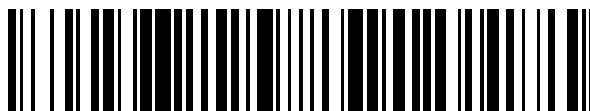


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 786 031**

51 Int. Cl.:

B01J 20/12 (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
C01B 39/36 (2006.01)
B01D 15/00 (2006.01)
B01J 39/26 (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01)
B01D 53/04 (2006.01)
C10G 25/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2011 PCT/EP2011/072472**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.06.2012 WO12076725**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2011 E 11810813 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 2648839**

54 Título: **Zeolitas granuladas con elevada capacidad de adsorción para la adsorción de moléculas orgánicas**

30 Prioridad:

10.12.2010 DE 102010054069
10.06.2011 DE 102011104006

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.10.2020

73 Titular/es:

SÜD-CHEMIE IP GMBH & CO. KG (100.0%)
Arabellastrasse 4a
81925 München, DE

72 Inventor/es:

SOHLING, ULRICH;
ZAVREL, MICHAEL;
KRAUS, MICHAEL;
HOFMANN, SANDRA y
VOGEL, SANDRA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 786 031 T3

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

Zeolitas granuladas con elevada capacidad de adsorción para la adsorción de moléculas orgánicas

La invención se refiere a zeolitas granuladas con una elevada capacidad de adsorción de moléculas orgánicas y al empleo de las zeolitas con el fin de adsorber moléculas orgánicas de líquidos o corrientes gaseosas.

5 Biocombustibles, tales como, por ejemplo bioetanol, tienen un balance de CO₂ favorable y adquieren cada vez más importancia como sustancias sustitutivas de combustibles fósiles. Como bioetanol se designa etanol que se produjo exclusivamente a partir de biomasa (portador de carbono renovable) o de porciones biodegradables de residuos y que está previsto para uso como biocombustible. Si el etanol se produce a partir de residuos vegetales, madera, paja o plantas enteras, también se le denomina etanol de celulosa. Los combustibles de etanol se utilizan como
10 portadores de energía en motores de combustión y celdas de combustible. Particularmente el empleo como sustituto o bien aditivo de la gasolina en vehículos automóviles y, recientemente, también motores de aviación, ha adquirido importancia, ante todo en relación con la problemática cada vez más evidente en relación con los combustibles fósiles.

15 La producción, hasta ahora habitual, a partir de almidón y caña de azúcar, no puede cubrir la creciente demanda de bioetanol. Las superficies de cultivo agrícolas que se encuentran a disposición solo de manera limitada, problemas ecológicos en el caso de la intensificación necesaria de la agricultura y la competencia con el mercado alimentario limitan la producción de bioetanol a estas vías habituales.

20 En el marco de los aumentos de precio internacionales para materias primas y alimentos y en relación con las problemáticas que resultan de ello se analiza también el papel del bioetanol como competencia a la producción de alimentos. Particularmente en los países productores, el aprovechamiento de plantas de cultivo, que sirven también para la obtención de alimentos, ha conducido a un rápido aumento de los precios de los alimentos, dado que los compradores nativos se encuentran en directa competencia con los compradores de bioetanol en las naciones industriales occidentales. En México esto ha conducido ya, por decreto-ley, a una regulación estatal del precio del maíz, dado que éste es elaborado a gran escala para formar etanol para vehículos norteamericanos.

25 El cultivo de plantas energéticas que sirven realmente para la producción de alimentos se designó ya varias veces como riesgo para la alimentación de la población mundial. A partir de 100 kg de cereales se pueden fabricar, por ejemplo, aproximadamente 100 kg de pan, pero solo 25 litros de bioetanol. Con la cosecha de una hectárea de superficie de cultivo de cereales se puede alimentar a aproximadamente 18 personas durante un año o producir bioetanol para un vehículo con un consumo medio y moderado de kilometraje durante un año. Según ello, el
30 funcionamiento de un vehículo consume la misma cantidad de cereales que la necesaria para la alimentación de 18 personas.

Una alternativa consiste en aprovechar plantas útiles o residuos vegetales inadecuados para la alimentación humana. Estos materiales consistentes principalmente en celulosa, hemicelulosa y lignina resultan, por ejemplo, en la obtención de aceites comestibles o en el tratamiento de la caña de azúcar en cantidades elevadas (a menudo, incluso como sustancias residuales). Estas materias primas son más económicas que las materias primas agrarias ricas en almidón o azúcar. Además, la biomasa potencialmente aprovechable por unidad de superficie es mayor, el balance de CO₂ es más positivo y el cultivo es en parte claramente menos contaminante del medio ambiente.

40 El etanol que se produce a partir de residuos vegetales se denomina etanol de celulosa o etanol de lignocelulosa. A diferencia del bioetanol habitual, el etanol de celulosa posee un mejor balance de CO₂ y no compete con la industria alimentaria. En este caso, se pretende transformar en las denominadas biorrefinerías la celulosa y hemicelulosa en azúcares fermentables, tales como glucosa y xilosa, y fermentar levaduras directamente en etanol. La lignina podría utilizarse como combustible para impulsar el proceso. En el caso de procesos biotecnológicos de este tipo, el bioetanol precipita en mezcla con agua. En el caso de utilizar microorganismos que pueden fermentar todos los azúcares que se manifiestan, en particular los azúcares consistentes en cinco átomos de carbono, tales como xilosa,
45 la concentración de etanol alcanzable se encuentra en un nivel muy bajo. Por ejemplo, Domínguez et al. (Biotech. Bioeng., 2000, Vol. 67, págs. 336-343) pudieron demostrar que la reacción de azúcares C5 para dar etanol es inhibida con la levadura *Pichia stipitis* en solo un 2% (p/v) de etanol. En el caso de estas bajas concentraciones de etanol, el consumo de energía para una destilación es tan elevado que se elimina, por lo tanto, una separación destilativa del etanol. No obstante, en el estado de la técnica no se conocen hasta ahora procedimientos para la
50 producción de etanol de lignocelulosa que posibiliten una producción rentable y, en particular una purificación efectiva, duradera y ahorrativa de energía.

