



304265

## MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

## PATENTE DE INVENCION

formulada el 22 de septiembre de 1964, con el nº 304.265  
en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de SKÅNSKA ATTIKFABRIKEN AB., entidad sueca, es-  
tablecida en Perstorp, Suecia, por:

"UN DISPOSITIVO PARA LA FABRICACION DE  
FORMALDEHIDO POR OXIDACION DE METANOL"

---

La presente invención se refiere a un dispositi-  
tivo para producir formaldehido por oxidación de metanol  
mediante un aparato que incluye un número de tubos en los  
que se ha colocado un catalizador. Los gases que han de  
5 reaccionar uno con otro circulan a través de este catali-  
zador. En relación con estos reactores es sabido hacer  
pasar los tubos a través de un medio transmisor del ca-  
lor para un mejor control de la temperatura de reacción



y de sus variaciones durante el paso de los gases por los tubos. Los medios de transmisión de calor adecuados, comprenden aceites o mezclas de sales termostáticos.

5                   En los dispositivos conocidos en esta técnica hasta ahora, ha sido habitual aplicar una cantidad relativamente grande de masa de catalizador a los tubos para permitir un control de la reacción de una manera apropiada y para obtener un producto final lo más puro posible. Cuando el procedimiento se refiere a la oxidación de metanol a formaldehído, se puede utilizar un catalizador de plata o un catalizador a base de óxidos metálicos, por ejemplo óxido de molibdeno-óxido de hierro. En lo que sigue se supone que se trata de esta reacción de oxidación y que se utiliza un catalizador de composiciones de óxidos metálicos, por ejemplo, de óxido de molibdeno-óxido de hierro.

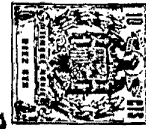
15                   Mediante medidas se ha demostrado que solamente es activa como catalizador real una corta sección de la masa de catalizador existente en los tubos. En esta sección la temperatura de la mezcla de gas en circulación asciende cuando tiene lugar la oxidación. Antes de esta sección activa, la masa de catalizador sirve únicamente como intercambiador de calor entre el medio transmisor de calor que rodea a los tubos y a la mezcla de gas. La masa de catalizador situada debajo de dicha sección activa actúa de la misma manera que un intercambiador de calor entre el medio de transmisión de calor y la mezcla de gas de reacción de los tubos. Se ha demostrado, especialmente, que es conveniente proporcionar a



los gases de reacción después de la oxidación de la misma temperatura que al medio de transmisión de calor que rodea los tubos, en la medida que ello sea posible. Este medio de transmisión de calor sirve por consiguiente para dos funciones, a saber, para calentar parcialmente la mezcla de gas antes de que comience la oxidación catalítica y para enfriar parcialmente la mezcla de gas de reacción después de la oxidación.

Se ha demostrado, además, que la parte activa del catalizador presente en el tubo es perjudicada sucesivamente en lo que se refiere a su actividad catalítica, a causa de la erosión y de otras circunstancias, -- siendo ésta la causa de que dicha sección activa sea desplazada hacia abajo en el tubo. En un trabajo prolongado la parte activa del catalizador estará constituida, por lo tanto, por la parte más baja de la masa catalítica. Esto conduce al hecho de que no queda ninguna masa de catalizador para enfriar la mezcla de gas de reacción después de la reacción de oxidación y, en cambio, la mezcla de reacción sale fuera de los tubos en un estado muy caliente lo que constituye una gran desventaja a causa del riesgo de que se produzcan una pluralidad de contaminaciones indeseables.

Durante un trabajo prolongado se puede observar un cierto cambio de la masa catalítica pudiéndose ver cómo aumenta sucesivamente la caída de presión en los tubos y, como consecuencia de ello, se produce una capacidad menor si no se aumenta sucesivamente la presión de la mezcla de gas que entra en los tubos de manera correspondiente a la caída de presión. Este aumento



de la presión del gas es sin embargo difícil y caro de efectuar, aunque generalmente resulta necesario, debido a que en caso contrario la velocidad del gas a través de la masa de catalizador (velocidad espacial) será tan  
5 escasa que se producirán reacciones secundarias indeseadas en un grado esencial.

Una mira general de la presente invención es mejorar un dispositivo catalítico del tipo arriba mencionado para la eliminación de las desventajas censuradas.  
10

De acuerdo con la presente invención, un dispositivo para realizar reacciones químicas por medio de una masa catalítica colocada en tubos se caracteriza por que los tubos contienen además de la masa catalítica dicha  
15 propiamente cuerpos químicamente inactivos que están destinados a efectuar el calentamiento y/o el enfriamiento deseado de los gases que pasan a través de los tubos.

