gemessen wird
- $X_{Fe \text{ rec}}$: Der Feret-Durchmesser, der senkrecht auf der gemessenen Partikelbreite steht. Bei geraden, nicht gebogenen Extrudatpartikeln entspricht dies der Messung mit der Schieblehre.
- Gestreckte Länge x_{stretch} : Länge wird berechnet aus der Fläche der Partikelprojektion und der Breite.
- Gestreckte Länge x_{length} : Länge wird aus $x_{Fe \max}$ und der Partikelbreite über die Pythagoras-Gleichung berechnet.

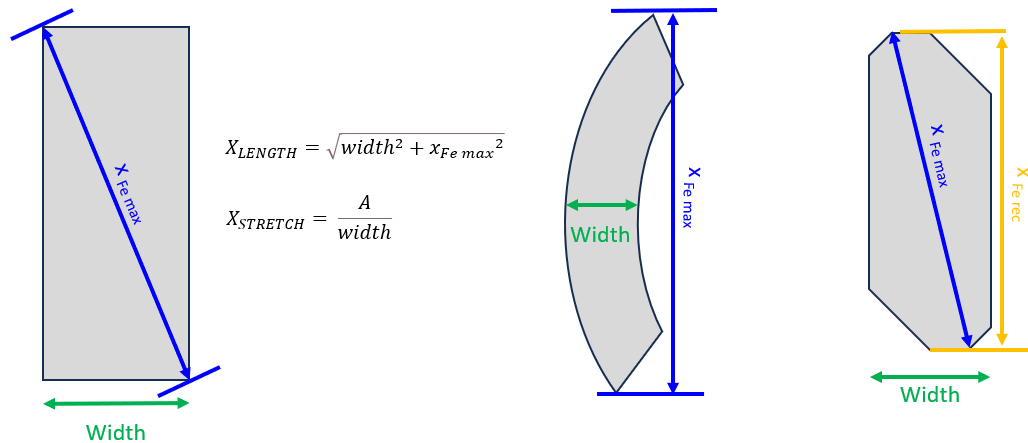


Abb. 6: Messung der Partikellänge. $x_{Fe\ max}$ ist der maximale Tangentenabstand. X_{length} und $X_{stretch}$ werden aus Breite und $x_{Fe\ max}$ bzw., aus Breite und Fläche (**A**) berechnet. Diese Längendefinitionen entsprechen der Messung mit der Schieblehre. $X_{stretch}$ eignet sich zur Messung gebogener Partikel. $x_{Fe\ rec}$ ist die Länge, die senkrecht zur Breite gemessen wird. Diese eignet sich für gebrochene Extrudate.

Welcher Längenparameter die besten Ergebnisse liefert, hängt auch von der Anwendung und der Charakteristik der untersuchten Probe ab. Extrudate können geschnitten oder gebrochen sein, wobei erstere gerade, parallele Basisflächen haben und letztere unebene, nicht parallele Basisflächen. Bei den geschnittenen Extrudaten liefert die „gestreckte Länge“ gute Ergebnisse, bei gebrochenen Extrudaten ist $x_{Fe\ rec}$ oft der Parameter, der die besten Ergebnisse liefert. In dem Beispiel in der Abbildung liefert die Längendefinition $X_{stretch}$ die beste Übereinstimmung mit der Handmessung.

