

27



252962

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR PARA LA PRODUCCIÓN DE FORMALDEHIDO A BASE DE METANOL", a favor de la firma italiana MONTECATINI, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, residente en MILAN (Italia), via F. Turati nº 18.

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la preparación de un catalizador a base de molibdeno para oxidar metanol y convertirlo en formaldehido.

5. El empleo del óxido de molibdeno como catalizador para oxidar el metanol y convertirlo en formaldehido se conoce desde hace mucho tiempo. Sin embargo, los catalizadores conocidos a base de molibdeno no son convenientes, porque se desmenuzan y causan una formación excesiva de polvo, con todas las consecuencias peligrosas que del hecho se derivan.

10. La friabilidad de estos catalizadores exige también



252800

- que se les prepare en el lugar de empleo, para evitar el transporte. A fin de obviar estos inconvenientes, recientemente se ha recurrido a un sistema que prepara un pre-catalizador no activo, dotado de mayor resistencia mecánica y que puede ser transportado; el pre-catalizador se activa en el convertidor de metanol.
5. La ventaja de esta mejora, sin embargo, tiende a quedar limitada porque durante la activación el precatalizador suele perder una parte de su resistencia mecánica inicial.
10. Además, durante el funcionamiento del convertidor de metanol, el fenómeno de desmenuzamiento, derivado de la resistencia mecánica disminuída, aumenta la caída de presión hasta tal punto que hay que retirar el catalizador del reactor al cabo de un período de trabajo que a veces no pasa de 60 días.
15. Así, pues, la mayoría de los catalizadores conocidos hasta ahora presentan en la práctica uno o más de los siguientes inconvenientes: baja resistencia mecánica, tendencia al desmenuzamiento, grandes caídas de presión en los gases reactivos y duración escasa.
20. Se ha descubierto ahora que puede prepararse un catalizador mejorado a base de óxido de molibdeno. Algunos de estos catalizadores están provistos de una actividad particularmente elevada, eficiencia catalítica y selectividad y muy buenas características mecánicas; su empleo en la oxidación catalítica del metanol no implica los inconvenientes que se han mencionado antes y, sobre todo, pueden conservar sus características por un plazo que en algunos casos llega a pasar de un año.
25. Otra ventaja del invento que aquí se expone es que proporciona un procedimiento para la preparación de un catalizador de gran rendimiento en relación con el molibdeno empleado.
- 30.

252962

270



El catalizador a que se refiere este invento está constituido a base de óxido de molibdeno y óxido de hierro; no se trata de un pre-catalizador y, por lo tanto, no requiere ninguna activación en el reactor.

5. El catalizador a que se refiere este invento es, por consiguiente, un catalizador activo no sostenido para la oxidación catalítica del metanol a fin de convertir éste en formaldehído; consta de 78-81% de MoO_3 y 18-19% de Fe_2O_3 , con una proporción en peso Mo/Fe de 3,9-4,3 y tiene alto grado de cristalinidad.

10. Antes de su empleo, este catalizador presenta alto grado de cristalinidad al examen con los rayos X, mientras que los catalizadores conocidos de antes presentan una estructura amorfa o todo lo más una estructura en el límite entre la estructura cristalina y la estructura amorfa.

15. El procedimiento que se expone en este invento sirve para preparar un catalizador activo no sostenido, de molibdeno y hierro, para la oxidación catalítica del metanol y conversión de éste en formaldehído, y en él se precipita un molibdato de hierro desde una mezcla de soluciones acuosas de un molibdato soluble y una sal de hierro soluble, se lava el precipitado para eliminar las sales solubles, se filtra y se seca para reducir el contenido de agua a 40-50%, se tritura la torta de filtrado resultante y se la somete a un tratamiento mecánico, para formar luego gránulos, que se someten a un ulterior secado gradual y por último se activan por medio de un tratamiento térmico progresivo.

20. Las consideraciones que siguen demuestran que las varias partes del procedimiento son interdependientes y poseen efectos complementarios: la precipitación separada de los dos
- 25.
- 30.