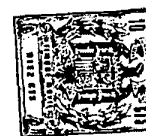
Estos cuerpos consisten preferiblemente en bolas o anillos cerámicos, perlas de vidrio, lana de vidrio  
20 o un material inerte similar. Este material puede ser aplicado separadamente por encima y/o por debajo de la masa catalítica real de los tubos. En este caso, se lleva a cabo por dicho material una transmisión de calor mejorada entre el medio que rodea los tubos y la mezcla de  
25 gas que circula por los tubos. Sin embargo, la actividad deseada puede ser alcanzada algunas veces mezclando con la masa catalítica cuerpos inertes de clase adecuada.

Para explicar la invención con mayor detalle, se supone que dos secciones de material inerte han sido  
30 colocadas en cada uno de los tubos, una sección antes y



otra sección después de esta sección, en la cual se ha introducido la masa catalítica propiamente dicha. De acuerdo con la invención, las secciones de material inerte serán adaptadas ahora teniendo en cuenta sus longitudes y composiciones, de tal modo que la mezcla de gas que se introduce en los tubos durante el paso a través de la sección superior de material inerte sea calentada hasta una temperatura que es adecuada para la entrada en la sección de catalizador subyacente. De la misma manera, la sección inferior de material inerte estará adaptada, teniendo en cuenta su longitud y composición, para efectuar un enfriamiento suficiente de los gases de reacción.

Quando está trabajando un dispositivo de acuerdo con la presente invención, el catalizador será mucho más eficazmente utilizado que con los dispositivos anteriormente conocidos y, al mismo tiempo, se obtienen otras ciertas ventajas esenciales. A causa del hecho de que la temperatura ya en la entrada de la sección del catalizador ha recibido ya el valor deseado, la reacción catalítica se inicia inmediatamente, lo que significa que incluso la parte más alta de la masa catalítica se convierte en catalíticamente activa. Cuando el dispositivo se mantiene trabajando, la masa catalítica se consumirá por razones mencionadas arriba, por lo que la zona en la que están ocurriendo las reacciones catalíticas será desplazada hacia abajo en el tubo de tal manera que finalmente alcanza ésta la parte inferior de la sección catalítica. Durante todo este tiempo, incluso en la etapa últimamente mencionada, la sección de material inerte dispuesta



por debajo de la sección de catalizador llevará a cabo el enfriamiento necesario de los gases de reacción para que éstos no den lugar a reacciones indeseadas después de la salida de los tubos. Es evidente que toda la masa catalítica es utilizada eficazmente por el dispositivo de acuerdo con la presente invención, puesto que ninguna parte de la misma tiene que servir solamente para finalidades de transmisión de calor. Otra ventaja de la invención es que dichas secciones con material inerte no experimentan ninguna erosión ni ninguna otra destrucción que pueda conducir a una mayor caída de presión en los tubos. Las secciones con material inerte pueden en sí ser hechas más permeables para la mezcla gaseosa que la masa de catalizador propiamente dicha, sin producir un efecto de disminución en lo que se refiere al intercambio de calor. De acuerdo con la invención, se obtendrá parcialmente, una menor caída de presión inicial en los tubos y, parcialmente, un menor aumento de caída de presión. En relación con esto se puede mencionar la acción conjunta de que la velocidad del gas a través de los tubos puede ser mantenida con más facilidad en un valor suficiente mediante el dispositivo de acuerdo con la invención que mediante los dispositivos anteriormente conocidos, a causa de dichos valores menores de la caída de presión y respectivamente de dichos valores menores del aumento de la caída de presión.

La invención se describirá con mayor detalle en lo que sigue, en relación con los dibujos adjuntos en los cuales la Figura 1 muestra un tubo de catalizador con un medio de transmisión de calor que le rodea, en rela-

30220



ción con un dispositivo conocido para la oxidación de metanol a formaldehído. La Figura 2 muestra una parte correspondiente en relación con una realización de la presente invención. Las Figuras 3 a 7 muestran curvas de la temperatura existente en los tubos de los dispositivos conocidos (Figuras 3 y 4) y en tres realizaciones diferentes de la invención (Figuras 5 a 7). La Figura 8 muestra algunas curvas ilustrativas más.