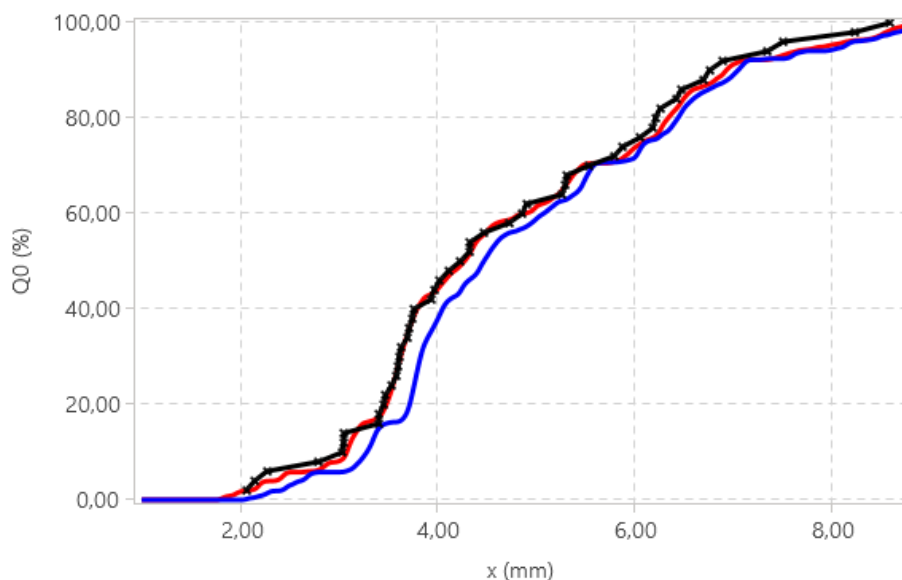


Abb. 7: Messung von 50 stäbchenförmigen Katalysatoren mit der Schieblehre (schwarz) und 3D Analyse mit dem CAMSIZER. $X_{stretch}$ (rot) liefert eine gute Übereinstimmung mit der Handmessung, $x_{Fe\ rec}$ (blau) ist etwas größer.

Effekt der Probennahme

Bei der traditionellen Analyse mit der Schieblehre werden nur wenige Partikel betrachtet, üblicherweise nur 50 – 100 Stück. Diese sind nicht repräsentativ für die Gesamtprobe, denn Anwender neigen dazu, eher die langen Partikel für die Messung herauszusuchen, erstens, weil sie auffälliger sind, und zweitens, weil sie sich leichter messen lassen. Das Ergebnis der Handmessung ist daher oft größer als das der Bildanalyse, bei dem eine große,

repräsentative Probenmenge vermessen wird. Das Beispiel zeigt, dass die Messung der Gesamtprobe eine kürzere mittlere Länge ergibt als die Messung der 50 handverlesenen Partikel. Die Bildanalyse ist also deutlich objektiver und genauer als die Handmessung. Nicht unerheblich ist auch die Zeitersparnis: während die Handmessung je nach Probenumfang 30-60 Minuten dauert, kann der CAMSIZER tausende Partikel innerhalb von nur 2-5 Minuten Messzeit analysieren.

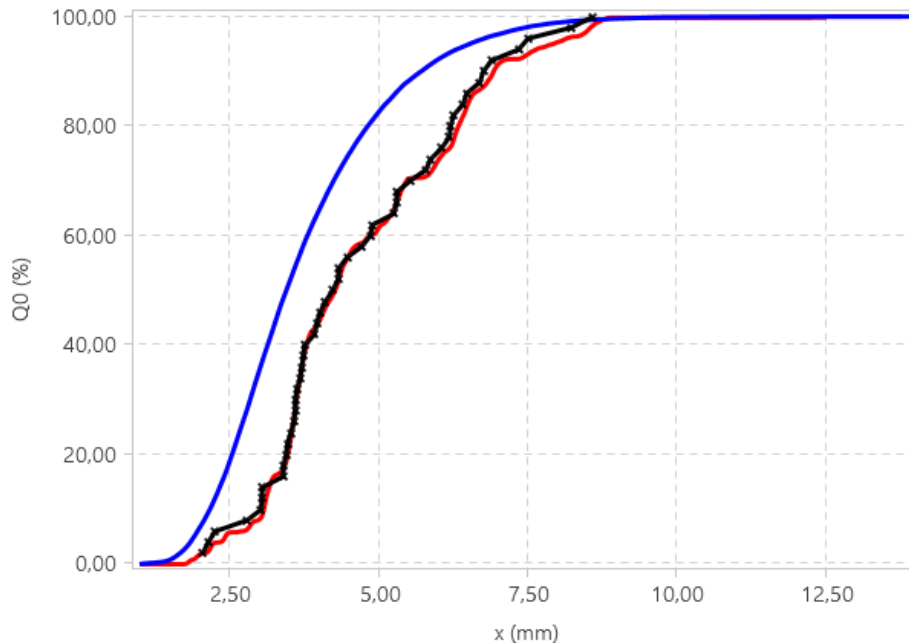
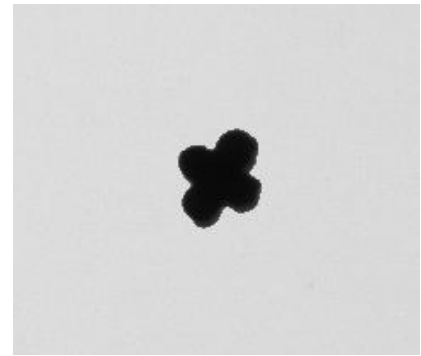
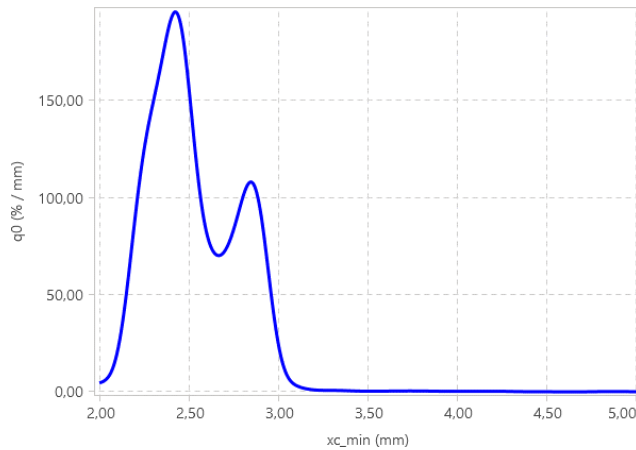


