(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 671 451**

(51) Int. CI.:

B01J 38/74 (2006.01)
C07C 1/24 (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01)
B01J 38/68 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2008 PCT/GB2008/004014**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2009 WO09074774**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2008 E 08859059 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2225035**

(54) Título: **Proceso de recuperación de catalizador**

(30) Prioridad:

13.12.2007 EP 07254848

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.06.2018

(73) Titular/es:

TECHNIP E&C LIMITED (100.0%)
Witan Gate House, 500-600 Witan Gate West
Milton Keynes, Buckinghamshire MK9 1BA, GB

(72) Inventor/es:

CHIRON, FRANCOIS-XAVIER;
FULLERTON, WILLIAM;
KEY, LESLIE, ANN;
O'NEILL, LIAM y
SMITH, STEPHEN, JAMES

(74) Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso de recuperación de catalizador

[0001] La presente invención se refiere a un proceso para la recuperación de heteropoliácidos de catalizadores usados para una variedad de usos a escala industrial. En particular, la invención se refiere a la recuperación de heteropoliácidos que contienen tungsteno de catalizadores industriales gastados en los que el heteropoliácido está soportado sobre un vehículo o soporte.

[0002] Los heteropoliácidos se usan ampliamente en la industria química para catalizar una variedad de procesos industriales que requieren la presencia de un ácido fuerte. Ejemplos incluyen la isomerización de parafinas (solicitud de patente provisional de EE. UU. 2002/0023859), la preparación de N-acetilaminofenoles (patente de EE. UU. 5387702), la preparación de bisfenoles, la producción de etilbenceno o cumeno, y la deshidratación de alcoholes y alcoxialcanos para producir alquenos.

[0003] En procesos tales como estos, el catalizador tiene inevitablemente una vida finita después de la cual se gasta. En otras palabras, ya no es técnica ni económicamente viable usarlos. Un motivo común por el que tales catalizadores se gastan con el tiempo es la deposición de productos de degradación orgánicos (normalmente denominado “coque”) sobre la superficie del catalizador o dentro de sus poros si el soporte es él mismo poroso. Los problemas de dicha coquización pueden manifestarse ellos mismos en una variedad de formas no deseables que incluyen actividad reducida (es decir, conversión de materia prima a una temperatura dada) y selectividad de producto reducida (es decir, una elevada producción de subproductos no deseables). Por ejemplo, cuando se usan catalizadores de ácido silicotúngstico soportados en sílice para efectuar la deshidratación de etanol o etoxietano, la progresiva coquización conduce con el tiempo a un aumento en la producción del subproducto etano a costa del eteno deseado.

[0004] Un segundo motivo por el que los heteropoliácidos soportados pierden su eficacia con el tiempo es la acumulación de metales sobre su superficie y en sus poros. Estos metales que surgen de impurezas presentes en la materia prima y ralentizan la corrosión del equipo en el que el proceso se lleva a cabo están generalmente presentes en cantidades pequeñas, pero significativas. Por ejemplo, en la producción de eteno por el proceso citado anteriormente, la acumulación de cobalto, cromo, níquel y hierro puede conducir con el tiempo a la producción significativa del subproducto etano.

[0005] Una vez se ha gastado un catalizador de heteropoliácido soportado, se desea por motivos económicos recuperar el heteropoliácido del soporte. Esto es especialmente el caso para catalizadores que implican ácidos heteropolitúngsticos debido al alto precio del tungsteno y los compuestos de tungsteno. El proceso desvelado en la presente solicitud, por tanto, permite la eficiente recuperación de ácidos heteropolitúngsticos de catalizadores gastados, evitando así el tiempo y coste asociados a generar catalizadores nuevos a partir de nuevas fuentes de tungsteno.

[0006] La patente de EE. UU. 5716895 desvela un proceso de regeneración de catalizadores heteropolimolíbdicos disolviéndolos en un medio acuoso, oxidando la disolución con peróxido de hidrógeno y tratando el producto con un material de intercambio de ión inorgánico, por ejemplo, ácido antimónico cristalino. El catalizador desvelado en esta referencia se usa, sin embargo, para un fin completamente diferente, reacciones de metacroleína y no contiene tungsteno. Además, el uso del ácido antimónico produce problemas medioambientales no deseables, además de dar lugar a la posible contaminación del catalizador final. El documento WO 2007/003899 desvela el proceso para el que se usan los catalizadores de los presentes inventores. El documento WO 2005/107945 desvela un proceso de recuperación de metales de corrosión a partir de disoluciones que contienen metales preciosos usando una resina de intercambio catiónico. El documento US 2968527 desvela la recuperación de ácido túngstico de medios acuosos usando una resina de intercambio aniónico, seguido de elución con ión cloruro. El documento JP 56163755 desvela un proceso de recuperación de ácidos molibdofosfóricos de catalizador gastado por extracción acuosa y tratamiento térmico en una atmósfera que contiene oxígeno.

[0007] Según la presente invención, se proporciona un proceso de recuperación de ácido heteropolitúngstico de un catalizador gastado que comprende un ácido heteropolitúngstico soportado, caracterizado porque el proceso comprende:

(a) poner en contacto el catalizador gastado con un extrayente seleccionado de agua, metanol, etanol o una mezcla de dos cualesquiera o más de los mismos durante un tiempo suficiente para extraer al menos parte del ácido

heteropolitúngstico del mismo;
(b) separar el extrayente que contiene el ácido heteropolitúngstico del catalizador gastado tratado;
(c) poner en contacto el extrayente que contiene el ácido heteropolitúngstico con una resina de intercambio iónico de ácido fuerte para eliminar el níquel, cobalto, cromo y hierro que han sido lixiviados del catalizador gastado en la etapa (a) contenidos en él y
(d) recuperar el extrayente que contiene el ácido heteropolitúngstico tratado para uso posterior.

[0008] Se ha encontrado que los nuevos catalizadores producidos a partir de los ácidos heteropolitúngsticos recuperados por el proceso anteriormente mencionado tienen las mismas características de rendimiento que los catalizadores equivalentes producidos a partir de fuentes completamente nuevas e independientes del ácido heteropolitúngstico. El proceso de la presente invención, por tanto, minimiza la necesidad de comprar y usar nada más que una cantidad mínima de tungsteno adicional o compuestos de tungsteno. Además, recirculando esencialmente el tungsteno previamente usado el proceso conduce a importantes beneficios medioambientales.

[0009] En una realización preferida de la presente invención, el catalizador gastado se lava con un líquido orgánico antes de la etapa (a) con el fin de eliminar cualquier coque “blando” (material orgánico fácilmente soluble) presente en él. Haciendo esto, se facilita la eliminación del ácido heteropolitúngstico en la etapa (a). Aunque el líquido orgánico puede ser cualquier compuesto orgánico en principio, es preferible usar disolventes comúnmente disponibles tales como un alcano C_4 a C_{12} (preferentemente un alcano C_6 a C_{10}) o una mezcla de los mismos o un compuesto aromático líquido tal como tolueno o uno o más de los xilenos. Alternativamente, algunos de los extractos orgánicos más volátiles presentes en el coque puede ser purgado del catalizador gastado tratándolo *in situ* en el reactor antes de la eliminación con gas nitrógeno caliente, vapor o una mezcla de los mismos antes de la extracción.

[0010] En la etapa (a) del proceso de la presente invención, el catalizador gastado se trata con un extrayente seleccionado de agua, metanol, etanol o una mezcla de cualesquiera dos o más de los mismos. El tratamiento puede efectuarse poniendo en contacto el catalizador gastado con una corriente continua de extrayente en una columna rellena. Alternativamente, el extrayente y el catalizador gastado pueden mezclarse íntimamente juntos con agitación para generar una suspensión en la que se produce la extracción. La etapa (a) puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, pero es preferible acelerar el proceso llevándolo a cabo a una temperatura elevada adecuadamente en el intervalo de 30º a 100 ºC, preferentemente de 40º a 85 ºC.