En la Figura 1, que muestra uno de los tubos incluidos en el reactor para la oxidación de metanol a formaldehído, cuyo tubo contiene masa catalítica, el tubo propiamente dicho está designado por 1 y la entrada y salida del tubo están designadas por 3 y 5 respectivamente. El tubo está rodeado por un líquido transmisor del calor 7. La masa catalítica existente en el tubo 1 está designada por 9. El diámetro del tubo se caracteriza por  $D$  y su longitud por  $L$ , mientras que el catalizador posee una longitud de  $A$ .

Se hace pasar por los tubos 1 una mezcla de metanol y aire, siendo oxidado el metanol a formaldehído por efecto del catalizador 9. Antes de que comience la actividad del catalizador, la mezcla de gas debe haber alcanzado cierta temperatura. El aumento de temperatura es efectuado mediante el paso de la mezcla de gas por una parte superior del catalizador. Esta parte no actuará, por consiguiente, como catalizador, sino, principalmente, sólo como intercambiador de calor. Cuando la reacción comienza, la temperatura de la mezcla de gas asciende a causa del calor desprendido y alcanza un máximo a una distancia menor hacia abajo en el tubo. Se



registran el punto de temperatura más elevada, la llamada mancha caliente, y el valor de la temperatura, para el control indispensable de la reacción. Después de dicha mancha caliente, la oxidación termina esencialmente, y los gases de reacción serán enfriados, por lo tanto, mediante el paso continuado a través de los tubos. Es conveniente que el enfriamiento sea tan eficaz que la temperatura de la corriente de gases que sale de los tubos corresponda esencialmente a la temperatura del medio de transmisión de calor 7.

Quando el reactor se mantiene en funcionamiento, la parte activa del catalizador se consumirá gradualmente a causa de la erosión y debido a otras razones. La posición de dicha mancha caliente se desplazará, por lo tanto, sucesivamente, hacia abajo en los tubos y alcanzará finalmente una posición en la que la sección catalítica siguiente resulta demasiado corta para efectuar el indispensable enfriamiento de los gases de reacción. Por lo tanto, será necesario, frecuentemente, interrumpir el funcionamiento y reemplazar la masa catalítica de los tubos, antes de que la masa primitiva se haya consumido por completo.

En la Figura 2 se muestra esquemáticamente una realización del dispositivo de acuerdo con la invención. En el extremo de entrada del tubo de catalizador, se ha dispuesto un material inerte 11, permeable para el gas, por ejemplo anillos cerámicos o bolas de vidrio, ocupando una longitud B del tubo. La masa catalítica ocupa una parte media con una longitud de A1. El extremo de salida del tubo está ocupado igualmente



por material inerte hasta una longitud de C.

En las Figuras 3 a 7 se muestran curvas referentes a las condiciones de temperatura para diferentes rellenos de los tubos del catalizador. La longitud a lo largo del tubo de catalizador ha sido representada gráficamente en las abscisas, mientras que las desviaciones de temperatura de la temperatura del medio de calentamiento circundante han sido representadas gráficamente en las ordenadas. Debajo del diagrama se ha indicado esquemáticamente un tubo, mostrando la flecha la dirección de circulación de la mezcla de metanol y aire. Las letras HS indican la posición de la temperatura más elevada en el tubo, la llamada mancha caliente. Las Figuras 3 y 4 se refieren al caso en que los tubos contienen solamente masa catalítica. Como resulta evidente de estas figuras, una longitud apreciable de la masa de catalizador, aproximadamente 200 mm, sirve substancialmente como cambiador de calor para la mezcla de metanol-aire y aumenta su temperatura hasta la temperatura del medio de calentamiento circundante. Después de esto, la reacción exotérmica y catalítica produce un aumento de temperatura hasta la correspondiente a la mencionada mancha caliente, después de lo cual el resto de la masa catalítica sirve como cambiador de calor para el enfriamiento. En la Figura 3, la longitud restante del catalizador después de la mancha caliente es suficiente para hacer descender la temperatura hasta la temperatura del medio de calentamiento circundante. De acuerdo con la Figura 4, que se refiere a un caso en el que la masa catalítica ocupa una distancia más corta del tubo que

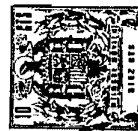
304265



de acuerdo con la Figura 3, la mancha caliente mencionada arriba se encuentra tan próxima a la salida del tubo que la parte restante del catalizador después de la mancha caliente es incapaz de enfriar los gases de reacción hasta la temperatura del medio de calentamiento, y los gases de reacción estarán unos 80°C más calientes que el medio de calentamiento en la salida. Como se ha señalado arriba, esto es una desventaja esencial, porque a estas elevadas temperaturas pueden producirse productos secundarios indeseados. Condiciones similares a las correspondientes a la Figura 4 se dan también después de trabajar durante un espacio de tiempo prolongado en el caso correspondiente a la Figura 3, puesto que dicha mancha caliente será desplazada sucesivamente hacia la salida del tubo, debido a que, como se ha señalado arriba, se consume el catalizador.

Con el dispositivo de acuerdo con la Figura 2, se obtiene un mejor funcionamiento insertando las secciones B y C de material inerte de acuerdo con la invención.

El efecto de la sección B de material inerte se ilustra en la Figura 5 que se refiere a un caso en el cual la masa catalítica ocupa el resto del tubo. Como es evidente, la sección B actúa como cambiador de calor y aumenta la temperatura de la mezcla metanol-aire hasta la temperatura del medio de transmisión de calor circundante. La actividad catalítica comienza inmediatamente después, de tal manera que toma parte en ella incluso la parte más delantera de la masa catalítica. A causa de esto, la posición de dicha mancha caliente es-



tará próxima al extremo en que comienza el catalizador, aproximadamente a 150 mm de éste. El resto del catalizador actúa como cambiador de calor hasta que se ha consumido la masa catalítica.

5                    En la Figura 6 se muestran las condiciones en el caso de que solamente estén presentes las secciones A1 y C. Como se ve, la temperatura en la mezcla de metanol-aire es insuficiente cuando la mezcla alcanza el catalizador A1.

10                    La primera parte de la masa catalítica, aproximadamente 200 ml, actuará, por lo tanto, como cambiador de calor para aumentar la temperatura del gas hasta la temperatura del medio de transmisión de calor 7. La posición de dicha mancha caliente estará, por lo tanto, muy lejos del extremo superior del catalizador, a saber, aproximadamente a 350 mm. La sección C de perlas de vidrio actúa como cambiador de calor y hace descender la temperatura del gas hasta la temperatura del medio de transmisión de calor.

15                    Mediante una elección adecuada de la longitud de las secciones A1, B y C, es posible obtener parcialmente que dicha mancha caliente, trabajando con una nueva masa de catalizador, esté tan próxima al extremo de comienzo del catalizador como sea posible y, parcialmente, que se efectúe el indispensable enfriamiento de los gases de reacción incluso en el caso de que dicha mancha caliente esté muy próxima al extremo del catalizador, debido a la masa catalítica consumida. Dichas longitudes A1, B y C, dependen del valor de la velocidad espacial en las diferentes secciones, de las dimensio-



nes de los tubos del catalizador utilizados, y de la  
reacción que haya que efectuar.

La Figura 7 muestra un caso en el cual la pri  
mera sección B de material inerte está adaptada de tal  
modo que aumenta la temperatura de la mezcla de metanol-  
aire hasta la temperatura del medio circundante, mien-  
tras que la sección final C de material inerte está adap-  
tada para proporcionar el indispensable enfriamiento de  
los gases de reacción después de la reacción catalítica,  
de tal modo que la temperatura desciende hasta la tempe-  
ratura del medio de calentamiento.

La Figura 8 muestra algunas curvas que se re-  
fieren a la dependencia de la posición de la mancha ca-  
liente con respecto al valor de la velocidad espacial  
del catalizador. La posición de la mancha caliente me-  
dida en milímetros desde el extremo de comienzo del ca-  
talizador, ha sido representada gráficamente a lo largo  
de las abscisas, y el valor de la velocidad espacial me-  
dido en m<sup>3</sup> de gas por litro de catalizador y por hora  
ha sido representada en las ordenadas. La curva que tie-  
ne la indicación I se refiere a un caso en el que la --  
longitud de la sección B = 0, significando el caso de  
que no haya presente ningún material de relleno en la  
sección. La curva que tiene la indicación II se refie-  
re a la misma sección que tiene un relleno de 300 mm de  
material inerte en la sección B, y las curvas III, IV y  
V a secciones correspondientes que tienen alturas de re-  
lleno de 400, 500 y 600 mm, respectivamente.

Como se verá por los diagramas, la posición  
de la mancha caliente está más próxima al extremo de co-



mienzo del catalizador, cuanto menor es el valor de la velocidad espacial, y un incremento del relleno con material inerte en la sección B origina un aumento del valor de la velocidad espacial para una posición invariable de dicha mancha caliente, lo que conduce a una mayor eficacia del reactor.