Abb. 8: Vergleich der CAMSIZER 3D Messung von 50 Extrudatpartikeln (**rot**) mit Handmessung (**schwarz**) und der Gesamtprobe (**blau**). Der Probenahmefehler führt dazu, dass sich die Verteilungen stark unterscheiden. Die 50 untersuchten Partikel sind nicht repräsentativ für die Gesamtmenge.

Breitenmessung

Breitenmessung ist an Extrudaten schon im 2D Modus problemlos möglich, denn diese ist unabhängig von der Orientierung der Partikel. Sie kann in der Draufsicht auf die Basisfläche genauso gemessen werden, wie bei Ausrichtung der Längsachse in der Bildebene, und bei allen Orientierungen dazwischen. Das Messbeispiel zeigt die Breitenmessung eines Katalysators mit kreuzförmiger Basisfläche („quadrolobe“). Die Balken des Kreuzes haben unterschiedliche Längen, was sich in einem „Doppelpeak“ der Breitenverteilung äußert, wobei ein Maximum jeweils der Länge eines Balkens des Kreuzes entspricht.



Extrudat-Pellet mit
kreuzförmigem Querschnitt

Abb. 9: Bei der Breitenmessung zeigen sich die beiden unterschiedlich langen Balken der kreuzförmigen Basisfläche als ein Doppelpeak.

Zusammenfassung

Die Größenmessung von Katalysatoren ist wichtig, um ihre Wirksamkeit und Effizienz in chemischen Prozessen zu verstehen und zu optimieren. Die Größe eines Katalysatorpartikels hat einen erheblichen Einfluss auf seine Oberfläche und damit auf seine katalytische Aktivität. Je größer die Oberfläche, desto mehr Reaktionsmoleküle können an der Oberfläche adsorbiert werden, was die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Die Größenmessung von Katalysatoren ist daher ein wichtiger Parameter bei der Qualitätskontrolle von Katalysatoren und bei der Optimierung von chemischen Prozessen, um sicherzustellen, dass die Katalysatoren eine optimale Aktivität und Effizienz aufweisen. Packungsdichte und Strömungsverhalten im Reaktor lassen sich anhand der Größenmessung vorhersagen. Bei benutzten Katalysatoren lässt sich über die Größen- und Formmessung feststellen, ob sie sich für eine Wiederverwendung eignen.

Kontakt

Microtrac Retsch GmbH

Retsch Allee 1-5
42781 Haan
Germany

info@microtrac.com

www.microtrac.com

Mehr zum CAMSIZER 3D und dynamischer Bildanalyse: Code scannen oder klicken.



Prospekt downloaden: Code scannen oder klicken:

