

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

122882

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

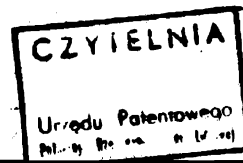
Zgłoszono: 27.07.78 (P. 208677)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.03.80

Opis patentowy opublikowano: 5.11.1984

Int. Cl.³ B01J 23/78



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: British Gas Corporation, Londyn (Wielka
Brytania)

Katalizator procesu reformowania węglowodorów parą wodną i sposób wytwarzania katalizatora procesu reformowania węglowodorów parą wodną

1

Przedmiotem wynalazku jest nowy katalizator procesu reformowania węglowodorów parą wodną oraz sposób wytwarzania tego katalizatora.

Proces katalitycznego reformowania węglowodorów parą wodną w celu wytwarzania gazów zawierających metan, takich jak gaz miejski albo gaz zastępujący gaz ziemny, znany jest od dawna. Na przykład w brytyjskim opisie patentowym nr 820 257 opisano sposób wytwarzania gazów o dużej zawartości metanu polegający na tym, że parę wodną i węglowodory poddaje się reakcji w obecności katalizatora zawierającego nikiel i tlenek glinu. Procesy tego typu są znane również np. z brytyjskich opisów patentowych nr 969 637, 994 278, 1 152 009, 1 150 066 i 1 265 481. Te zmodyfikowane procesy zachodzą wprawdzie z wysoką wydajnością, ale nadal nie jest rozwiązany problem czasu żywotności katalizatora w warunkach procesu reformowania.

Wiadomo, że katalizatory takie mogą ulegać spiekaniu w wyższych temperaturach, czemu towarzyszy zmniejszenie się zarówno powierzchni metalu, jak i całkowitej powierzchni katalizatora, co powoduje utratę zdolności katalitycznej. Wpływ pary wodnej na spiekanie katalizatorów opartych na tlenku glinu podczas procesu reformowania węglowodorów parą wodną omówiono w Journal of Catalysis, tom 24, z lutego 1972, strony 352—355. W obecności pary wodnej spiekanie takie zachodzi znacznie szybciej niż w takich samych temperatu-

2

rach w powietrzu, toteż prawdopodobnie mechanizm tego procesu jest inny.

Sugerowano już, że istotnym etapem w procesie spiekania jest przemiana metatrwałego nośnika z γ -tlenku glinu o stosunkowo dużej powierzchni właściwej w bardziej trwałą odmianę α -tlenku glinu (korund) o bardzo małej powierzchni właściwej. Stwierdzono, że cząstki γ -tlenku glinu wzrastają podczas katalitycznego procesu i np. po przeprowadzeniu próby spiekania w parze wodnej i w temperaturze 600°C ziarna krystaliczne γ -tlenku glinu mają zwykle wielkość 90—120·10⁻¹⁰ m, podczas gdy bezpośrednio po zredukowaniu katalizatora wielkość ta wynosi 60—70·10⁻¹⁰ m, a równocześnie występuje w pewnej mierze wzrost cząstek niklu. Jednakże główną przyczyną poważnych zmian w strukturze katalizatora, powodujących nieodwracalną jego dezaktywację, jest przemiana γ -tlenku glinu w α -tlenek glinu.

Badania zużytych katalizatorów zawierających wspólnie wytrącony nikiel i tlenek glinu wykazują, że utworzone cząstki α -tlenku glinu mają wielkość powyżej 1000·10⁻¹⁰ m. Wynika z tego, że dla wytworzenia jednej cząstki α -tlenku glinu potrzeba wielu cząstek γ -tlenku glinu i przemianie tej towarzyszy mikroskopowe przemieszczenie w strukturze katalizatora. Cząstki tlenku glinu nie mogą już wówczas utrzymywać krystalitów niklu oddzielnie i wytwarzanie się korundu wywołuje w znacznym zakresie spiekanie niklu.

Stwierdzono, że w innych układach zawierających tlenek glinu można zapobiegać termicznemu spiekaniu dodając do sieci krystalicznej tlenku glinu inne metale. Przemiana γ -tlenku glinu w odmianę α obejmuje przemianę regularnego wypełnienia zwartego jonów tlenu struktury γ podobnej do spinelu w heksagonalne wypełnienie zwarte, występujące w α -tlenku glinu. W czystym tlenku glinu przemiana ta zachodzi pod wpływem ciepła w temperaturze około 1000°C. Prowadzono wiele prób w celu zbadania wpływu małych stężeń jonów innego metalu na temperaturę i prędkość przemiany odmiany γ w odmianę α tlenku glinu oraz badano wpływ chromu na prędkość wytwarzania się odmiany α w temperaturze 1100°C [G. C. Bye G. T. Simgin, J. Am. Cer. Soc. 57, (8/367/1974)]. Z prób tych wyciągnięto wniosek, że dodatek 2-4% wagowych chromu zmniejsza prędkość tej przemiany w temperaturze 1100°C i że dodatek ten ma nieznaczny tylko wpływ na liniową zależność zmniejszania się powierzchni właściwej od wytwarzania odmiany α -tlenku glinu.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że odporność wspólnie strącanego niklu i tlenku glinu na spiekanie w obecności pary wodnej (w przeciwieństwie do spiekania termicznego) można zwiększyć zastępując co najmniej 10% atomów glinu atomami chromu, przy czym zabieg ten równocześnie zwiększa odporność układów nikiel-tlenek glinu na dezaktywację na skutek polimeryzacji.

Katalizatory zawierające wspólnie strącony nikiel, tlenek glinu i tlenek chromu są znane. W brytyjskim opisie patentowym nr 1342020 omówiono silnie rozdrobnione, homogeniczne katalizatory, wytwarzane przez wspólne strącanie kompleksów zasadowych węglanów aktywnych metali w środowisku alkalicznym, przy użyciu wodorowęglanu metalu alkalicznego jako środka strącającego.

Katalizatory wymienione przykładowo w tym opisie wytwarzano dodając gorący roztwór (około 90°C) mieszaniny soli, przeważnie azotanów, aktywnych metali do roztworu wodorowęglanu o tej samej temperaturze. Tak więc proces strącania odbywał się zawsze w środowisku alkalicznym, co sprzyja wytwarzaniu produktów wysoce krystalicznych i homogenicznych. W przykładzie 26 wymienionego opisu patentowego opisano szczegółowo wytwarzanie układu katalitycznego Ni-Al-Cr(III), stosowanego w procesie wytwarzania aniliny z nitrobenzenu. Podano również, że w układzie tym chrom odgrywa rolę inhibitora rekrytalizacji. Analiza rentgenowska prekursora tlenkowego wykazuje wysoce uporządkowaną budowę krystaliczną substancji.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że katalizatory Ni-Al-Cr o zasadniczo takim samym wzorze empirycznym jak wzór katalizatorów znanych z brytyjskiego opisu patentowego nr 1342020, ale różniące się znacznie pod względem struktury, są szczególnie użyteczne w procesie reformowania parą wodną węglowodorów, a zwłaszcza węglowodorów cięższych. Poza tym, chrom odbywa zasadniczą rolę zarówno oddziałując na krystaliczność

katalizatora, jak i utrzymując dobrą żywotność katalizatora w procesie reformowania parą wodną, lepszą od żywotności stosowanych do tego celu znanych katalizatorów zawierających wspólnie strącony nikiel i tlenek glinu.

Cechą katalizatorów według wynalazku jest to, że ich krystaliczność nie jest równomierna i nie jest wysoka.

Katalizatory według wynalazku, nadające się do procesu reformowania węglowodorów parą wodną, składają się z wyprażonych i zredukowanych zasadowych węglanów niklu, glinu i chromu, stanowiących nie stechiometryczną substancję, w której stosunek poszczególnych składników można wyrazić wzorem $Ni_a Al_b Cr_c CO_3(OH)_{16} \cdot xH_2O$, w którym a oznacza liczbę 4-6,4, stosunek $b:c$ wynosi od 3:1 do 19:1, korzystnie 9:1 $2a+3b+3c=18$ i x oznacza liczbę 3,5-5,5, przy czym w postaci wyprażonej ale nie zredukowanej co najmniej 55% objętościowych porów o promieniu $12-120 \times 10^{-10}$ m stanowią pory o promieniu $12-30 \times 10^{-10}$ m. Korzystnie około 1/10 atomów glinu powinna być zastąpiona atomami chromu (III).

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania takich katalizatorów, polegający na wspólnym strącaniu zasadowego węglanu z wodnego roztworu zawierającego mieszaninę rozpuszczalnych w wodzie związków niklu, glinu i chromu (III), suszeniu otrzymanego osadu, wyprażaniu go i redukowaniu wyprażonego produktu, charakteryzujący się tym, że rozpuszczalny w wodzie węglan alkaliczny wprowadza się do roztworu wodnego zawierającego sole niklu, glinu i chromu w stosunku 4-6,4 gramomoli soli niklu i 3-14 gramomoli soli glinu na 1 gramomol soli chromu, wytrącając niestechiometryczną substancję odpowiadającą wzorowi $Ni_a Al_b Cr_c CO_3(OH)_{16} \cdot xH_2O$, w którym a oznacza liczbę 4-6,4, stosunek $b:c$ wynosi od 3:1 do 19:1, suma $2a+3b+3c=18$, a x oznacza liczbę 3,5-5,5, przy czym strącanie prowadzi się w temperaturze nie wyższej niż 60°C, a suszenie prowadzi się zasadniczo w tej samej temperaturze, co wytrącenie.

Katalizatory według wynalazku mogą zawierać pewne ilości innych metali albo związków, np. promotorów, przy czym ilości te są same, jak stosowane zwykle w procesach katalitycznych, zwłaszcza w katalitycznym procesie reformowania parą wodną. Zwykle katalizatory według wynalazku mogą zawierać do 0,4% potasu i do około 0,01% sodu, aczkolwiek pożądane jest, aby nie zawierały sodu wcale, zwłaszcza jeżeli zawierają potas.

Katalizatory według wynalazku wytwarza się przez strącanie w stałej temperaturze, stosując znane sposoby wytwarzania katalizatorów. Jednakże, w odróżnieniu od znanych sposobów, w których strącanie prowadzi się w temperaturze wynoszącej lub bliskiej 100°C i wytrącony produkt po zakończeniu strącania utrzymuje się w stanie wiązania oraz stosuje się strącanie przy malejącej temperaturze, zgodnie z wynalazkiem proces strącania prowadzi się korzystnie w temperaturze nie wyższej niż około 60°C, a zwłaszcza w temperaturze od pokojowej do około 50°C, gdyż ma to ko-

rzystny wpływ na rozdział wielkości porów w produkcji. Poza tym, co stanowi istotną różnicę w porównaniu z procesem znanym z brytyjskiego opisu patentowego nr 1342 020, zgodnie z wynalazkiem korzystnie stosuje się zasady węgla, np. węgiel sodowy lub potasowy, jako środek strącający, który dodaje się do roztworu soli metalu, a nie odwrotnie. W tych warunkach strącanie zachodzi początkowo w środowisku kwaśnym i kończy się w środowisku alkalicznym.

Wydaje się, że stosowanie węglanów, a nie wodorowęglanów, jak również sposób prowadzenia strącania, mają wpływ na rozdział wielkości porów w wyprażonym prekursorze. Zgodnie z wynalazkiem po procesie strącania korzystnie osad przemywa się i odsącza w temperaturze nie wyższej od stosowanej podczas strącania. W każdym zaś razie należy unikać ogrzewania do wrzenia zawieszony prekursora katalizatora. Katalizator można suszyć w możliwie najkrótszym czasie, zgodnie z najniższą temperaturą dającą się stosować, a to w celu ograniczenia obróbki cieplnej.

Katalizatory według wynalazku cechuje ogólnie biorąc ciężar właściwy wyższy niż w przypadku katalizatorów wytwarzanych innymi sposobami. Wynika to częściowo z obecności jonów chromu, ale również jest i bezpośrednim skutkiem stosowania opisanej wyżej metody wytwarzania katalizatorów.

Przykład I. Przygotowano 5 prekursorów katalizatora A—E o składzie odpowiadającym wzorowi $Ni_xAl_yCr_zCO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$, przy czym x i y mają znaczenie podane w tablicy 1. Katalizator E zawierał również 0,07% wagowych potasu.

Tablica 1

Katalizator	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

Prekursory te przygotowano rozpuszczając w 1400 ml destylowanej wody następujące sole w niżej podanych ilościach:

azotan nikielu $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ — 2 gramomole
 azotan glinu $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ — x/3 gramomole
 azotan chromu $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ — y/3 gramomole

Odzielnie rozpuszczono 4 gramomole bezwodnego węglanu sodowego w 1100 ml wody.

Roztwór azotanów ogrzano do temperatury 92°C, a roztwór węglanu sodowego do wrzenia, po czym roztwór węglanu wlewano powoli do roztworu azotanów, energicznie mieszając. Prędkość dodawania roztworu węglanu oraz ogrzewanie regulowano tak, aby podczas całego procesu strącania utrzymywać temperaturę mieszaniny 91—93°C. Węgiel dodawano w ciągu 25 minut, po czym mieszaninę doprowadzono do wrzenia i mieszając utrzymywano w tym stanie w ciągu 15 minut, po czym odsączono osad na lejku Büchnera i wysuszone na bibule.

W celu usunięcia sodu osad o barwie niebiesko-zielonej zmieszano z 2 litrami destylowanej

wody, ogrzano do temperatury 90°C i odsączono jak poprzednio na lejku Büchnera. Zabiegi te powtarzano aż do uzyskania przesącza o wartości pH około 6,5. Zwykle wystarcza 6 takich przepłukowań. Przemyty osad rozdrobiono do konsystencji pasty i rozłożono na tacy z nierdzewnej stali w warstwie o grubości 3—6 mm w suszarce bez przepływu powietrza w temperaturze 120°C w ciągu 40 godzin.

Bryły wysuszonego katalizatora zmielono i przesiano przez sito o oczkach 850 milimikronów, a następnie w ciągu 30 minut ogrzano w piecu muflowym do temperatury 450°C i utrzymywano w tej temperaturze w ciągu 2 godzin. Następnie dodano 2% wagowe grafitu i tabletkowano katalizator w jednosuwnej tabletkarce Manesty, wytwarzając wałeczki 3,2 mm. Katalizatory B, C, D i E są katalizatorami według wynalazku, zaś katalizator A, będący zwykłym katalizatorem nikiel-tlenek glinu, nie zawierającym chromu, stosowano w dalszych próbach w celach porównawczych.

Próba spiekania w obecności pary wodnej.

Przygotowane katalizatory badano wystawiając ich próbki na działanie strumienia mieszaniny pary wodnej z wodorem (9:1 w stosunku objętościowym) w temperaturze 600°C i pod ciśnieniem 25,6 x 101325 Pa w ciągu 270 godzin. Następnie badano próbki mierząc metodą rentgenografii dyfrakcyjnej wielkości kryształitów nikielu, a tym samym powierzchnię nikielu. Wyniki podano w tablicy 2.

Tablica 2

Katalizator	Wielkość kryształitu nikielu (m)
A	277 x 10 ⁻¹⁰
B	233 x 10 ⁻¹⁰
C	155 x 10 ⁻¹⁰
D	157 x 10 ⁻¹⁰
E	164 x 10 ⁻¹⁰

Wyniki podane w tablicy 2 świadczą o tym, że katalizator B jest odporniejszy na spiekanie niż znany katalizator A i że katalizatory C, D i E mają odporność na spiekanie znacznie wyższą niż katalizator A lub B.

Próba zgazowywania.

Próby zgazowywania przy użyciu katalizatorów A, B i D prowadzono w następujących warunkach:

ciśnienie 31,5 x 101325 Pa
 temperatura wstępnego ogrzewania 450°C
 przerabiany surowiec LDF 170 o ciężarze właściwym 0,72
 stosunek pary wodnej do surowca 1,66 : 1 wagowo.

Prędkość dezaktywacji katalizatora mierzono określając przesuwanie się temperatury reakcji w głąb złoża katalizatora w miarę upływu czasu. Wyniki podano w tablicy 3, podając zawartość chromu w katalizatorze i głębokość, na jaką temperatura reakcji przesunęła się w głąb złoża po 100 godzinach prowadzenia procesu.

Tablica 3

Katalizator	Zawartość chromu	Przesunięcie w złożu
B	0,9	17,8 mm
D	1,8	15,2 mm
A	0	30,5 mm

Wyniki te świadczą o tym, że katalizatory zawierające chrom ulegają dezaktywacji wolniej niż znany katalizator.

Przykład II. Zawiesinę prekursora katalizatora o wzorze $Ni_3Al_{1,5}Cr_{0,2}CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ przygotowano w ten sposób, że w 1400 ml destylowanej wody rozpuszczono 522 g wodzianu azotanu niklu, 225 g wodzianu azotanu glinu i 26,6 g wodzianu azotanu chromu(III) i oddzielnie w 1100 ml destylowanej wody rozpuszczono 420 g bezwodnego węglanu sodowego, po czym oba roztwory ogrzano do temperatury 30°C i w ciągu 25 minut do roztworu azotanów wlewano powoli roztwór węglanu. Podczas wlewania stosowano energiczne mieszanie i mieszaninę utrzymywano w temperaturze 30°C ± 2°C. Następnie zawiesinę przelano na lejek Büchnera, odsączono i odessano osad, który dalej przemywano, suszono, prażono i tabletkowano w sposób opisany w przykładzie I, ale z tą różnicą, że osad przemywano w temperaturze 30°C, a następnie suszono w temperaturze 30°C w ciągu 65 godzin. Otrzymano katalizator (w postaci tlenkowej), oznaczając go: katalizator I.

Wyżej opisane postępowanie powtarzano dwukrotnie, ale z następującymi odchyleniami.

1. Zawiesinę utrzymywano w stanie wrzenia z nadmiarem roztworu węglanu, otrzymując katalizator, który (w postaci tlenkowej) oznaczono: katalizator II.

2. Osad prekursora katalizatora suszono w temperaturze 100°C w ciągu 40 godzin, otrzymując katalizator (w postaci tlenkowej) oznaczony jako katalizator III.

Każdy z wytworzonych katalizatorów redukowano w wodorze otrzymując katalizatory aktywowane, które następnie stosowano oddzielnie w próbach zgazowywania z parą wodną w następujących warunkach:

przerabiany surowiec	— nafta
stosunek pary wodnej do surowca	— 2 : 1
ciśnienie	— 31,5x101325 Pa
temperatura przy wlocie	— 450°C
temperatura u wylotu	— 520°C.

Przebieg procesu zgazowywania przedstawiono na fig. 1 rysunku, na której podano wykres zależności ilości zużytego katalizatora od ilości przerebowanego surowca, przy stosowaniu każdego z wyżej opisanych katalizatorów. Z wykresu tego wynika, że katalizator I daje najlepsze wyniki.

Przykład III. W przykładzie tym zilustrowano działanie katalizatorów według wynalazku w porównaniu ze znanymi katalizatorami przy zgazowywaniu lekkiego i ciężkiego oleju gazowego. Katalizatory.

Katalizator według wynalazku, oznaczony jako katalizator IV, przygotowano w następujący sposób. W 80 litrach wody rozpuszczono 31,8 kg wodzianu azotanu niklu, 14,2 kg wodzianu azotanu glinu i 1,69 kg wodzianu azotanu chromu (III). Oddzielnie rozpuszczono 24,4 kg bezwodnego węglanu sodowego w 64 litrach wody. Roztwór azotanów ogrzano do temperatury 60°C, a roztwór węglanu do temperatury 55°C i w ciągu 55 minut, utrzymując temperaturę 59–61°C, wlewano roztwór węglanu do roztworu azotanów. Wytrącony osad odsączono na obrotowym filtrze próżniowym i przemyto na filtrze zraszając gorącą wodą, po czym ponownie zmieszano z czystą wodą do objętości 180 litrów i ogrzano do temperatury 60°C, a następnie powtórnie odsączono i przemywano, stosując łącznie 6 zabiegów filtrowania.

Po ostatecznym odsączeniu katalizator wysuszono w temperaturze 125°C i wyprażono w temperaturze 450°C, po czym zmielono, zmieszano z 2% wagowymi grafitu i tabletkowano, wytwarzając wałeczki o średnicy i wysokości 3 mm. Katalizator zawierał w stosunku wagowym: nikiel 58,1%, tlenek glinu 17,5%, chrom 1,9%, sól 0,01%.

Próby zgazowywania.

Katalizator IV porównywano ze znanymi katalizatorami zawierającym wspólnie strącony nikiel i tlenek glinu, oznaczonymi symbolem X. Zgazowywano olej gazowy i na fig. 2 rysunku podano wykres zależności ilości zużytego katalizatora od ilości zgazowanego surowca. Warunki dla każdej z prób podano w tablicy 4. Jako lekkiego oleju gazowego (w skrócie log) stosowano olej o temperaturze wrzenia 184–341°C, produkcji f-my Conoco Gas Oil, a jako ciężkiego oleju gazowego (w skrócie cog) stosowano olej o temperaturze wrzenia 184–362°C produkcji firmy Shell Moerdijk.

Tablica 4

Próba	A	B	C
Zgazowywany surowiec	log	cog	log
Katalizator	IV	IV	X
Ciśnienie Pa	45,5x x101325	45,5x x101325	45,5x x101325
Temperatura początkowa (°C)	555	555 ¹⁾	555 ²⁾
Temperatura najwyższa (°C)	580	580	610
Stosunek para/surowiec	2,2	2,2	2,2–3,2

1) W toku prowadzenia próby podwyższono temperaturę wstępnie ogrzewanego surowca do 565°C i 575°C.

2) Zmieniając stosunek ilości pary do surowca na 3 : 1 podwyższono temperaturę wstępnie ogrzanego surowca do 560°C.

Zastrzeżenia patentowe

1. Katalizator procesu reformowania węglowodórów parą wodną, składający się z wyprażonych i zredukowanych zasadowych węglanów niklu, chromu i glinu, **znamienny tym**, że zasadowe węglany niklu, glinu i chromu stanowią nie stechiometryczną substancję, w której stosunek poszczególnych składników wyraża się wzorem $Ni_a Al_b Cr(III)_c CO_3(OH)_{16} \cdot xH_2O$, w którym a ozna-

cza liczbę 4—6,4, stosunek b : c wynosi od 3 : 1 do 19 : 1, suma $2a+3b+3c=18$, a x oznacza liczbę 3,5—5,5, przy czym w postaci wyprażonej, ale nie zredukowanej co najmniej 55% objętościowych porów katalizatora o promieniu $12-12 \times 10^{-10}$ m stanowią pory o promieniu $12-30 \times 10^{-10}$ m oraz ewentualnie inne dodatki.

2. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera substancję o wzorze $Ni_a Al_b Cr(III)_c \cdot CO_3(OH)_{16}xH_2O$, w którym stosunek b : c wynosi około 9 : 1.

3. Katalizator według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatki zawiera sól i/albo potas w ilościach nie większych odpowiednio niż 0,01% i 0,4% w stosunku wagowym.

4. Sposób wytwarzania katalizatora procesu reformowania węglowodorów parą wodną, polegają-

cy na wspólnym strącaniu zasadowego węglanu z roztworu wodnego soli niklu, chromu i glinu i następnym suszeniu, wyprażaniu i redukowaniu otrzymanego produktu, **znamienny tym**, że rozpuszczalny w wodzie węglan alkaliczny wprowadza się do roztworu wodnego zawierającego sole niklu, glinu i chromu w stosunku 4—6,4 gramomoli soli niklu i 3—14 gramomoli soli glinu na 1 gramomol soli chromu, wytrącając nie stechiometryczną substancję odpowiadającą wzorowi $Ni_a Al_b Cr(III)_c \cdot CO_3(OH)_{16}xH_2O$, w którym a oznacza liczbę 4—6,4, stosunek b : c wynosi od 3 : 1 do 19 : 1, suma $2a+3b+3c=18$, a x oznacza liczbę 3,5—5,5, przy czym strącanie prowadzi się w temperaturze nie wyższej niż 60°C, a suszenie prowadzi się zasadniczo w tej samej temperaturze, co wytrącanie.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że strącanie prowadzi się w stałej temperaturze.