[0011] El extrayente y el catalizador gastado se ponen en contacto juntos hasta que se encuentra que no puede eliminarse ácido heteropolitúngstico adicional en las condiciones de puesta en contacto. Esto puede ser fácilmente establecido para una temperatura dada extrayendo periódicamente una muestra de la mezcla, separando el extrayente y midiendo la concentración de tungsteno en él usando técnicas analíticas cuantitativas convencionales.

[0012] De los extrayentes desvelados, el agua es generalmente preferida debido a su capacidad para eliminar más ácido heteropolitúngstico del catalizador gastado y su no inflamabilidad. En comparación con el etanol, el uso de agua es ventajoso ya que no disuelve el coque. Sin embargo, el uso de etanol permite la eliminación del coque de bloqueo de los poros y puede, por consiguiente, mejorar la recuperación de ácido heteropolitúngstico. Por estos motivos puede ser ventajoso usar una mezcla de etanol y agua cuando se tratan grandes volúmenes de catalizador.

[0013] En la etapa (b) del proceso de la presente invención, el extrayente que contiene el ácido heteropolitúngstico se separa del catalizador gastado tratado usando cualquier método puesto en práctica por aquellos expertos en la materia para la separación de un líquido de un sólido a gran escala. Esto puede ser normalmente por filtración (por ejemplo, filtración a vacío, filtración centrífuga) o en el caso de una suspensión por decantación. En el supuesto caso de que el extrayente después de la separación contenga una cantidad significativa de material orgánico, puede ser necesario eliminar éste por extracción líquido-líquido usando un alcano del tipo citado anteriormente que es inmiscible con el extrayente. Puede usarse adición de agua para promover la separación.

[0014] El extrayente que contiene el ácido heteropolitúngstico producido en la etapa (b) generalmente contendrá cantidades significativas de metales de corrosión que han sido lixiviados del catalizador gastado en la etapa (a) anterior. Estos metales de corrosión son níquel, cobalto, cromo y hierro, es decir, los constituyentes típicos del acero. Es importante que los niveles de estos metales se reduzcan significativamente antes de que el ácido heteropolitúngstico sea reutilizado si el catalizador preparado con estos materiales a partir del proceso descrito en el presente documento va a mostrar características de rendimiento óptimas.

[0015] Si el ácido heteropolitúngstico va a usarse para fabricar catalizador para la deshidratación de etanol o etoxietano en eteno, entonces es importante que la relación molar de metal de corrosión total con respecto a ácido heteropolitúngstico sea inferior a 0,25 a 1. Para evitar confusión, se supone que el ácido heteropolitúngstico está completamente hidratado cuando se calcula el peso molecular. Para los diversos metales de corrosión también se prefiere que las relaciones molares individuales sean del siguiente modo: cromo inferior a 0,22 a 1; hierro, inferior a 0,15 a 1; níquel inferior a 0,1 a 1 y cobalto inferior a 0,8 a 1. Preferentemente, la relación molar de metales de corrosión totales con respecto a ácido heteropolitúngstico es inferior a 0,15 a 1, lo más preferentemente inferior a 0,1 a 1. Los metales de corrosión se eliminan en la etapa (c) del proceso que comprende poner en contacto el extrayente que contiene el ácido heteropolitúngstico con una resina de intercambio iónico de ácido fuerte. Esto puede tener lugar poniendo en contacto el extrayente que contiene el ácido heteropolitúngstico con una resina de intercambio catiónico de ácido fuerte. Un ejemplo típico de una resina tal es la familia Amberlyst© de resinas fabricadas por Rohm and Haas, por ejemplo, resina Amberlyst 15H o Amberlyst 35H. También pueden usarse resinas similares en especificación a estas resinas y fabricadas por otros, por ejemplo, Purolite© C145H. En una manera similar a la etapa (a), la etapa (c) puede llevarse a cabo en un lecho fijo o en una suspensión a una temperatura en el intervalo de temperatura ambiente a 100 ºC. Para el extrayente agua el intervalo preferido de temperatura es superior a 60 ºC e inferior a 90 ºC a presión atmosférica. Para el extrayente etanol el intervalo preferido de temperatura es inferior a 60 ºC a presión atmosférica. Puede ser ventajoso realizar esto a presión, particularmente cuando el tungsteno de un lecho fijo vaya a recuperarse o si va a usarse un disolvente volátil. El progreso de la eliminación de los metales de corrosión con el tiempo a una temperatura y condiciones dadas puede ir seguido de muestreo y análisis cuantitativo para determinar el tiempo de contacto óptimo para el intercambio iónico de forma que se cumplan los niveles residuales bajos citados anteriormente.