Una altura de relleno de material inerte en la sección B demasiado pequeña no parece que tenga ninguna influencia, al menos no para valores de la velocidad espacial superiores a 6. Los diagramas muestran también que una altura de relleno de unos 500 mm es suficiente hasta valores de la velocidad espacial de aproximadamente 14, y que una altura de relleno superior permite valores aún mayores de velocidad espacial de tal modo que se puede cargar una cantidad mayor de catalizador con una caída de presión invariable, lo que puede conseguirse sólo con el catalizador en el tubo. La siguiente tabla 1 muestra el efecto de la altura de material inerte en la sección C sobre la temperatura de salida de los gases de reacción para diferentes valores de la velocidad espacial en el material inerte. La altura de catalizador se supone que permanece invariable.



T A B L A 1

	Altura de relleno de la sección C	Velocidad espacial en el material inerte	Temperatura en °C por encima de la temperatura del medio de calentamiento	
			Después del catalizador	Después de la sección C
5				
	300	12,7	68	0
	"	16,9	90	2
10	"	18,8	99	2
	400	9,5	79	0
	"	12,8	83	1
	"	14,1	100	4
	500	7,6	90	0
15	"	10,2	100	3
	"	11,3	>100	4

La Tabla 2 muestra el efecto del material inerte en la posición C sobre la temperatura del gas de reacción de salida para diversos valores de la velocidad espacial en el material inerte, cuando la longitud de la sección C es suficiente (500 mm). Como resulta de la tabla, el gas de reacción de salida ha alcanzado la temperatura ideal lo que quiere decir la temperatura del medio de calentamiento circundante, si la altura de relleno es suficiente, dentro de un margen de carga muy grande, a saber para valores de la velocidad espacial entre 5 a 30. Esto significa también que incluso la sección C ayuda a mejorar las posibilidades de aumentar la velocidad espa-



cial en el catalizador para una caída de presión invariable, en comparación con las condiciones existentes en un dispositivo habitual, en el que el relleno del tubo consiste solamente en la masa catalítica.

5

T A B L A 2

Altura de relleno de la sección C	Velocidad espacial en el material inerte	Temperatura en °C por encima de la temperatura del medio de calentamiento	Después del catalizador	Después de la sección C
500	5,3	38		0
"	7,1	41		0
15	7,6	90		0
"	7,9	56		0
"	10,2	100		3
"	21,0	>200		0
"	28,3	>150		0

20

La invención no está limitada a los ejemplos de realización descritos e ilustrados, ya que éstos pueden ser modificados de maneras diferentes dentro del alcance de la invención.

25

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Suecia, el 23 de Septiembre de 1963, bajo el número 10342/63, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

30



N O T A

---

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son - los siguientes:

- 5                   1.- Un dispositivo para la fabricación de for-  
maldehído por oxidación de metanol mediante una masa de  
catalizador en tubos, caracterizado porque los tubos, -  
además de la masa de catalizador propiamente dicha con-  
tienen cuerpos químicamente inactivos que están dispues-  
10                   tos para llevar a cabo el calentamiento y/o enfriamien-  
to deseados de los gases que son hechos pasar a través de  
los tubos.
- 2.- Un dispositivo de acuerdo con el punto 1  
caracterizado por que dichos cuerpos consisten en bolas  
15                   o anillos cerámicos, perlas de vidrio, lana de vidrio o  
material inerte similar.
- 3.- Un dispositivo de acuerdo con los puntos  
1 ó 2 caracterizado porque el material inerte está colo-  
cado separadamente por encima y/o por debajo de la masa  
20                   del catalizador real en los tubos.
- 4.- Un dispositivo de acuerdo con cualquiera  
de los puntos precedentes caracterizado porque el mate-  
rial inerte está mezclado con la masa de catalizador.
- 5.- Un dispositivo de acuerdo con cualquiera



de los puntos 3 y 4 en el que los tubos están rodeados por un medio transmisor del calor que normalmente es -  
mantenido a una temperatura predeterminada, caracteriza  
do porque los tubos contienen un relleno de material -  
5 inerte por encima de la masa de catalizador, estando adaptada la longitud de este relleno de forma que la mezcla de aire y metanol que es hecha pasar a través de los tubos sea calentada hasta aproximadamente la temperatura del medio transmisor de calor durante el paso a través del material inerte.  
10

6.- Un dispositivo de acuerdo con cualquiera de los puntos 3 a 5 caracterizado porque los tubos por debajo de la masa de catalizador contienen material inerte, cuya longitud está adaptado de forma que los gases  
15 de reacción que salen del catalizador sean enfriados hasta aproximadamente la misma temperatura que el medio -- transmisor de calor.

