

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 157606 B



(21) Patentansøgning nr.: 0737/78

(51) Int.Cl.⁵ B 01 J 23/86

(22) Indleveringsdag: 17 feb 1978

(41) Alm. tilgængelig: 19 aug 1978

(44) Fremlagt: 29 jan 1990

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 18 feb 1977 GB 6908/77

(71) Ansøger: *BRITISH GAS plc; Rivermill House; 152 Grosvenor Road; London, SW1V 3JL, GB

(72) Opfinder: Costa *Komodromos; GB, Alan *Williams; GB, Norman *Parkyns; GB

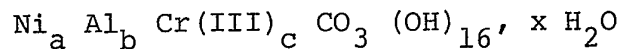
(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) **Katalysator til anvendelse ved dampreformerings af carbonhydrider.**

(56) Fremdragne publikationer

DK 157606 B

Den foreliggende opfindelse angår katalysator til anvendelse ved dampreforming af carbonhydrider bestående af den calcinerede og reducerede form af et basisk carbonat med den empiriske formel



hvor $a = 4-6,4$, forholdet $b/c = 3-19:1$,

$$2a + 3b + 3c = 18, \text{ og } x = 3,5-5,5$$

hvilken katalysator er fremstillet ved co-udfældning af nikkel-, aluminium- og chromkomponenter fra en vandig opløsning af en blanding af vandopløselige forbindelser af komponenterne. Opfindelsen angår mere specielt hidtil ukendte katalysatorer til brug ved den katalytiske dampreforming af de tungere carbonhydridfraktioner.

Den katalytiske dampreforming af carbonhydrider til fremstilling af methanholdige gasser, såsom bygas eller syntetisk naturgas (SNG) har været kendt i mange år. I ansørgernes britiske patentbeskrivelse nr. 820.257 er der f.eks. beskrevet en fremgangsmåde til fremstilling af methanrige gasser, i hvilken damp og carbonhydrider omsættes i nærværelse af en katalysator omfattende nikkel og aluminiumoxid til fremstilling af en methanrig gas.

Denne katalytiske dampreformeringsproces er blevet udviklet, og sådanne udviklinger er beskrevet i f.eks. ansørgernes britiske patentbeskrivelser nr. 969.637, 994.278, 1.152.009, 1.150.066, 1.155.843 og 1.265.481. Disse modificerede processer er i sig selv meget effektive, men den afgørende ulempe er spørgsmålet om opretholdelse af katalysatorlevetiden under reformeringsbetingelserne.

Det har vist sig, at sådanne katalysatorer kan sintres ved høje temperaturer. Sintringsprocessen er ejendommelig ved en formindskelse i såvel metal- som totaloverfladearealet og resulterer i et tab af katalytisk aktivitet. Virkningen af damp på sintringen af aluminiumoxidbaserede katalysatorer under dampreforming af carbonhydrider er omtalt i "Journal of Catalysis" bind 24, 2. februar 1972, side 352-355. Sintring i nærværelse af damp er meget hurtigere end i luft ved sammenlignelige temperaturer, og der foregår sandsynligvis en mekanisme af anden art.

Det har været foreslået, at det vitale trin i sintringsprocessen er omdannelsen af den metastabile γ -aluminiumoxidbærer, som har et forholdsvis stort overfladeareal, til den mere stabile α -aluminiumoxidform (korund), der har et meget lille overfladeareal. Man har iagttaget, at partikler af γ -aluminiumoxid begynder

at vokse under den katalytiske drift. Efter et sintringsforsøg i damp ved 600°C er krystallitstørrelsen af γ -aluminiumoxidet f.eks. typisk 90 til 120 Å, hvorimod krystallitstørrelsen umiddelbart efter reduktionen af katalysatoren ligger i området 60 til 70 Å. Samtidig forekommer der nogen vækst af nikkelpartiklerne. Det er imidlertid overvejende omsætningen af γ -aluminiumoxid til α -aluminiumoxid, som forårsager omfattende ændringer i strukturen af katalysatoren og udløser den irreversible deaktivering af katalysatoren.

Undersøgelse af anvendte co-udfældede nikkel/aluminiumoxid-katalysatorer viser, at α -aluminiumoxidpartiklerne, der er dannet, er over 1000 Å i størrelse. Derfor må dannelsen af en enkelt α -aluminiumoxidpartikel have krævet mange γ -aluminiumoxidpartikler og involveret makroskopisk omlejring af strukturen i katalysatoren. Aluminiumoxidpartiklerne er derpå ikke længere i stand til at holde nikkelkrystallitterne adskilte. Der igangsættes derfor alvorlig nikkelsintring ved starten af korunddannelsen.

I andre aluminiumoxidsystemer har det vist sig, at termisk sintring kan undgås ved tilsætning af andre metaller til aluminiumoxidgitteret. Faseændringen fra γ -aluminiumoxid til α -aluminiumoxid involverer overføring af de kubisk tætpackede oxygenioner fra den spinel-lignende γ -struktur til den hexagonale tætpackede ordning af α -aluminiumoxid. I ren aluminiumoxid forekommer overføringen termisk ved ca. 1000°C . Der er foretaget mange studier for at undersøge virkningen af små koncentrationer af andre metalioner på den temperatur og hastighed, ved hvilken γ -aluminiumoxidfasen ændres til α -aluminiumoxidfasen, og man har blandt andet studeret virkningen af chrom på hastigheden af dannelsen af α -aluminiumoxid ved 1100°C . (G.C. Bye og G.T. Simkin, J. Am. Cer. Soc. 57, (8), 367, (1974)). Disse videnskabsmænd har konkluderet, at 2 til 4 vægt%'s tilsætning af chrom nedsætter overføringshastigheden ved den nævnte temperatur, og at det lineære forhold mellem overfladetabet og dannelsen af α -aluminiumoxid kun i ringe grad påvirkes af tilsætningen.

Det har endvidere vist sig, at resistensen af co-udfældet nikkel-aluminiumoxid mod dampsintring (i modsætning til termisk sintring) kan forøges ved at substituere ikke mindre end 10% af aluminiumatomerne med chromatomer, og at ikke blot sintringsresistensen, men samtidig også polyrerdeaktiveringsresistensen for sådanne nikkel/aluminiumoxid-systemer i betragtelig grad kan forbedres samtidig med anvendelse af katalysatorer, hvori ikke mindre end 10% af aluminiet

er substitueret med chrom.

Katalysatorer indeholdende co-udfældet nikkel, aluminiumoxid og chromoxid er allerede kendte. I UK patentbeskrivelse nr. 1.342.020 er der beskrevet findelte homogene katalysatorer, som er fremstillet ved co-udfældning af basiske carbonater af de aktive metaller under alkaliske betingelser og under anvendelse af et alkalimetalbicarbonat som fældningsmiddel. De eksemplificerede katalysatorer fremstilles ved at sætte en varm opløsning (ca. 90°C) af en blanding af salte, sædvanligvis nitrater, af de aktive metaller til en opløsning af bicarbonatet ved samme temperatur. Således holdes fældningsmiljøet altid under alkalisk pH, hvilket favoriserer fremstillingen af yderst krystallinske homogene produkter. I eksempel 26 i UK patentbeskrivelse nr. 1.342.020 beskrives specielt fremstillingen af et Ni/Al/Cr(III)-katalysatorsystem til anvendelse ved omdannelsen af nitrobenzen til anilin, hvori chrom anføres at forefindes som en omkrystallisationsinhibitor. Som det vil ses af røntgenanalyse af oxidprecursoren, er materialet et veldefineret, ensartet krystallinsk materiale.

Det har nu vist sig, at Ni/Al/Cr-katalysatorer med i det væsentlige samme empiriske formel som de i UK patentbeskrivelse nr. 1.342.020 beskrevne, men afvigende derfra i betragtelig grad i henseende til deres krystallinske struktur, er særligt nyttige ved dampreforming af carbonhydrider, specielt de tungere carbonhydrider. Endvidere spiller chrom en væsentlig rolle såvel ved at påvirke katalysatorens krystallinitet som ved at opretholde en god katalysatorlevetid under dampreformeringsbetingelser, i sammenligning med de konventionelle co-udfældede nikkel/aluminiumoxid-katalysatorer, der hidtil er anvendt til dampreforming. Krystalliniteten af sådanne katalysatorer er ikke ensartet og ikke stor.

Katalysatorerne ifølge opfindelsen er ejendommelige ved, at man ved fremstillingen ved en temperatur på ikke mere end 60°C har tilsat et alkalimetalcarbonat som fældningsmiddel til en vandig opløsning af en blanding af vandopløselige forbindelser af nikkel, aluminium og chrom(III), hvorved der er co-udfældet et basiske carbonat med den ovenfor angivne empiriske formel, har tørret bundfaldet, har calcineret det tørrede bundfald og reduceret det calcinerede produkt, før det anvendes som katalysator, idet her ved mindst 55 vol% af porerne i den calcinerede, men ureducerede katalysator, der har en poreradius på 12-120 Å, vil ligge i området 12-30 Å.

Udfældning ved kendt teknik har imidlertid hidtil været udført ved temperaturer ved eller nær ved 100°C . Det har også hidtil været foretrukket at koge det udfældede produkt ved afslutning af udfældningen og at anvende en faldende temperatur-udfældningsteknik. I modsætning til den kendte teknik er katalysatorerne ifølge opfindelsen som nævnt fremstillet ved udfældning ved temperaturer på ikke mere end ca. 60°C , mere foretrukket ved temperaturer i området fra stuetemperatur op til ca. 50°C , da dette har en gunstig virkning på porestørrelsesfordelingen. Det er desuden, og i udpræget modsætning til læren fra UK patentbeskrivelse nr. 1.342.020, foretrukket at anvende et basisk carbonat, såsom natrium- eller kaliumcarbonat, som fældningsmiddel, og at sætte carbonatopløsningen til metalsaltopløsningen. Under disse omstændigheder finder udfældningen til at begynde med sted under sure betingelser og slutter under alkaliske betingelser. Anvendelsen af carbonater og metoden til udførelse af udfældningen menes at have en virkning på porestørrelsesfordelingen for den calcinerede precursor.

Katalysatorerne ifølge opfindelsen er generelt ejendommelige ved, at de har større massefylder end de co-udfældede katalysatorer, der er fremstillet ved andre metoder. Denne større massefylde skyldes den fremgangsmåde, ved hvilken katalysatorerne fremstilles.

Der kan benyttes forskellige hensigtsmæssige udførelsesformer for katalysatoren ifølge opfindelsen som angivet i kravene 2-5.

Katalysatorerne ifølge opfindelsen kan indeholde andre metaller eller forbindelser, f.eks. promotorer, hvilke metaller eller forbindelser forefindes i mængder, der sædvanligvis anvendes på katalysatorområdet, specielt ved katalytisk dampreformering. Katalysatorerne ifølge opfindelsen kan typisk have ikke mere end 0,4% K og, skønt natrium ønsket ikke forefindes, kan natriummængder på op til ca. 0,01% accepteres, specielt hvis kalium også er til stede.

Katalysatorerne ifølge opfindelsen kan være fremstillet ved udfældning ved konstant temperatur, en teknik, der er almindelig kendt af fagmanden til katalysatorfremstilling. Post-udfældningsbehandlingstrin, som svarer til de, der konventionelt anvendes ved fremstilling af nikkel/aluminiumoxid-katalysatorer, og som er beskrevet f.eks. i ansøgernes UK patentbeskrivelser nr. 969.637, 1.150.066 og 1,155.843 kan anvendes til katalysatorerne ifølge opfindelsen. Med katalysatoren ifølge opfindelsen er det imidlertid foretrukket at udføre vaskningen og filtreringen af bundfaldet ved temperaturer, som ikke er større end de temperaturer, ved hvilke udfældningen blev udført. Under alle omstændigheder skal kogning af katalysatorprecursoropløsningen undgås. Katalysatoren kan tørres på den kortest mulige tid, der kan forenes med lavest praktiserbare temperatur (dvs. til at minimere varmebehandling), ved en foretrukken udførelsesform ved i det væsentlige samme temperatur som er anvendt ved udfældningen.

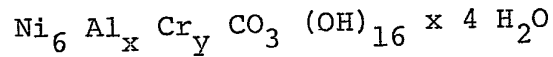
Katalysatoren ifølge opfindelsen kan anvendes ved en fremgangsmåde til fremstilling af methanholdige gasser, hvilken fremgangsmåde omfatter passage af dampen af et carbonhydridfødemateriale, der har et kogepunkt på ikke mere end ca. 360°C , og vanddamp over et leje af nikkel/aluminiumoxid/chromoxid-katalysator ifølge opfindelsen, hvori temperaturen ved indgangen til katalysatorlejet er 350 til 650°C , og temperaturen ved udgangen af katalysatorlejet er mindst 450°C .

Fremgangsmåden kan udføres ved de temperaturer og tryk, der sædvanligvis anvendes ved dampreformerer til fremstilling af methanholdige gasser. Da katalysatorerne ifølge opfindelsen imidlertid har god sintringsresistens, er det muligt at anvende højere forvarmningstemperaturer end de, der konventionelt anvendes, og således kan tunge fødematerialer, f.eks. petroleum og gasolie, der kræver kraftig forvarmning, forgasses uden at løbe risiko for katalysatordeaktivering på grund af sintring. Det anvendte forhold mellem fødemateriale og damp i forgasningsprocessen kan være som sædvanligt anvendt i teknikken til dampreformerer. Forholdet mellem damp og fødemateriale vil typisk være over 1,5 til 1 (begge dele efter vægt).

Opfindelsen forklares nærmere ved hjælp af de efterfølgende eksempler.

Eksempel 1

Fem katalysatorprecursorer, A til E, blev fremstillet hver især med den i tabel 1 angivne sammensætning og den empiriske formel



Tabel 1

Katalysator	Sammensætning	
	x	y
A	2	0
B	1,9	0,1
C	1,2	0,8
D	1,8	0,2
E *	1,8	0,2

E* - Prøven indeholdt 0,07 vægt% kalium.

Precursorerne blev fremstillet ved at opløse:

Nikkelnitrat	(Ni (NO ₃) ₂ x 6 H ₂ O)	-	2 g/mol
Aluminiumnitrat	(Al (NO ₃) ₃ x 9 H ₂ O)	-	x/3 g/mol
Chromnitrat	(Cr (NO ₃) ₃ x 9 H ₂ O)	-	y/3 g/mol

i 1400 ml destilleret vand.

4 g/mol vandfri natriumcarbonat blev opløst i 1100 ml vand.

Udfældning.

Opløsningen af nitrater blev opvarmet til 92°C, og natriumcarbonatopløsningen blev bragt til at koge. Carbonatet blev langsomt sat til nitrateret, og blandingen blev omrørt kraftigt. Hastigheden for carbonattilsætningen og opvarmingshastigheden blev indstillet, således at der blev holdt en temperatur på 91-93°C under udfældningen.

Carbonatet blev tilsat i løbet af et tidsrum på 25 minutter, hvorefter opslæmningen blev bragt til kogepunktet og holdt ved kogetemperaturen i 15 minutter (under omrøring).

Opslæmningen blev derpå overført til en Büchnertragt og suget tør på filtrerpapir.

Vask og tørring.

Det blågrønne slam blev vasket til fjernelse af natrium ved genopslæmning deraf i 2 liter destilleret vand og opvarmning til 90°C, filtrering på en Büchnertragt som før og gentagelse af processen, indtil filtratet havde en pH-værdi på ca. 6,5. Normalt er det nødvendigt at vaske seks gange. Det vaskede slam blev derpå omrørt til en jævn pasta og spredt på en skål af rustfrit stål som et tyndt (3-6mm) lag og tørret i en ovn med stillestående luft ved 120°C i 40 timer.

Calcinerings og pellettering.

De tørrede katalysatorklumper blev formalet og sigtet gennem en 850 µm mesh sigte og derpå opvarmet fra stuetemperatur til 450°C i en muffelovn. Denne temperatur blev holdt i 2 timer, og opvarmningstiden var 30 minutter.

Derefter blev katalysatoren pelletteret på en "Manesty"-enkelt-slagspelletteringsmaskine til 3,2 mm ensartede cylindere, efter tilsætning af 2 vægt% grafit som smøremiddel.

Katalysatorer B, C, D og E er - i modsætning til katalysator A - chromholdige katalysatorer, idet katalysator A har en nikkel/aluminiumoxid-standardformulering uden chrom. Katalysator A blev anvendt i de følgende forsøg til kontrol- og sammenligningsformål.

Dampsintringsforsøg.

Katalysatorerne blev underkastet et dampsintringsforsøg, i hvilket prøven udsættes for en strømmende damp/hydrogen-atmosfære (9:1 blanding efter volumen) i 270 timer ved 600°C og et tryk på 25,5 bar.

Undersøgelsen af katalysatorerne blev udført ved måling ved røntgendiffraction af nikkelkrystallitstørrelsen (og dermed nikkelarealet).

Resultaterne fremgår af tabel 2.

Tabel 2

Katalysator	Nikkelkrystallitstørrelse, Å
A	277
B	233
C	155
D	157
E	164

Det fremgår af resultaterne i tabel 2, at katalysator B har bedre sintringsresistens end A, og at katalysatorerne C, D og E har en langt bedre resistens mod sintring end både A og B.

Forgasningsforsøg.

Forgasningsforsøgene blev udført under følgende betingelser:

Tryk	31,5 bar
Forvarmning	450°C
Fødemateriale	LDF 170, specifik massefylde 0,72
Damp/fødemateriale	1,66:1 efter vægt

De afprøvede katalysatorer var A, B og D.

Forgasningsforsøgene viste, at chromkatalysatorerne havde en lavere deaktiveringshastighed end den konventionelle katalysator. Deaktiveringshastigheden måles som reaktionstemperaturprofilens fremadskriden ned gennem lejet med tiden.

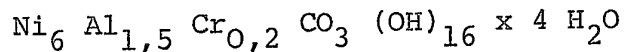
Resultaterne var:

B	0,9 Cr	18 mm/100 timer
D	1,8 "	15 "
A	0 "	30 "

Eksempel 2

En katalysatorprecursoropslæmning blev fremstillet ud fra nikkelnitrat, aluminiumnitrat og chromnitrat med natriumcarbonat som fældningsmiddel.

Katalysatorprecursoren havde følgende empiriske formel:



og var fremstillet ved at opløse 522 g vandig nikkelnitrat, 225 g vandig aluminiumnitrat og 26,6 g vandig chrom(III)nitrat i 1400 ml destilleret vand og separat 420 g vandfri natriumcarbonat i 1100 ml destilleret vand.

Temperaturen af hver opløsning blev indstillet til 30°C, hvorefter carbonatopløsningen langsomt blev tilsat i løbet af et tidsrum på 25 minutter til den blandede nitratopløsning. Under til-sætningen blev blandingen omrørt voldsomt, og dens temperatur blev holdt ved 30°C ± 2°C.

Efter endt blanding blev den dannede opslæmning overført til en Büchnertragt og filtreret til tørhed. Vask, tørring, calcinering og pellettering blev derpå udført som beskrevet i eksempel 1, med den undtagelse, at vask blev udført ved 30°C, og tørringen blev udført ved 30°C i 65 timer.

Den således fremstillede katalysator (på oxidform) blev kaldt katalysator I.

Den beskrevne fremstilling blev gentaget endnu to gange med følgende undtagelser i hvert tilfælde:

1. I første tilfælde blev opslæmningen kogt i overskud af carbonatopløsning, hvilket gav en katalysator (på oxidform), der blev betegnet katalysator II.
2. I det andet tilfælde blev precursorbundfaldet tørret ved 100°C i 40 timer. Denne katalysator (på oxidform) blev kaldt katalysator III.

Hver katalysator blev reduceret i hydrogen, hvilket gav en aktiveret katalysator, og separat udsat for et dampforgasningsforsøg under følgende betingelser:

Fødemateriale	petroleum
Damp/fødeforhold	2:1
Tryk	31,5 bar
Indgangstemperatur	450°C
Udgangstemperatur	520°C

Ydelsen af hver katalysator er vist i fig. 1 på den tilhørende tegning, som er en grafisk afbildning, der viser den forbrugte katalysatormængde i afhængighed af den forbrugte mængde fødemateriale.

Figuren viser, at katalysator I udviser en god ydelse.

Eksempel 3

Dette eksempel viser ydelsen af katalysatorer ifølge opfindelsen i sammenligning med en i handelen tilgængelig katalysator til forgasning af såvel lette som tunge gasolier.

Katalysatorerne.

