

REPUBBLICA ITALIANA

BREVETTO PER INVENZIONE

Ministero  
dell'Industria e del Commercio

INDUSTRIALE

599419

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e Marchi

Classe

F219

C 07 c3

MONTECATINI Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chimica, a Milano  
Inventori designati: Giulio Natta Mario Baccarella, Francesco Trama, Remo  
Pergolini, Eugenio Balcet e Umberto Soldano

Data di deposito: 28 ottobre 1958

Data di concessione: 9 novembre 1959

Catalizzatore perfezionato per la produzione di formaldeide da  
metanolo

La presente invenzione si riferisce alla preparazione di un catalizzatore, a base di ossido di molibdeno, per l'ossidazione del metanolo a formaldeide.

5 L'impiego dell'ossido di molibdeno, come catalizzatore per l'ossidazione del metanolo a formaldeide, è già noto da tempo.

I catalizzatori noti a base di molibdeno hanno però lo svantaggio di sgretolarsi facilmente e di dar luogo in esercizio ad un'eccessiva formazione di polvere, con tutte le dannose conseguenze che ovviamente ne derivano.

10 L'accentuata fragilità di tali catalizzatori ne imponeva addirittura la preparazione sul posto dell'uso allo scopo di evitare il loro trasporto. Per ovviare a tali inconvenienti, si è infatti ricorsi recentemente all'artificio di preparare un pre-catalizzatore non attivo, di maggiore resistenza meccanica e quindi facilmente trasportabile; il pre-catalizzatore veniva successivamente attivato nel convertitore del metanolo.

20 Il vantaggio di questo perfezionamento è tuttavia molto limitato perchè durante l'attivazione tale pre-catalizzatore perde in parte la resistenza meccanica iniziale.

25 Durante l'esercizio poi i fenomeni di sgretolamento, dovuti alla diminuita resistenza meccanica, aumentano la caduta di pressione in modo tale che si è costretti a rimuovere il catalizzatore dal reattore dopo un periodo di esercizio che non supera i 60 giorni (U.S.P. 2.812.309).

35 Tutti i catalizzatori finora noti presentano in pratica le seguenti deficienze: bassa resistenza meccanica, facilità di sgretolamento, alte perdite di carico nei gas reagenti e breve durata.

Oggetto della presente invenzione è la preparazione di un catalizzatore perfezionato a base di ossido di molibdeno, dotato di attività, selettività e produttività particolarmente elevate, e di ottime qualità meccaniche il cui impiego 40 nella ossidazione catalitica del metanolo non comporta gli svantaggi suddetti, e che soprattutto conserva queste sue caratteristiche per una durata molto superiore ad un anno.

Un altro vantaggio della presente invenzione 45 è quello di preparare il catalizzatore con elevate rese rispetto al molibdeno impiegato.

Il catalizzatore secondo la presente invenzione è un catalizzatore non supportato, a base di ossido di molibdeno ed ossido di ferro; non è 50 un pre-catalizzatore e quindi non ha bisogno di alcuna attivazione nel reattore.

Il catalizzatore secondo il presente trovato risulta composto dal 79-81% di  $\text{Mo O}_3$  e dal 18-19% di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; il rapporto ponderale Mo/Fe nel prodotto finito corrisponde a 3,9 - 4,3. 55

Il catalizzatore prima dell'impiego presenta ai raggi X un elevato grado di cristallinità, mentre i catalizzatori precedentemente noti presentano una struttura amorfa o tutt'al più al limite 60 tra la cristallina e la amorfa.

Il procedimento di preparazione, da noi rivendicato, comprende una serie di operazioni integranti a vicenda, ciascuna delle quali non può essere omessa o variata oltre i limiti indicati senza pregiudicare i risultati finali. 65

Più specificamente la preparazione del catalizzatore secondo il presente trovato differisce dai procedimenti noti per la particolare lavorazione meccanica e per la elevata temperatura di atti- 70

vazione.

Il procedimento nel suo complesso comprende:

a) precipitazione di molibdati di ferro da soluzioni diluite di molibdati solubili e sali di ferro solubili;

b) lavaggio del precipitato per eliminare i sali solubili formati nella reazione tra molibdati e sali di ferro;

c) essiccamento del precipitato filtrato fino a ridurre il contenuto in acqua al 40-50%;

d) particolare trattamento meccanico di lavorazione plastica (per esempio laminazione) del pannello essiccato come indicato in c);

e) formatura del catalizzatore in granuli regolari (ad esempio cilindretti aventi altezza uguale al diametro);

f) essiccamento graduale secondo un diagramma tempo-temperatura del tipo specificato nell'esempio 1;

g) attivazione del catalizzatore essiccato per trattamento termico a temperatura gradualmente crescente fino a 420°C.