2628

270

- hidróxidos y su mezcla mecánica subsiguiente dan lugar a catalizadores que no son selectivos y por consiguiente no son aptos para la producción de formaldehído; el lavado insuficiente de la mezcla de óxidos precipitados deja en el catalizador algunos componentes extraños que perjudican su actividad y selectividad e incluso su resistencia mecánica si los hidróxidos quedan descompuestos por el tratamiento térmico; un contenido de agua demasiado elevado; mayor del 50%, en la torta impide aplicar a ésta un buen tratamiento mecánico; en ausencia del tratamiento mecánico la conformación o moldeo del catalizador no se efectúa convenientemente y durante el resto del procedimiento el catalizador se desmenuza o, por lo menos, permanece friable; no puede activarse convenientemente el catalizador si no se le ha sometido antes a un secado lento, pues un rápido aumento de temperatura resquebraja y desmenuza dicho catalizador.
- 5.
- 10.
- 15.
- La precipitación de molibdatos de hierro puede efectuarse mezclando la solución de molibdato con una solución de un óxido de hierro. Puede emplearse, por ejemplo, heptamolibdato amónico y solución de cloruro férrico.
- 20.
- La precipitación se lleva a cabo de preferencia a temperaturas de 50-60°C, con agitación enérgica. De preferencia se emplea solución caliente de molibdato, mientras que la solución de sal de hierro se emplea a temperatura ambiente para evitar su hidrólisis.
- 25.
- Para obtener un catalizador dotado de la composición deseada con gran rendimiento respecto al molibdeno empleado, la proporción Mo/Fe en peso empleada en los reactivos está de preferencia entre 4,5 y 4,7.
- 30.
- Si se emplean soluciones de molibdato amónico y cloruro férrico, no es necesario por lo general corregir su pH.

252962



5. Si de hecho se acidifica previamente la solución de molibdato amónico para ajustar su pH a proximidad del de la solución de cloruro férrico, la precipitación no se perjudica por lo general, pero un lavado cuidadoso del catalizador así obtenido implica una mayor pérdida de molibdeno y una alteración en la composición del precipitado, resultando en una disminución del rendimiento del catalizador en relación con el molibdeno y de la actividad de dicho catalizador.

10. La concentración de las soluciones de molibdato amónico y cloruro férrico se mantiene de preferencia a un 5%; la solución demasiado diluída tiende a dar un rendimiento inferior del catalizador; la solución demasiado concentrada tiende a producir precipitados que no son homogéneos o que están contaminados por productos indeseables.

15. El catalizador presenta generalmente poca sensibilidad a las impurezas, por lo menos dentro de ciertos límites. En efecto, se ha comprobado experimentalmente que el Al o el Mg tienen poca o ninguna influencia hasta cuando su contenido asciende a 0,03%; lo mismo puede decirse del Cr y el Si en cantidades de 0,1% y del Ca en cantidades de 0,3%.

20. El lavado del precipitado se efectúa de manera que se elimine la mayor parte de las sales solubles obtenidas en la reacción entre el molibdato y la sal férrica. Cuando se emplea cloruro férrico, es preferible lavar la torta hasta que su contenido de cloro sea inferior a 0,13 g por 100 g de molibdeno.

25. El secado preliminar debe reducir el contenido total de agua del precipitado a 40-50% a fin de que sea eficaz el tratamiento mecánico que sigue. La escala preferible de contenido de agua es de 45 a 47%. El tratamiento mecánico puede llevarse a cabo pasando varias veces por un molino de rodillos o

30.

252962



una calandria la torta triturada, hasta que se transforme en láminas.

5. El tratamiento mecánico aumenta probablemente la cohesión entre las partículas solidas de la torta e imparte al catalizador mayor resistencia mecánica, que evidentemente aumenta todavía por las operaciones subsiguientes de secado y activación.

10. Este efecto puede atribuirse a la estructura particular de los molibdatos, que cabe considerar como productos poliméricos compuestos de moléculas extendidas, las cuales son, por consiguiente, orientables parcialmente por medio de tratamiento mecánico como es, por ejemplo, el laminado.

15. El moldeo del catalizador puede llevarse a cabo pasándolo por un molino de rodillos o laminador con rodillos perforados o extruyéndolo en una extrusora, estando tanto el laminador como la extrusora provistos de un dispositivo cortador.

20. De preferencia se preparan gránulos equidimensionales, por ejemplo cilindros pequeños con altura igual a su diámetro. El empleo de gránulos equidimensionales cuyo tamaño se ha estabilizado previamente por medio del tratamiento mecánico antes mencionado y por el consecutivo tratamiento térmico, ofrece la ventaja de que permite una distribución regular de los gases de reacción en la masa catalítica, punto que es extremadamente importante para obtener alto rendimiento de formaldehído. Además, permite reducir las caídas de presión y el consiguiente aumento del tiempo de reacción. La escasa caída de presión permite emplear gránulos de dimensiones reducidas, los cuales posibilitan el llenado homogéneo hasta cuando se emplean para la construcción del reactor
- 25.
- 30.



tubos de pequeño diámetro.

En este caso la alta cifra de relación entre la superficie de los tubos y el volumen del catalizador permite un control término eficaz de la reacción, obteniéndose así

5. ventajas en la potencialidad de los reactores y en el rendimiento de la reacción. Muy buenos resultados se logran con cilindros catalizadores equidimensionales cuando éstos tienen diámetro y altura de 3,5 mm y los tubos del reactor poseen un diámetro interno de 15 mm. El secado final se efectúa con aire empleando cualquier secador convencional, con tal de que se atiendan las condiciones particulares de paulatinidad. En una primera fase es preferible mantener el catalizador a la temperatura ambiente durante el tiempo necesario para obtener un secado de superficie que origina la formación de una película, evitándose así la adhesión recíproca de los gránulos.
- 10.
- 15.

El catalizador puede secarse luego casi completamente aumentando paulatinamente la temperatura hasta 120°C.

20. La activación se lleva a cabo de preferencia aumentando progresivamente la temperatura de 100 a 400-450°C dentro de un período de tiempo no inferior a 4 horas y manteniendo luego el catalizador a la temperatura final por otras 4 horas cuando menos. Las temperaturas de tostación final inferiores a 400°C o superiores a 450°C pueden disminuir notablemente la actividad del catalizador.
- 25.

30. Este procedimiento puede ofrecer ventajas destacadas y considerables sobre otros métodos en los cuales la activación del catalizador se efectúa después de haber introducido éste en el reactor de catalización antes de iniciar la reacción o mientras es iniciada ésta.



2529

Por el procedimiento a que se refiere el invento que aquí se expone, el catalizador adquiere mayor resistencia y dureza durante el secado y la activación, a causa de una contracción gradual de los gránulos, y por consiguiente se le puede envasar y distribuir sin ningún peligro de alteración o de desmenuzamiento que dé por resultado la formación de polvo.

5.

Los ejemplos que se dan a continuación sirven para ilustrar el invento.

10.

E J E M P L O 1

Se colocan en una tina de madera provista de agitador 400 litros de agua y 20 kg de heptamolibdato amónico que contiene 54% de Mo. La solución resultante de pH 4,5 a 5,0, se calienta hasta 60°C.

15.

En otro recipiente resistente al cloruro férrico, por ejemplo hecho de loza o de hierro forrado con ebonita, se disuelven 11 kg de cloruro férrico hexahidratado en 220 litros de agua.

20.

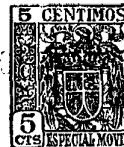
La solución resultante tiene un pH de 1,0 a 1,5. Ambas soluciones presentan la misma concentración, es decir, un 5% aproximadamente. La solución de cloruro férrico se vierte en la solución de molibdato amónico mientras se agita vigorosamente.

25.

Luego se deja que el precipitado se deposite y se separa el líquido por sifonación. Se lava el precipitado cuatro veces con 1200 litros de agua divididos en 4 fracciones iguales y se eliminan cada vez, por decantación, 320 litros de agua de lavado.

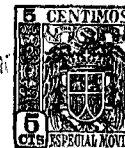
30.

El precipitado espesado se filtra en vacío de 200 mm Hg.