[0016] El extrayente que contiene el ácido heteropolitúngstico de la etapa (c) puede usarse directamente en la etapa (d) para la fabricación de catalizador nuevo (por ejemplo, poniendo en contacto la disolución con soporte nuevo). Alternativamente, si este producto está demasiado diluido, puede concentrarse primero por eliminación parcial del extrayente y si se desea puede eliminarse todo el extrayente para producir ácido heteropolitúngstico sólido.

[0017] El término ácido heteropolitúngstico, como se usa en el presente documento, incluye tanto los propios ácidos libres como las sales solubles de los mismos. Dichas sales incluyen, entre otras; metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio, como contraiones y/o sales de metales de transición (donde las sales pueden ser o bien sales completas o parciales), de ácidos heteropolitúngsticos. Los ácidos heteropolitúngsticos citados en la presente invención son aniones complejos de alto peso molecular que comprenden átomos metálicos unidos a oxígeno.

[0018] Normalmente, cada anión comprende 12-18 átomos de tungsteno unidos a oxígeno. Estos átomos rodean uno o más de los átomos centrales de una manera simétrica. Los átomos centrales son preferentemente silicio o fósforo, pero alternativamente pueden comprender uno cualquiera de una gran variedad de átomos de los grupos I-VIII en la Tabla periódica de elementos. Éstos incluyen cobre, berilio, cinc, cobalto, níquel, boro, aluminio, galio, hierro, cerio, arsénico, antimonio, bismuto, cromo, rodio, silicio, germanio, estaño, titanio, circonio, vanadio, azufre, telurio, manganeso níquel, platino, torio, hafnio, cerio, arsénico, vanadio, iones antimonio, telurio y yodo. Ácidos heteropolitúngsticos adecuados incluyen ácidos heteropolitúngsticos de Keggin, Wells-Dawson y Anderson-Evans-Perloff. Ejemplos específicos de ácidos heteropolitúngsticos adecuados son los siguientes:

ácido 18-tungstofosfórico	- $H_6[P_2WO_{62}].xH_2O$
ácido 12-tungstofosfórico	- $H_3[PW_{12}O_{40}].xH_2O$
ácido 12-tungstosilícico	- $H_4[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$
hidrógeno tungstosilicato de litio	- $Li_3H[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$

y las sales de ácido libre o parciales de los siguientes ácidos heteropolitúngsticos:

tungstofosfato de monopotasio	- $KH_5[P_2W_{18}O_{62}].xH_2O$
ácido 12-tungstosilícico monosódico	- $NaK_3[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$
tungstofosfato de potasio	- $K_6[P_2W_{18}O_{62}].xH_2O$

[0019] Además, pueden estar presentes mezclas de diferentes ácidos heteropolitúngsticos y sales en el catalizador gastado. Los preferidos a este respecto son descritos por la presente invención, son cualquiera de aquellos basados en las estructuras de Keggin o Wells-Dawson; más preferentemente el ácido heteropolitúngstico elegido para su uso en el proceso descrito por la presente invención es cualquiera: ácido tungstosilícico, o ácido tungstofosfórico. Más preferentemente, el ácido heteropolitúngstico será ácido 12-tungstosilícico

($H_4[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$).

[0020] Preferentemente, los ácidos heteropolitúngsticos empleados tendrán pesos moleculares superiores a 700 e inferiores a 8500, preferentemente superiores a 2800 e inferiores a 6000. Tales ácidos heteropolitúngsticos también incluyen complejos diméricos.