Che si tratti di una serie di operazioni interdependenti e ad effetti complementari è dimostrato dalle seguenti considerazioni:

La precipitazione separata dei due ossidi idrati e la loro successiva miscelazione meccanica dà luogo a catalizzatori non selettivi e quindi inadatti alla produzione di formaldeide; un lavaggio insufficiente della miscela degli ossidi precipitati lascia nel catalizzatore componenti estranei che ne pregiudicano l'attività e la selettività od anche la resistenza meccanica, se vengono decomposti per effetto termico; un contenuto in acqua troppo elevato del pannello, superiore al 50%, impedisce un buon trattamento meccanico di lavorazione plastica dello stesso; in mancanza di tale trattamento, la formatura del catalizzatore non avviene bene e durante la successiva lavorazione esso si sgretola o per lo meno rimane friabile; non si può attivare convenientemente il catalizzatore se prima non è stato lentamente essiccato, poichè un aumento brusco di temperatura provoca la fessurazione o lo sgretolamento del catalizzatore stesso.

La precipitazione dei molibdati di ferro viene effettuata mescolando la soluzione di molibdato con la soluzione di un sale di ferro. Si possono usare ad esempio soluzioni di eptamolibdato ammonico e di cloruro ferrico.

La precipitazione viene effettuata alla temperatura di 50-60°C e sotto forte agitazione. È preferibile usare una soluzione calda di molibdato, mentre la soluzione del sale di ferro viene impiegata a temperatura ambiente per evitare la sua idrolisi.

Per ottenere un catalizzatore della composizione desiderata con elevate rese rispetto al molibdeno usato, occorre che il rapporto ponderale Mo/Fo nei reagenti impiegati sia compreso

fra 4,5 e 4,7.

Se si usano soluzioni di molibdato ammonico e di cloruro ferrico, non è necessario correggere il loro pH.

Infatti se si acidificasse previamente la soluzione del molibdato ammonico per avvicinare il suo pH a quello della soluzione ferrica, non si pregiudicherebbe la precipitazione, ma un lavaggio accurato del catalizzatore così ottenuto porterebbe a maggiori perdite di molibdeno e ad una alterazione della composizione del precipitato con diminuzione della resa del catalizzatore rispetto al molibdeno e dell'attività del catalizzatore stesso.

La concentrazione delle soluzioni di molibdato ammonico e di cloruro ferrico va tenuta intorno al 5%; soluzioni troppo diluite danno una resa minore di catalizzatore; soluzioni troppo concentrate danno precipitati poco omogenei o inquinati da prodotti indesiderabili.

Il catalizzatore presenta, almeno entro certi limiti, una scarsa sensibilità alle impurezze. Abbiamo infatti sperimentato che Al e Mg non hanno alcuna influenza anche se contenuti in ragione dello 0,03% Cr e in ragione dello 0,1%, Ca in ragione dello 0,3%.

Il lavaggio del precipitato deve essere eseguito in modo da eliminare la massima parte dei sali solubili ottenuti nella reazione tra il molibdato ed il sale di ferro. Impiegando cloruro ferrico, occorre levare il pannello finchè il contenuto in cloro del pannello stesso diventi inferiore a 0,13 g per 100 g di molibdeno.

L'essiccamento preliminare deve ridurre il contenuto totale in acqua del precipitato al 40-50%, per rendere efficace il successivo trattamento meccanico di lavorazione plastica. L'intervallo optimum del contenuto in acqua è compreso tra il 45 ed il 47%. Il trattamento meccanico di lavorazione plastica può venire eseguito facendo passare più volte il pannello sgretolato attraverso un laminatoio o una calandra fino a ridurlo in fogli.

Il trattamento meccanico di lavorazione plastica aumenta la forza di coesione delle particelle solide del pannello e conferisce a quest'ultimo una maggiore resistenza meccanica, che viene ulteriormente esaltata con i successivi trattamenti di essiccamento e attivazione.

Tale effetto si può attribuire alla particolare struttura dei molibdati che possono essere considerati come dei prodotti polimerici costituiti da molecole di forma allungata e perciò suscettibili di orientamento parziale per trattamenti meccanici, quali la laminazione.

La formatura del catalizzatore può essere effettuata mediante passaggio in un laminatoio a rulli forati o per estrusione in una trafila, muniti di taglierina. Preferibilmente si preparano granuli equidimensionali ad esempio cilindretti

aventi altezza uguale al diametro. L'impiego di granuli equidimensionali, dimensionalmente stabilizzati grazie al trattamento meccanico di cui sopra ed al successivo trattamento termico, presenta il vantaggio di consentire una distribuzione regolare dei gas reagenti nella massa catalitica, cosa che è di importanza essenziale per l'ottenimento di alte rese in formaldeide. Esso consente inoltre di ridurre le perdite di carico e il loro aumento nel tempo. Tale bassa perdita di carico permette l'impiego di granuli a pezzatura piccola che consentono un riempimento omogeneo anche utilizzando nella costruzione del convertitore tubi di piccolo diametro. In questo caso il conseguente alto valore del rapporto superficie dei tubi/volume del catalizzatore consente un efficace controllo termico della reazione con conseguenti vantaggi sulla potenzialità dei reattori e sulle rese di reazione. Ottimi risultati con cilindri equidimensionali si ottengono quando questi hanno diametro ed altezza di 3.5 mm ed i tubi del convertitore hanno diametro interno di 15 mm. L'essiccamento finale viene effettuato con aria utilizzando un qualsiasi essiccatore convenzionale purchè vengano rispettate particolari condizioni di gradualità. In un primo stadio occorre lasciare il catalizzatore a temperatura ambiente, per il tempo necessario perchè si abbia un essiccamento superficiale in modo da formare una pellicola che impedisce l'incollamento reciproco dei granuli.

Successivamente il catalizzatore viene essiccato quasi completamente aumentando gradualmente la temperatura fino a 120°C.

L'attivazione viene eseguita alzando progressivamente la temperatura da 100 a 400-450°C, in un periodo di tempo non inferiore a quattro ore e mantenendo poi il catalizzatore alla temperatura finale per almeno altre 4 ore. Temperature finali di calcinazione inferiori a 400°C o superiori a 450°C diminuiscono sostanzialmente l'attività del catalizzatore.

Tale modo di operare presenta notevoli e sostanziali vantaggi rispetto ai metodi precedentemente descritti, secondo i quali si effettua l'attivazione del catalizzatore dopo la sua introduzione nello stesso reattore di catalisi, prima o contemporaneamente alla sua entrata in esercizio.

Con il procedimento secondo la presente invenzione il catalizzatore acquista una ben maggiore resistenza e durezza durante l'essiccamento e l'attivazione, attraverso una contrazione graduale dei granuli, ed è poi in grado di essere imballato e trasportato a distanza senza pericolo di alterazioni e di disgregazioni con formazione di polveri.

Riportiamo qui di seguito, a scopo illustrativo, ma non limitativo, esempi dettagliati di preparazione del catalizzatore e del suo impiego

nell'ossidazione catalitica del metanolo ad aldeide formica.

### ESEMPIO I

In un tino di legno munito di agitatore si introducono 400 l di acqua e 20 Kg di eptamolibdato ammonico contenente il 54% di Mo.

La soluzione risultante, che ha pH 4,5-5,9, viene riscaldata fino a 60°C.

In altro recipiente resistente al cloruro ferrico, ad esempio di grès o di ferro ebanitato, si sciolgono a freddo 11 Kg di cloruro ferrico esaidrato in 220 litri di acqua.

La soluzione risultante ha pH 1,0-1,5.

Sia la prima che la seconda soluzione hanno la stessa concentrazione, vale a dire 5% circa.

Si versa la soluzione del cloruro ferrico in quella del molibdato ammonico mantenendo una forte agitazione.

Quindi si lascia decantare il precipitato e si sifona il liquido sovrastante. Si praticano poi quattro lavaggi con 1200 litri di acqua suddivisi in quattro frazioni uguali, eliminando ogni volta per decantazione 320 litri di acqua di lavaggio.

Il precipitato, naturalmente ispessitosi, viene filtrato sotto vuoto a 200 mm Hg di pressione assoluta.

Il pannello che contiene il 60-65% in peso di acqua, viene essiccato in modo da ridurre tale suo contenuto di acqua al 45-47%. Quindi viene sgretolato e poi ridotto in fogli mediante successivi passaggi in laminatoio a rulli di granito, aventi i due cilindri che ruotano alla velocità di 28 e 12 giri al minuto rispettivamente. Mediante l'utilizzazione di un laminatoio a rulli forati si ottengono dal laminatoio cilindretti regolari aventi diametro a altezza di 4.2 mm.

Segue l'essiccamento in corrente d'aria per 6 ore a temperatura ambiente (15-30°C), 12 ore a 40°C, 6 ore a 60°C e 6 ore a 120°C.

L'attivazione viene eseguita in muffola con strati di catalizzatori di 5-6 cm di altezza e alzando progressivamente la temperatura.

L'attivazione dura complessivamente 10 ore: il catalizzatore infatti viene tenuto 2 ore a 150°C 1 ora a ciascuna delle seguenti temperature: 200-250-300°C ed infine 5 ore a 420°C.

In corrispondenza ad ognuno di questi stadi dell'attivazione il catalizzatore perde progressivamente il 5,0-5,5-5,8-6,2-6,5% del suo peso iniziale.

Si ottengono infine 16,2 kg di catalizzatore finito, pari a 1,5 kg di catalizzatore per 1 kg di molibdeno di partenza.

Al termine delle operazioni descritte il catalizzatore ha assunto la sua forma definitiva: cilindri da 3.5 mm di diametro e 3.5 di altezza ed è pronto per l'impiego.

Il carico medio di rottura alla compressione

è di 7,4 kg per granulo cilindrico; su 100 granuli 56 hanno carico di rottura alla compressione superiore a 7 kg ed 86 superiore a 5 kg.

Il catalizzatore sopporta trasporti a lunga distanza e non si altera se immagazzinato anche per anni.

Un esempio delle condizioni di utilizzazione del catalizzatore preparato secondo le modalità sopra descritte è il seguente: 571 kg di catalizzatore furono caricati nei tubi di un fascio tubiero costituenti il reattore. I tubi avevano un diametro interno di 15 mm e all'esterno dei tubi circolava un fluido termostatico convenzionale.

Ogni tubo venne riempito per un'altezza di 485 mm. Il catalizzatore occupò un volume totale di 635 litri. Indi si inviò nel reattore una miscela gassosa aria-metanolo, contenente il 6,5% in volume di metanolo con una velocità spaziale della miscela di 8,9 Nm<sup>3</sup>/h per ogni litro di catalizzatore.

La temperatura del gas all'entrata del letto catalitico era 270°C circa mentre la temperatura media d'uscita era 330°C.

Durante un periodo di 318 giorni furono impiegate 4020 t di metanolo al 100% e furono prodotte 9483 t di formaldeide al 36% in peso, con una resa media del 90,6%. La produttività media del catalizzatore è stata pertanto di 18,8 kg. di formaldeide al 100% per kg. di catalizzatore e per giorno, pari a 16,9 kg/l per giorno. Tali rese comprendono anche le rese di assorbimento in acqua della formaldeide prodotta.

Le rese di reazione sono quindi superiori, a causa della perdita di formaldeide contenuta nei gas di scarico dello impianto.

Durante lo stesso periodo di osservazione la perdita di carico attraverso il catalizzatore fu in media di 62 mm Hg, essendo passata gradualmente da 37 mm iniziali a 87 mm dopo 318 giorni.

Un'analisi tipica della formaldeide prodotta dallo impianto nel suddetto periodo è la seguente:

45	formaldeide	36,1	% in peso
	metanolo	0,7	% »
	ac. formico	0,006	% »

### ESEMPIO 2

Una seconda partita di catalizzatore, preparata secondo le modalità descritte nell'esempio 1, fu caricata in un secondo impianto industriale di potenzialità circa doppia rispetto al precedente.

Furono impiegati 1312 kg di catalizzatore. Il reattore era costituito da una serie di tubi, 60 aventi diametro interno di 15 mm, come quelli

dell'esempio 1, che furono riempiti per un'altezza di 705 mm. Il catalizzatore occupava complessivamente un volume di 1405 litri. Si mantenne una velocità spaziale di 8,2 Nm<sup>3</sup>/h di miscela metanolo-aria per ogni litro di catalizzatore. La miscela conteneva il 6,5%, in volume di metanolo.

La temperatura del gas all'entrata del letto catalitico era di 270°C, circa, mentre la temperatura media di uscita era di 320°C.

Durante un periodo di 359 giorni furono impiegate 9174 t di metanolo al 100% e furono prodotte 21,574 t di formaldeide al 36% in peso con una resa media del 90,3%. La produttività media del catalizzatore è stata pertanto di 16,5 kg. di formaldeide 100% per kg di catalizzatore e per giorno, pari a 15,4 kg/l per giorno.

Per le ragioni già citate nell'esempio 1, anche in questo caso le rese di reazione sono superiori a quelle qui indicate.

Durante lo stesso periodo di osservazione la perdita di carico attraverso il catalizzatore fu in media di 133 mm di Hg, essendo passata gradualmente da 99 mm iniziali a 176 mm dopo 359 giorni.

Un'analisi tipica della formaldeide prodotta da questo secondo impianto nel periodo di osservazione di 359 giorni è la seguente:

	formaldeide	36,4	% in peso
	metanolo	0,5	» »
	acido formico	0,005	» »

### ESEMPIO 3

Una terza partita di 732 kg di catalizzatore, preparata secondo le modalità descritte nell'esempio 1, venne caricata nell'impianto dello stesso esempio 1.

I tubi del convertitore furono caricati fino ad una altezza di 610 mm. Il catalizzatore occupava un volume complessivo di 796 litri. Si mantenne una velocità spaziale di 6,9 Nm<sup>3</sup>/h di miscela metanolo-aria per litro di catalizzatore. La miscela conteneva il 6,5% in volume di metanolo. Le temperature del gas all'entrata ed all'uscita del letto catalitico, erano praticamente uguali a quelle dell'esempio 1.

Durante un periodo di 447 giorni furono alimentate 5481 t di metanolo al 100% e furono prodotte 12.971 t di formaldeide al 36% in peso, con una resa media del 91,0%. La produttività media del catalizzatore è stata perciò di 14,3 kg di formaldeide al 100% per kg di catalizzatore e per giorno, pari a 13,1 kg/l per giorno. Le rese di reazione sono al solito superiori a quelle già indicate.

Durante lo stesso periodo di osservazione, la

perdita di carico attraverso il catalizzatore fu in media di 87 mm Hg, essendo passata gradualmente da 38 mm iniziali a 156 mm dopo 447 giorni.

5 Il catalizzatore è ancora in esercizio alla data di questo deposito.

Un'analisi tipica della formaldeide prodotta in questo periodo è la seguente:

10	formaldeide	36,2	% in peso
	metanolo	0,2	» »
	acido formico	0,006	» »

15 Le condizioni di esercizio, riportate negli esempi precedenti, non hanno valore limitativo. Alle temperature indicate la resa in formaldeide si mantiene praticamente inalterata variando la velocità spaziale da 6 a 13 Nm<sup>3</sup>/h di miscela per litro di catalizzatore, e tenendo la concentrazione in volume del metanolo al di sotto dell'8%.

20 Dagli esempi citati risulta evidente che il catalizzatore ottenuto con il procedimento secondo l'invenzione presenta molteplici vantaggi, che qui riassumiamo:

25 Il catalizzatore è pronto per l'uso in qualsiasi momento senza bisogno di ulteriore trattamento nel convertitore del metanolo; si sgretola come i catalizzatori finora noti, ma ha una notevole resistenza meccanica: il carico medio di rottura alla compressione è di 7,4 kg per granulo cilindrico avente diametro ed altezza di 3,5 mm; può essere quindi trasportato a grandi distanze.

35 Il catalizzatore presenta una granulometria regolare ed uniforme che comporta basse perdite di carico e permeabilità omogenea del gas attraverso il letto catalitico; la pezzatura piccola consente facilità di riempimento dei tubi del reattore e di limitare il loro diametro interno, ad esempio a 15 mm, con notevole vantaggio per l'eliminazione del calore di reazione e per le rese.

45 Le perdite di carico si mantengono per l'intera vita del catalizzatore notevolmente inferiori a quelle dei catalizzatori noti, a parità delle condizioni operative (velocità lineare dei gas, temperature, pressioni, ecc.) (vedi ad esempio U.S.P. 2.812.309).

50 Un altro vantaggio è l'elevata resa di preparazione per cui da 1 kg di molibdeno si ottengono 1,5 kg di catalizzatore, mentre secondo la tecnica nota da 1 kg di molibdeno si ottengono solo 0,84 kg di pre-catalizzatore o 0,73 kg di catalizzatore finito (U.S.P. 2.812.309).