204902

- La torta, que contiene de 60 a 65% en peso de agua, se seca para reducir el contenido de agua a 45-47%. Luego se la tritura y transforma en láminas por pasajes sucesivos en un laminador de rodillos para granito, cuyos rodillos giran a la velocidad de 28 y 45 rev. por min., respectivamente.
5. Empleando un laminador provisto de rodillos perforados se obtienen de la hoja laminada pequeños cilindros regulares con diámetro y altura de 4,2 mm.
- Luego se seca el catalizador en una corriente de aire durante 6 horas a la temperatura ambiente (15-30°C), durante 12 horas a 40°C, durante 6 horas a 60°C y por último durante 6 horas a 120°C.
10. La activación se lleva a cabo en un horno de mufla con capas de catalizador de 5 a 6 cm de altura y se va aumentando la temperatura gradualmente.
15. La activación tiene una duración total de 10 horas; el catalizador se mantiene a 150°C durante 2 horas y luego durante 1 hora a cada una de las siguientes temperaturas: 200°, 250° y 300°C, y por último durante 5 horas a 420°C.
20. Durante cada una de estas etapas de activación el catalizador pierde progresivamente el 5%, 5,5%, 5,8%, 6,2% y 6,5% de su peso inicial.
- Se obtienen de ese modo 16,2 kg de catalizador acabado, correspondiendo 1,5 kg de catalizador por kg de molibdeno inicial.
25. Al final de las mencionadas operaciones el catalizador ha tomado la forma de cilindros con un diámetro de 3,5 mm y una altura de 3,5 mm y está listo para el uso.
- La carga media de rotura es de 7,4 kg por gránulo cilíndrico; de 100 gránulos, 50 tienen una carga de rotura a
- 30.



252982

la compresión superior a 7 kg y 86 superior a 5 kg.

El catalizador puede tolerar el transporte por largas distancias y no se altera incluso después de almacenaje durante años.

5. Un ejemplo de las condiciones de empleo del catalizador preparado según el procedimiento antes mencionado es el siguiente : Se cargan 571 kg de catalizador en los tubos de un haz de tubos que forma el reactor. Tales tubos tienen un diámetro interno de 15 cm y se hace circular por fuera de ellos un fluido termostático convencional.
10. Cada tubo se llena hasta una altura de 485 mm. El catalizador ocupa así un volumen total de 635 litros. Se introduce en el reactor una mezcla gaseosa aire/metanol que contiene 6,5% en volumen de metanol, a una velocidad espacial de 8,9 Nm³/h por litro de catalizador.
15. La temperatura del gas que entra en el lecho catalítico es de unos 270°C, mientras que la temperatura media a la salida es de 330°C.
20. Durante un período de 318 días se emplearon 4020 toneladas de metanol al 100% y se produjeron 9483 toneladas métricas del formaldehído al 36% (en peso), con un rendimiento medio de 90,6%. La productividad media del catalizador fué por consiguiente de 18,8 kg de formaldehído al 100% por kg de catalizador y por día, correspondiendo a 16,9 kg/litro por día. Estos rendimientos son los rendimientos de absorción del formaldehído producido disolviendo agua.
25. Los rendimientos de reacción son por consiguiente mayores, ya que existe una pérdida de formaldehído contenido en los gases de escape de la instalación.
30. Durante el mismo período de observación, la caída me



252962

dia de presión por causa del catalizador fué de 62 mm Hg, pasando gradualmente de los 37 mm iniciales a 87 mm al cabo de 318 días.

5. Un análisis típico del formaldehído producido por la instalación en el período antes mencionado es el siguiente:

formaldehído	36,1% en peso
metanol	0,7% en peso
ácido fórmico	0,006 en peso.

EJEMPLO 2

10. Una segunda partida de catalizador preparado según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 fue cargada en una segunda instalación comercial que poseía casi doble potencia que la instalación descrita en el ejemplo 1.

15. Se emplearon 1312 kg de catalizador. El reactor se componía de una serie de tubos dotados de un diámetro interno de 15 mm, como los del ejemplo 1, los cuales se llenaron hasta la altura de 705 mm. El catalizador ocupó un volumen total de 1405 litros. Se mantuvo una velocidad espacial de $8,2 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de mezcla aire/metanol por litro de catalizador.

20. La mezcla contenía 6,5% de metanol en volumen.

La temperatura del gas que entraba en el lecho catalítico era de unos 270°C , mientras la temperatura media a la salida era de 320°C .

25. Durante un período de 359 días se emplearon 9174 toneladas métricas de metanol al 100% y se produjeron 21.574 toneladas métricas de formaldehído al 36% (en peso), con un rendimiento medio de 90,3%. La productividad media del catalizador fue por consiguiente de 16,5 kg de formaldehído al 100% por kg de catalizador y por día, correspondiendo a 15,4 kg/l por día.

30.



Por los motivos indicados en el ejemplo 1, los rendimientos fueron en realidad mayores que los que aquí se mencionan.

5. Durante el mismo período de observación, la caída media de presión a causa del catalizador fue de 133 mm de Hg, pasando de los 90 mm iniciales a 176 mm al cabo de los 359 días.

10. Un análisis típico del formaldehído producido en esta segunda instalación durante el período de observación de 359 días es el siguiente:

formaldehído	36,4% en peso
metanol	0,5% en peso
ácido fórmico	0,005% en peso.

E J E M P L O 3

15. Una tercera partida de 732 kg de catalizador, preparado según el procedimiento descrito en el ejemplo 1, fue cargada en la instalación del ejemplo 1.

20. Los tubos del reactor se cargaron hasta una altura de 610 mm. El catalizador ocupó un volumen total de 796 litros. Se mantuvo una velocidad espacial de $6,9 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de mezcla metanol/aire por litro de catalizador. La mezcla contenía 6,5% de metanol en volumen. Las temperaturas del gas a la entrada y a la salida del lecho catalítico fueron prácticamente las mismas que en el ejemplo 1.

25. Durante un período de 447 días se alimentaron 5481 toneladas métricas de metanol al 100% y se produjeron 12.971 toneladas métricas de formaldehído al 36% (en peso), con un rendimiento medio de 91,0%. La productividad media del catalizador fue por consiguiente de 14,3 kg de formaldehído al 30. 100% por Kg de catalizador y por día, correspondiendo a 13,1



kg/litro por día. Los rendimientos de la reacción, como de costumbre fueron en realidad mayores que los que aquí se indican.

5. Durante el mismo período de observación la caída media de presión a causa del catalizador fue de 87 mm de Hg, pasando gradualmente de los 38 mm iniciales a 156 mm al cabo de 447 días.

Un análisis típico del formaldehído producido en este período es el siguiente :

10.	formaldehído	36,2% en peso
	metanol	0,2% en peso
	ácido fórmico	0,006% en peso.

15. A las temperaturas mencionadas en los ejemplos anteriores, el rendimiento de formaldehído permanece prácticamente inalterable si se varía la velocidad espacial de 6 a 13 Nm³/h de mezcla gaseosa por litro de catalizador y se mantiene la concentración en volumen de metanol por debajo de 8%.

20. De los ejemplos que han precedido se desprende evidentemente que los catalizadores obtenidos por el procedimiento a que se refiere el invento que aquí se expone ofrecen una o más ventajas de las diversas que se resumen a continuación : el catalizador está listo para empleo en cualquier momento, sin requerir ningún ulterior tratamiento en el reactor para la oxidación de metanol; no se desmenuza, sino que presenta
25. considerable consistencia mecánica; la carga media de rotura a la compresión es de 7,4 kg por gránulo cilíndrico de 3,5 mm de diámetro y de altura; por consiguiente, puede ser transportado.

30. El catalizador presenta una estructura granular y regular y uniforme, que tiene por resultado una escasa caída



252962

de presión y la permeabilidad homogénea de los gases a través de la capa o lecho catalítico; el tamaño pequeño da facilidad para llenar los tubos del reactor y permite limitar el diámetro interno de esos tubos, a 15 mm por ejemplo, con ventajas considerables en la eliminación del calor reaccional y en el aumento del rendimiento.

Las caídas de presión durante toda la vida del catalizador se mantienen por debajo de las de muchos otros catalizadores, a igualdad de las restantes condiciones de trabajo (velocidad lineal de los gases, temperaturas, presiones, etc.).

Otra ventaja es el alto rendimiento de la preparación, en virtud del cual se obtiene 1,5 kg de catalizador a base de 1 kg de molibdeno, mientras que por los sistemas anteriores solamente se obtienen de 1 kg de molibdeno 0,84 kg de pre-catalizador o 0,73 kg de catalizador acabado.

A las excelentes propiedades físicas corresponden excelentes propiedades catalíticas (actividad, selectividad, productividad y duración). La gran actividad permite obtener rendimientos medios de 90-91% para largos períodos de trabajo, proporcionando en un solo pasaje de metanol sobre el catalizador un formaldehído que contiene a lo sumo 1% de metanol en peso; la selectividad permite reducir al mínimo los productos secundarios de reacción presentes en el formaldehído obtenido; estos productos secundarios están limitados prácticamente a ácido fórmico solamente, por lo general en concentraciones inferiores a 0,01% en peso; la productividad del catalizador preparado según el invento que aquí se expone es mucho mayor que la de muchos otros catalizadores; debe advertirse que las productividades mencionadas en nuestros

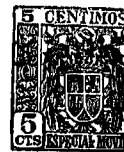
252962



ejemplos no son las más elevadas que pueden obtenerse. En efecto, pueden aumentar en proporción directa a la velocidad espacial y a la concentración del metanol.