[0021] Los soportes de catalizador adecuados pueden ser, pero no se limitan a, montmorillonita, arcillas, bentonita, tierra de diatomeas, titania, carbono activo, alúmina, sílice-alúmina, cogeles de sílice-titania, cogeles de sílice-circonia, alúmina recubierta de carbono, zeolitas (por ejemplo, mordenita), óxido de cinc, óxidos pirolizados a la llama. Los soportes pueden ser óxidos mixtos, óxidos neutros o débilmente básicos. Se prefieren soportes de sílice, tales como soportes de gel de sílice y soportes producidos por la hidrólisis a la llama de $SiCl_4$. Los soportes preferidos están sustancialmente libres de metales o elementos extraños que podrían afectar adversamente la actividad catalítica del sistema. Así, soportes de sílice adecuados son al menos el 99 % p/p puros. Las impurezas ascienden a menos del 1 % p/p, preferentemente menos del 0,60 % p/p y lo más preferentemente menos del 0,30 % p/p. El volumen de poros del soporte es preferentemente superior a 0,50 ml/g y preferentemente superior a 0,8 ml/g.

[0022] Los soportes de sílice adecuados incluyen, pero no se limitan a, cualquiera de los siguientes: Grace Davison Davicat® Grade 57, Grace Davison Davicat® 1252, Grace Davison Davicat® SI 1254, Fuji Silysia CariAct® Q15, Fuji Silysia CariAct® Q10, Degussa Aerolyst® 3045 y Degussa Aerolyst® 3043. El diámetro promedio de las partículas del soporte es 2 a 10 mm, preferentemente 3 a 6 mm. Sin embargo, estas partículas pueden ser más pequeñas, por ejemplo 0,5-2 mm, en algunos casos.

[0023] El radio de poro promedio (antes de la impregnación con el ácido heteropolitúngstico) del soporte generalmente será 10 a 500 Å, preferentemente 30 a 175 Å, más preferentemente 50 a 150 Å y lo más preferentemente 60 a 120 Å. El área superficial de BET generalmente estará entre 50 y 600 m^2/g y lo más preferentemente entre 150 y 400 m^2/g. El soporte generalmente tendrá una resistencia a la compresión de partículas individuales promedio de al menos 1 kg de fuerza, adecuadamente al menos 2 kg de fuerza, preferentemente al menos 6 kg de fuerza y más preferentemente al menos 7 kg de fuerza. La densidad aparente del soporte generalmente será al menos 380 g/l, preferentemente al menos 395 g/l.

[0024] La resistencia a la compresión de partículas individuales será aquella determinada usando un dinamómetro Mecmesin que mide la fuerza mínima necesaria para comprimir una partícula entre placas paralelas. La resistencia a la compresión se basa en el promedio de la determinada para un conjunto de al menos 25 partículas de catalizador.

[0025] El área superficial de BET, volumen de poro, distribución del tamaño de poro y radio de poro promedio serán aquellos determinados a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno determinada a 77K usando un analizador de adsorción volumétrico estático Micromeritics TRISTAR 3000. El procedimiento usado será una aplicación de los métodos de normas británicas BS4359: Parte 1: 1984 'Recommendations for gas adsorption (BET) methods' y BS7591: Parte 2: 1992, 'Porosity and pore size distribution of materials' - Method of evaluation by gas adsorption. Los datos resultantes deben reducirse usando el método de BET (por encima del intervalo de presión 0,05-0,20 P/Po) y el método de Barrett, Joyner & Halenda (BJH) (para diámetros de poro de 20-1000 Å) para dar el área superficial y la distribución de tamaño de poro, respectivamente.

[0026] Las referencias adecuadas para los métodos de reducción de datos anteriores son Brunauer, S, Emmett, P H, & Teller, E, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309, (1938) y Barrett, E P, Joyner, LG & Halenda P P, J. Am Chem. Soc., 1951 73 373-380.

[0027] Un catalizador soportado en ácido heteropolitúngstico preferido que es adecuado para el tratamiento por el proceso de la presente invención es uno que tiene la siguiente característica:

PV >0,6-0,3 x [Carga de HPA/Área superficial de catalizador]

en la que PV es el volumen de poro del catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado secado (medido en ml/g de catalizador); Carga de HPA es la cantidad de heteropoliácido presente en el catalizador de heteropoliácido soportado secado (medida en micromoles por gramo de catalizador) y Área superficial de catalizador es el área superficial del catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado secado (medido en m^2 por gramo de catalizador).