En katalysator (betegnet katalysator IV) ifølge opfindelsen blev fremstillet som følger:

Anvendte kemikalier:

Nikkelnitrat, hydrat	31,8 kg
Aluminiumnitrat, hydrat	14,2 kg i 80 liter H ₂ O
Chromnitrat, hydrat	1,69 kg
Natriumcarbonat, vandfri	24,4 kg i 64 liter H ₂ O

Nitratopløsningen blev opvarmet til 60°C og carbonatet til 55°C. Carbonatet blev sat til nitrattet under omrøring i 55 minutter. Temperaturen blev holdt ved 59-61°C.

Den udfældede opslæmning blev filtreret på et roterende vakuumfilter og vasket ved påsprøjtning med varmt rent vand på filteret. Kagen blev genopslæmnet med rent vand til 180 liter og opvarmet til 60°C. Filtreringen og vaskningen blev gentaget. Katalysatoren blev filtreret i alt seks gange.

Efter den sidste filtrering blev katalysatoren tørret ved 125°C og calcineret ved 450°C. Den calcinerede katalysator blev knust, blandet med 2 vægt% grafit og pelletteret til 3,2 mm x 3,2 mm cylindere.

Sammensætning af katalysatoren.

Nikkel	58,1%
Aluminiumoxid	17,5%
Chrom	1,9%
Natrium	0,01%

rgasningsforsøg.

Katalysator IV blev sammenlignet med i handelen tilgængelige alkaliske nikkel/aluminiumoxid-co-udfældede katalysatorer benævnt gasolieforgasningsforsøg, og der opnåedes de på tegningens fig. viste ydelser, hvilken figur er en grafisk afbildning, der viser

mængden af forbrugt katalysator i afhængighed af mængden af forgas-set fødemateriale.

Betingelserne for hvert forsøg er summariseret i følgende tabel. Den som fødemateriale anvendte lette gasolie (lgo) var en Conoco Gas Oil med kogepunktsinterval 184-341°C, og den som føde-materiale anvendte tunge gasolie (hgo) var en Shell Moerdijk olie med et kogepunktsinterval på 184-362°C.

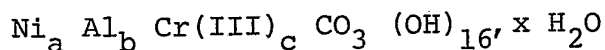
Forsøg	A	B	C
Fødemateriale	lgo	hgo	lgo
Katalysator	IV	IV	X
Tryk (bar)	45,5	45,5	43,4
Forvarmningstemperatur (°C)	555	555 ^{x)}	550 ^{xx)}
Max. temperatur (°C)	580	580	610
Forhold damp/fødemateriale	2,2	2,2	2,2-3,0

x) Forvarmningstemperaturen blev forøget til 565 og derpå til 575 under forsøget.

xx) Forvarmningstemperaturen blev forøget til 560°C, når forholdet mellem damp og fødemateriale blev ændret til 3:1.

P A T E N T K R A V

1. Katalysator til anvendelse ved dampreforming af carbonhydrider bestående af den calcinerede og reducerede form af et basisk carbonat med den empiriske formel



hvori $a = 4-6,4$, forholdet $b/c = 3-19:1$,

$$2a + 3b + 3c = 18, \text{ og } x = 3,5-5,5$$

hvilken katalysator er fremstillet ved co-udfældning af nikkel-, aluminium- og chromkomponenter fra en vandig opløsning af en blanding af vandopløselige forbindelser af komponenterne, k e n d e t e g n e t ved, at man ved fremstillingen ved en temperatur på ikke mere end 60°C har tilsat et alkalimetalcarbonat som fældningsmiddel til en vandig opløsning af en blanding af vandopløselige forbindelser af nikkel, aluminium og chrom(III), hvorved der er co-udfældet et basisk carbonat med den ovenfor angivne empiriske formel, har tørret bundfaldet, har calcineret det tørrede bundfald og reduceret det calcinerede produkt, før det anvendes som katalysator, idet herved mindst 55 vol% af porerne i den calcinerede, men ureducerede katalysator, der har en poreradius på 12-120 Å, vil ligge i området 12-30 Å.

2. Katalysator ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at forholdet b/c er ca. 9:1.

3. Katalysator ifølge krav 1 eller krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at natrium og/eller kalium forefindes i mængder, der ikke overskrider henholdsvis 0,01 vægt% og 0,4 vægt%.

4. Katalysator ifølge et vilkårligt af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at udfældningen er udført ved konstant temperatur.

5. Katalysator ifølge et vilkårligt af kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at tørringstrinnet er udført ved i det væsentlige samme temperatur som den, der er anvendt ved udfældningen.