7.- Un dispositivo de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes caracterizado porque la masa  
20 de catalizador ocupa una longitud de 150 a 1.000 mm del tubo de catalizador, y porque el valor de la velocidad espacial del flujo de gas a través del tubo, calculado en metros cúbicos de gas por litro de catalizador y por hora está entre 5 y 20, y porque el relleno de material  
25 inerte antes de la masa de catalizador ocupa una longitud de por lo menos 200 ó por lo menos 700 mm del tubo respectivamente entre dichos valores límites de la velocidad espacial.

8.- Un dispositivo de acuerdo con cualquiera  
30 de los puntos precedentes caracterizado porque la masa

304205



de catalizador ocupa una longitud de 150 a 1.000 mm.  
del tubo de catalizador, porque el valor de la veloci-  
dad espacial para el flujo de gas a través del tubo, cal-  
culada en metros cúbicos de gas por litro de cataliza-  
5 dor y por hora está entre 5 y 20 y porque el relleno -  
del material inerte después del catalizador ocupa una  
longitud de por lo menos 200 o por lo menos 600 mm del  
tubo, respectivamente, entre dichos valores límites de  
la velocidad espacial.

10 9.- Un dispositivo de acuerdo con los puntos  
7 u 8 caracterizado porque el catalizador ocupa de 300  
a 750 mm de la longitud del tubo, porque el valor de la  
velocidad espacial está entre 8 y 12, y porque el mate-  
rial inerte antes del catalizador ocupa por lo menos  
15 400 mm del tubo.

10.- Un dispositivo de acuerdo con cualquie-  
ra de los puntos 7 a 9 caracterizado porque el cataliza-  
dor ocupa de 300 a 750 mm del tubo, porque el valor de  
la velocidad espacial está entre 8 y 12, y porque el -  
20 material inerte después del catalizador ocupa por lo me-  
nos 300 mm del tubo.

11.- Un dispositivo para la fabricación de  
formaldehído por oxidación de metanol.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que  
25 antecede, representado en los dibujos que se acompañan  
y para los fines que se han especificado.

304265



Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 OCT. 1904

P.A.

*[Handwritten signature]*

304265

FIMP. *[Handwritten initials]*



FIG.1

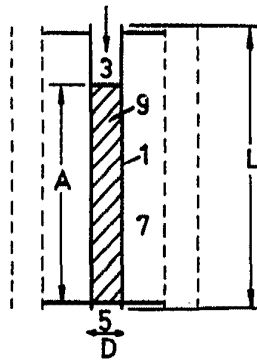
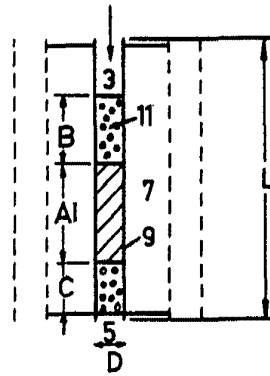


FIG.2



304235

FIG.3

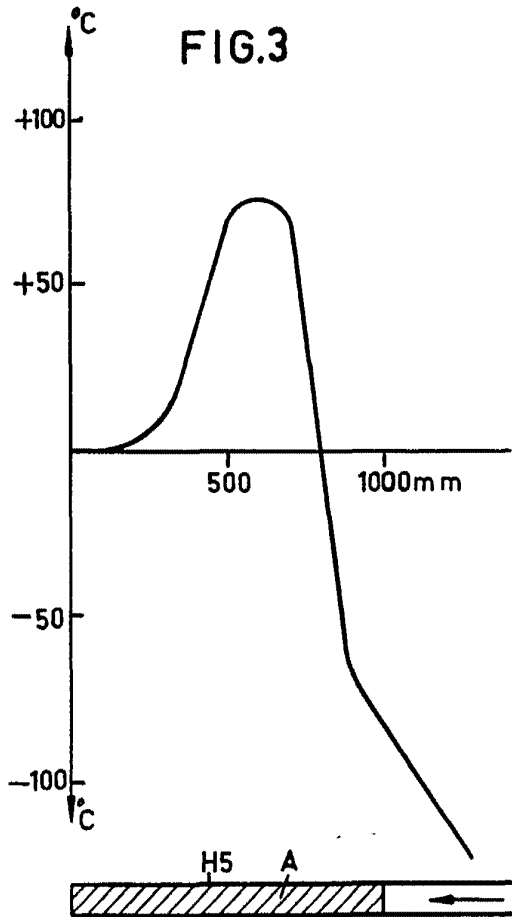
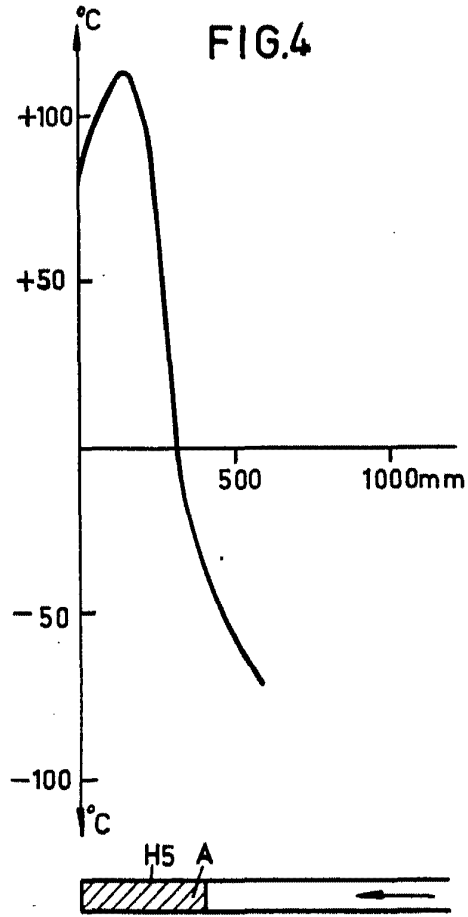
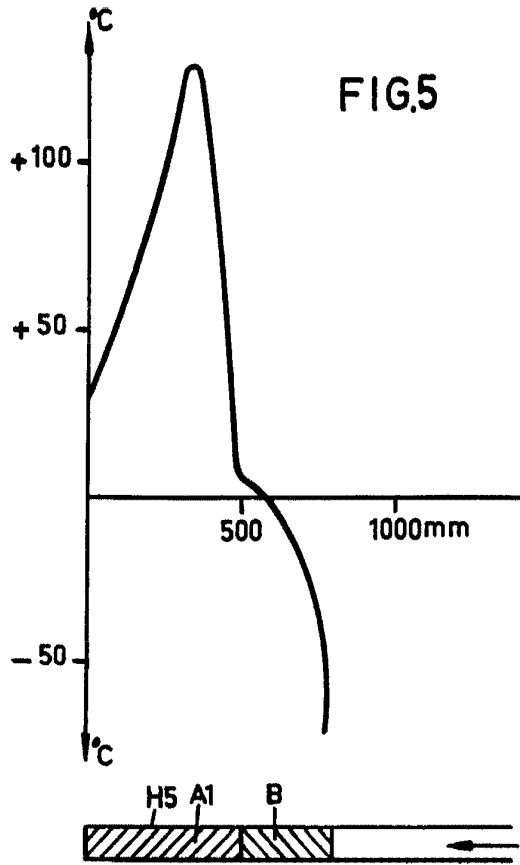


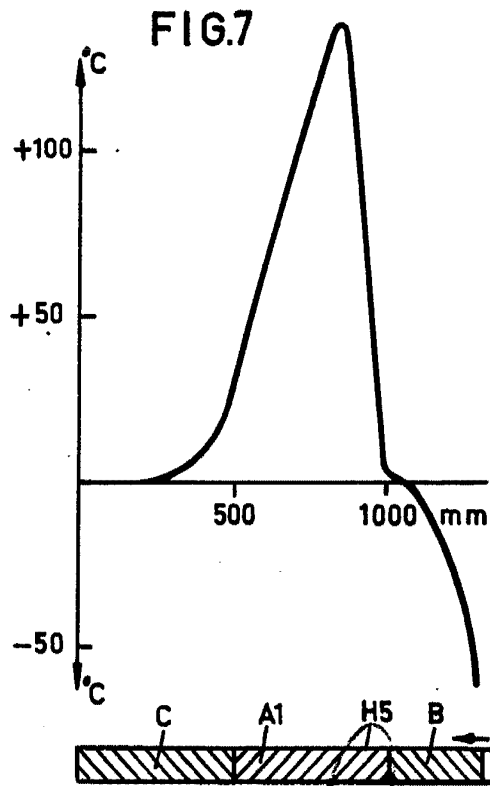
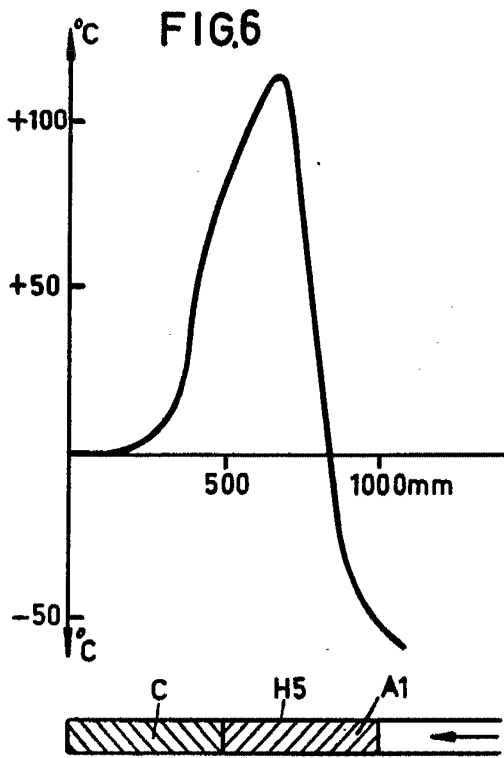
FIG.4