[0028] La cantidad de ácido heteropolitúngstico impregnado sobre el soporte estará adecuadamente en el

intervalo del 10 % en peso al 80 % en peso y preferentemente entre el 20 % en peso y el 50 % en peso, basado en el peso total del ácido heteropolitúngstico y del soporte.

[0029] El peso del catalizador por desecación y el peso del soporte usado pueden usarse para obtener el peso del ácido sobre el soporte deduciendo el último del primero, dando la carga de catalizador como un término de "g de ácido heteropolitúngstico/kg de catalizador". La carga de catalizador en "gramos de ácido heteropolitúngstico/litro de soporte" también puede calcularse usando la densidad aparente conocida o medida, del soporte. La carga catalítica preferida del ácido heteropolitúngstico será 150 a 600 g de ácido heteropolitúngstico/kg de catalizador y la carga de ácido heteropolitúngstico promedio por área superficial del catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado secado será superior a 0,1 micromol/m^2. La cantidad de cloruro presente en/sobre dicho catalizador soportado de ácido heteropolitúngstico será inferior a 40 ppm, preferentemente inferior a 25 ppm y lo más preferentemente inferior a 20 ppm.

[0030] El proceso de la presente invención, aunque aplicable a escala comercial a una gama de catalizadores de ácido heteropolitúngsticos gastados, y es especialmente adecuado para tratar catalizadores gastados usados en la conversión de alcoholes y alcoxialcanos en alquenos en alquenos, especialmente la conversión de etanol, etoxietano y mezclas de los mismos que contienen agua en eteno.

[0031] La presente invención se ilustra ahora con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

[0032] Se disponen 45 g (73 ml) de un catalizador de ácido silicotúngstico soportado en sílice gastado (<4 mm de diámetro) en un reactor de lecho fijo. Entonces se pasa un flujo continuo de agua destilada a 80 ºC a través del lecho fijo a una LHSV de 0,5 h^{-1} durante un periodo de seis horas y se recoge el eluyente esencialmente incoloro. El análisis de este efluente muestra que se recupera aproximadamente el 70 % del ácido silicotúngstico. El eluyente se pasa entonces a través de un lecho fijo de resina de intercambio iónico Amberlyst 15H a la misma temperatura para eliminar cualquier metal de corrosión y el efluente se recoge otra vez. Se recupera ácido silicotúngstico sólido esencialmente puro de este eluyente usando un evaporador rotatorio (a 70 ºC e inferior a 0,1 MPa de presión) seguido de posterior secado a 100 ºC en una estufa.

[0033] Normalmente, el eluyente del lavado de la primera etapa citado anteriormente contiene 11 ppm de hierro, 2 ppm de cromo, 4 ppm de níquel y <2 ppm de cada uno de molibdeno, manganeso y cobre. Después del tratamiento con la resina de intercambio iónico, el contenido de metales de corrosión del eluyente es 3 ppm de hierro y <2 ppm de cromo, níquel, molibdeno, manganeso y cobre.

Ejemplo 2 y 3

[0034] Se llevan a cabo experimentos equivalentes al ejemplo 1 en los que el lavado del catalizador a 20 ºC (ejemplo 2) y 50 ºC (ejemplo 3) conduce a la recuperación de aproximadamente el 60 y 65 %, respectivamente, del ácido silicotúngstico.

Ejemplo 4

[0035] Se repite el ejemplo 1, excepto que se disponen 45 g (73ml) del ácido silicotúngstico soportado en sílice gastado (<4 mm de diámetro) en un reactor de lecho fijo y se pasa un flujo continuo de etanol absoluto a una LHSV de 0,5 h^{-1} durante un periodo de seis horas a 20 ºC a través del lecho y se recoge el eluyente. El análisis del eluyente muestra que se recupera aproximadamente el 60 % del ácido silicotúngstico. El eluyente es verde oscuro/marrón, que indica la presencia de materia orgánica disuelta. Esta materia orgánica deriva del coque sobre el catalizador gastado.