5. Por último, el catalizador a que se refiere este invento puede tener una duración superior a 1 año, con todo y conservar todavía sus excelentes propiedades catalíticas y mecánicas casi por completo. Como consecuencia de esta gran duración y de la alta productividad del catalizador, su capacidad productiva suele ser muy elevada; más de 17.000 toneladas de formaldehído al 36% (en peso) pueden obtenerse con 1 tonelada de catalizador.

10. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



✓

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad italiana No 16 003, del 28 octubre 1.958 :

5. 1. Procedimiento para la preparación de un catalizador para la producción de formaldehído a base de metanol activo no soportado, de hierro y molibdeno, para la oxidación catalítica de metanol convirtiéndolo en formaldehído, c a - r a c t e r i z a d o por el hecho de precipitar un molibdato de hierro desde una mezcla de soluciones acuosas de un molibdato soluble y una sal de hierro soluble, se lava el precipitado para eliminar las sales solubles, se filtra y se seca para reducir el contenido de agua a 40-50%, se tritura la torta de filtración resultante y se la somete a un tratamiento mecánico, se la moldea luego en gránulos que se someten a un ulterior secado gradual y por último se activa por medio de un tratamiento térmico progresivo.
10. 2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, en el cual el molibdato soluble es molibdato de amonio y la sal de hierro es cloruro férrico.
15. 3. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el cual la relación de peso Mo/Fe en la mezcla de soluciones acuosas se halla entre 4,5 y 4,7.
20. 4. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 2 y 3, en el cual ambas soluciones acu
- 25.

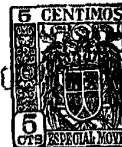


2962

sas tienen una concentración del 5% aproximadamente.

5. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el lavado del precipitado se efectúa hasta que el contenido de cloro de la torta de filtración queda reducido a menos de 0,13 g de Cl por gramo de molibdeno.
10. 6. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la torta de filtración se seca hasta que su contenido queda reducido al 45-47%.
15. 7. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el tratamiento mecánico se efectúa laminando la torta de filtración entre rodillos que giran a diferente velocidad.
20. 8. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual los gránulos son gránulos equidimensionales.
25. 9. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual los gránulos moldeados se secan primeramente a temperatura ambiente y luego a temperatura gradualmente creciente hasta 120°C.
30. 10. Procedimiento en conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la activación final por medio de un tratamiento térmico progresivo de activación se efectúa elevando la temperatura de 100°C a una temperatura dentro de la escala de 400°C a 450°C durante un período no menor de 4 horas, manteniéndose la temperatura final durante otras 4 horas por lo menos.
30. 11. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, en el que el catalizador activo, no soportado, para la

252962



oxidación catalítica de metanol convirtiéndolo en formaldehido, consta de 78-81% de MoO_3 y 18-19% de Fe_2O_3 , con una relación de peso Mo/Fe de 3,9 a 4,3, y posee alto grado de cristalinidad.

5. 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el catalizador presenta forma de pequeños cilindros equidimensionales de 3,5 mm de altura y diámetro, presenta una carga media de rotura a la compresión, a lo largo de su eje, mayor de 5 kg por cilindro.
10. 13. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, en el que la acción del catalizador para producir formaldehido a base de metanol, tiene lugar haciendo pasar una mezcla gaseosa de aire/metanol, en condiciones de trabajo convencionales, por un reactor que contiene el catalizador mencionado.
15. 14. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 13, en el cual la solución de formaldehido que de ese modo se produce, contiene a lo sumo 1% de metanol y 0,01% de ácido fórmico.
20. 15. Procedimiento para la preparación de un catalizador para la producción de formaldehido a base de metanol. Según se describe y reivindica en la presente memoria, que consta de dieciocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

25. Madrid a 27 de octubre de 1.959.

p. a.

JOSÉ BERNABÉ

tr: sb
G/.ag.