ALBERTO DE ...  
P. P. P.



04235

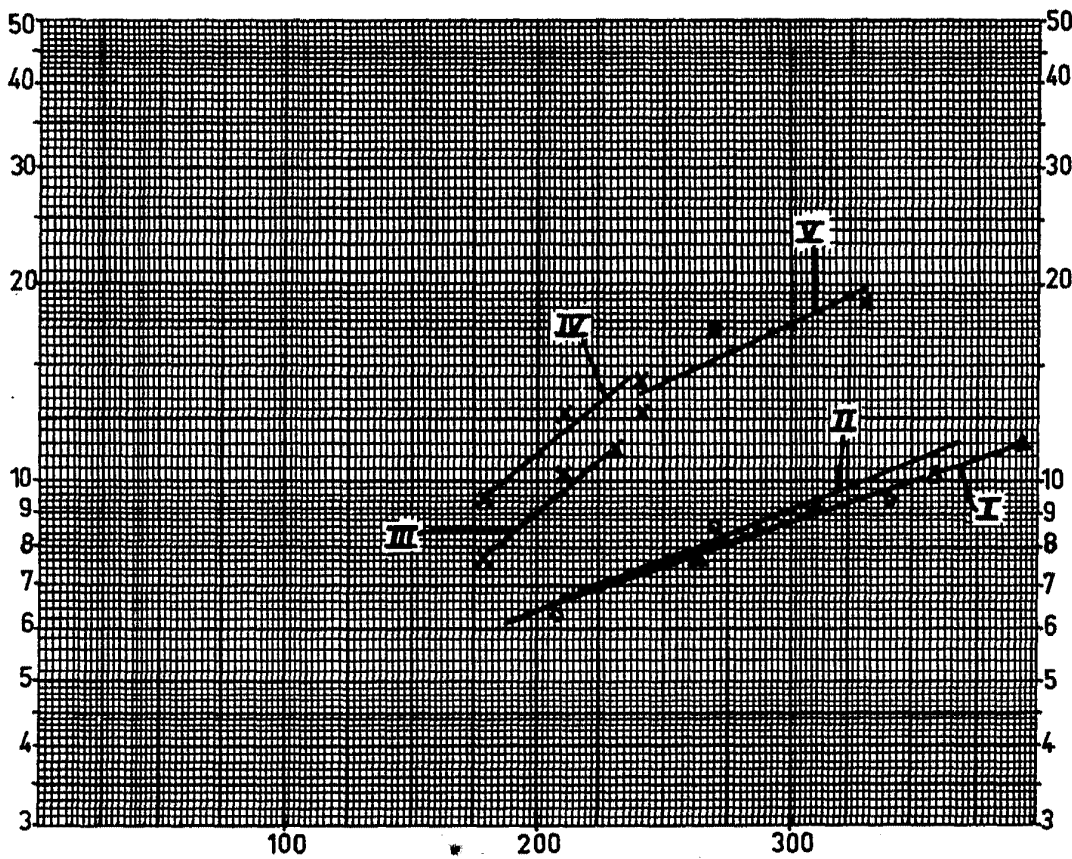


*Handwritten signature or initials.*



504265

FIG.8



*Handwritten signature or initials.*