Ejemplos 5 a 21

[0036] Se llevaron a cabo experimentos adicionales como se detalla en la tabla a continuación.

Ejemplo	Disolvente	Tamaño de partícula del catalizador gastado (mm)	Peso de catalizador (g)	Volumen de catalizador (ml)	Temperatura (ºC)	LHSV (ml de disolvente / ml de catalizador / h-1)	Tiempo de extracción total (h)	Tungsteno recuperado (%)
Ejemplo 1	Agua	<4	45	73	80	0,5	6	73
Ejemplo 2	Agua	<4	45	73	20	0,5	6	61
Ejemplo 3	Agua	<4	45	73	50	0,5	6	65
Ejemplo 4	Etanol	<4	45	73	20	0,5	6	58
Ejemplo 5	Etanol	<4	20	38	20	2	6	59
Ejemplo 6	Etanol	<4	20	38	20	5	6	50
Ejemplo 7	Etanol	<4	20	38	20	8	6	44
Ejemplo 8	Etanol	<4	20	38	20	10	6	35
Ejemplo 9	Etanol	<4	20	38	40	2	6	34
Ejemplo 10	Etanol	<4	20	38	40	5	6	41
Ejemplo 11	Etanol	<4	20	38	40	8	6	32
Ejemplo 12	Etanol	<4	20	38	40	10	6	32
Ejemplo 13	Etanol	<4	20	38	60	2	6	25
Ejemplo 14	Etanol	<4	20	38	60	5	6	19
Ejemplo 15	Etanol	<4	20	38	60	8	6	13
Ejemplo 16	Etanol	<4	20	38	60	10	6	4
Ejemplo 17	Etanol	<4	20	38	20	0,5	6	62
Ejemplo 18	Etanol	<4	20	38	20	0,5	6	59
Ejemplo 19	Etanol	<4	20	38	20	0,2	6	66
Ejemplo 20	Etanol	<1	20	38	20	0,2	6	71
Ejemplo 21	Agua	<1	45	73	80	0,5	6	80

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de recuperación de ácido heteropolitúngstico de un catalizador gastado que comprende un ácido heteropolitúngstico soportado, **caracterizado porque** el proceso comprende:

(a) poner en contacto el catalizador gastado con un extrayente seleccionado de agua, metanol, etanol o una mezcla de dos cualesquiera o más de los mismos durante un tiempo suficiente para extraer al menos parte del ácido heteropolitúngstico del mismo;
(b) separar el extrayente que contiene el ácido heteropolitúngstico del catalizador gastado tratado;
(c) poner en contacto el extrayente que contiene el ácido heteropolitúngstico con una resina de intercambio iónico de ácido fuerte para eliminar el níquel, cobalto, cromo y hierro que han sido lixiviados del catalizador gastado en la etapa (a) contenidos en él y
(d) recuperar el extrayente tratado que contiene el ácido heteropolitúngstico para uso posterior.

2. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el heteropoliácido es ácido tungstosilícico o ácido tungstofosfórico.

3. Un proceso según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el catalizador gastado se lava antes de la etapa (a) con un líquido orgánico para eliminar el coque blando.

4. Un proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 40 ºC a 85 ºC.

5. Un proceso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el extrayente es una mezcla de etanol y agua.

6. Un proceso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el extrayente es agua.

7. Un proceso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el extrayente es etanol, y la etapa (c) va precedida de una etapa en la que se elimina el coque blando disuelto en el extrayente usando extracción líquido-líquido.

8. Un proceso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el catalizador gastado se ha usado para efectuar la deshidratación de etoxietano, etanol o mezclas de los mismos para formar eteno.

9. Un proceso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el ácido heteropolitúngstico recuperado es reutilizado para preparar ácido heteropolitúngstico soportado nuevo.

10. Un proceso según la reivindicación 3, **caracterizado porque** el líquido orgánico es un alcano C_6 a C_{10} o una mezcla de este.