55 Alle brillanti proprietà fisiche fanno riscontro le altrettanto brillanti proprietà catalitiche: attività, selettività, produttività, durata. L'alta attività permette di ottenere rese medie del 90-91% per lunghi periodi di esercizio, fornendo

in un solo passaggio del metanolo sul catalizzatore formaldeide contenente al massimo l'1% in peso di metanolo; la selettività permette di ridurre al minimo i sottoprodotti della reazione presenti nella formaldeide ottenuta; tali sottoprodotti sono praticamente limitati al solo acido formico presente in concentrazioni sempre inferiori allo 0,01% in peso; la produttività del catalizzatore secondo il presente trovato è largamente superiore a quella dei catalizzatori finora noti (U.S.P. 2.812.309, U.S.P. 2.812.310), è opportuno notare che le produttività citate nei nostri esempi non sono le massime ottenibili. Esse infatti crescono in proporzione diretta con le velocità spaziale e colla concentrazione del metanolo.

70 Infine il catalizzatore secondo il presente trovato ha una durata assolutamente eccezionale, superiore ad un anno, con conservazione praticamente totale delle sue brillanti qualità catalitiche e meccaniche. In conseguenza di tale durata e della alta produttività, anche la sua capacità produttiva è molto alta: difatti da 1 t di catalizzatore si ottengono oltre 17.000 t di formaldeide al 36% in peso.

#### RIVENDICAZIONI

1. Procedimento per la preparazione di un catalizzatore attivo non supportato costituito da ossido di molibdeno e ossido di ferro per l'ossidazione catalitica del metanolo a formaldeide, caratterizzato dal fatto che da una miscela di soluzione acquosa di un molibdato solubile e di un sale solubile di ferro, viene precipitato un molibdato di ferro, che viene lavato per eliminare i sali solubili, filtrato ed essiccato fino a ridurre il contenuto in acqua al 40-50%, ottenendo in tal modo un pannello che viene sgretolato e sottoposto ad un trattamento meccanico di lavorazione plastica, e dal quale sono successivamente ricavati per formatura granuli equidimensionali che vengono sottoposti ad un ulteriore essiccamento graduale ed infine attivati per trattamento termico progressivo fino a 400-450°C.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il molibdato solubile è molibdato ammonico e che il sale di ferro è cloruro ferrico.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il rapporto ponderale Mo/Fe nei reagenti impiegati è compreso tra 4,5 e 4,7.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che le due soluzioni saline hanno una concentrazione del 5% circa.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che il lavaggio della miscela precipitata viene eseguito fino a ridurre

re il contenuto di cloro del pannello a meno di 0,13 g di Cl per 100 g di Mo.

5 6. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il precipitato filtrato viene essiccato fino ad un contenuto in acqua del 45-47%.

10 7. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il trattamento meccanico di lavorazione plastico viene eseguito mediante laminazione fra rulli ruotanti a velocità diverse.

15 8. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che l'essiccamento dei granuli formati viene effettuato seguendo il diagramma temperatura-tempo secondo l'esempio 1.

20 9. Procedimento secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che il trattamento termico progressivo di attivazione viene effettuato seguendo il diagramma temperatura-tempo dell'esempio 1.

10. Catalizzatore attivo non supportato per

l'ossidazione catalitica del metanolo a formaldeide preparato secondo le rivendicazioni da 1 a 9, caratterizzato dal fatto di essere costituito dal 79-81% di  $\text{MoO}_3$  e dal 18-19% di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , con rapporto ponderale Mo/Fe di 3,9 -4,3.

11. Catalizzatore secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che i cilindretti equidimensionali presentano un carico di rottura medio alla compressione secondo l'asse, superiore a 7 kg per cilindretto di diametro e altezza di 3,5 mm.

12. Catalizzatore secondo la rivendicazione 10, caratterizzato dal fatto che la soluzione di formaldeide con esso prodotta contiene al massimo l'1% di metanolo e lo 0,01% di acido formico.

13. Procedimento per la produzione di formaldeide da metanolo, caratterizzato dal fatto che una miscela gassosa aria-metanolo viene fatta passare in condizioni operative convenzionali in un reattore contenente il catalizzatore preparato secondo le rivendicazioni da 1 a 9.

Prezzo L. 200