En procesos técnicos se emplean ya agentes de adsorción a base de zeolitas con sus propiedades específicas, tal como elevada estabilidad química y térmica, la existencia de un sistema regular de poros del canal en el intervalo subnanométrico, así como la configuración de interacciones específicas con moléculas adsorbidas en virtud de una
55 composición de cationes variable.

Así, se emplean zeolitas en el sector del secado de gases o líquidos, en particular en el sector de la descomposición del aire (criogénica o no criogénica) y, aquí, en particular, en agentes de adsorción basados en zeolita faujasita (tipo X). Por la expresión "zeolita faujasita" se entiende una clase de aluminosilicatos cristalinos que también se presentan

como mineral natural. Importancia económica la tienen, sin embargo, solo los productos sintéticos con estructura faujasita. Dentro de estas zeolitas con estructura faujasita se ha impuesto una subdivisión adicional en función de la composición (en especial según la relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). Así, productos con una $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mayor que 3,0 se designan como zeolitas Y, aquellos con una $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ menor que 3,0, como zeolitas X.

- 5 Lo desventajoso de tipos clásicos de zeolita (A y, en particular, faujasitas) es que son sensibles frente a un tratamiento térmico (hidrotérmico). Mediante solicitaciones térmicas, en particular en presencia de vapor de agua, se puede modificar fundamentalmente la estructura cristalina de las zeolitas y con ello, también, sus propiedades. Si se utilizan granulados de zeolita, otro inconveniente estriba en que el aglutinante necesario para la estabilidad de los granulados no tiene efecto alguno como agente de adsorción. Por lo tanto, la descomposición térmica de los
- 10 formadores de poros se ha de llevar a cabo de manera que se evite la sollicitación térmica/hidrotérmica del granulado, lo cual requiere de una complejidad adicional. La problemática de la sollicitación térmica afecta ya al fraguado de los aglutinantes minerales empleados clásicamente (tales como, p. ej., atapulgita) que - con el fin de poder formar cuerpos moldeados resistentes a la presión y al desgaste - deben experimentar un tratamiento térmico en el intervalo de 500 a 600 °C (p. ej., documento US 6.743.745).
- 15 Con el fin de poder llevar a cabo a gran escala los procedimientos precedentemente descritos es necesario, sin embargo, transformar polvos de zeolita correspondientes en granulados con el fin de mantener dentro de unos límites aceptables las pérdidas de presión en las correspondientes columnas adsorbentes. Para ello, los correspondientes granulados deben ser, por una parte, lo suficientemente estables mecánicamente, por otra parte se ha de evitar mediante la correspondiente formulación que mediante los aglutinantes se reduzca fuertemente la
- 20 capacidad de adsorción de las zeolitas en comparación con los polvos correspondientes. Además, el granulado debería adsorber la menor agua posible, lo cual requiere aglutinantes con una baja retención de agua. Ante estos antecedentes, granulados con aglutinantes hidrofílicos, tales como, por ejemplo, óxido de aluminio, no son eficaces. Durante el proceso de sinterización, la hidrofobicidad de las zeolitas no debería reducirse mediante la incorporación de aluminio procedente de los aglutinantes en la estructura de la zeolita.
- 25 Según el estado de la técnica, se conoce una serie de procesos con los que polvos de zeolita son transformados en granulados con tamaños de 100 µm hasta varios milímetros. Estos incluyen, primeramente, un proceso de granulación con aglutinantes que la mayoría de las veces son de naturaleza inorgánica, un proceso de secado a temperaturas entre 80 y 200°C, así como un proceso de sinterización a temperaturas de 400 a 800°C. Como procesos de granulación se emplean procedimientos conocidos. Por una parte, esto podría ser una granulación por rodillos, en la que la mezcla de polvos es enrollada con ayuda de un líquido con un denominado plato de granulación. Además, la conformación puede tener lugar a través de prensado por extrusión y posterior desmenuzamiento. Finalmente, también puede llevarse a cabo una granulación a través de un lecho fluido generado mecánicamente.
- 30 El documento DD 0154009 describe un procedimiento para la preparación de granulados zeolíticos altamente resistentes al desgaste y exentos de polvo mediante mezclado de polvo de zeolita de sodio con arcilla caolínica en una relación cuantitativa de 70-60 a 30-40, granulación y calcinación a 500-550°C, seguido de una cristalización posterior y calcinación renovada a 500-550°C, caracterizado porque la cristalización posterior se lleva a cabo en las aguas madre de cristalización que resultan durante la preparación de la zeolita A de sodio. Mediante la cristalización posterior se han de aumentar tanto la capacidad de adsorción de los granulados como la resistencia mecánica.
- 35 El documento DD 268122 A3 describe un procedimiento para la preparación de granulados de tamices moleculares con el que se pueden preparar granulados que poseen tanto buenas propiedades de adsorción como mecánicas. De acuerdo con la invención, estos granulados se preparan mediante mezclado de una arcilla rica en montmorillonita y una arcilla rica en caolinita como aglutinantes junto con el polvo de tamiz molecular bajo la adición de agua, secado y calcinación. En esta invención se encontró que la proporción de la arcilla rica en montmorillonita se ha de encontrar en el orden de magnitud de 5-30% y la de la arcilla rica en caolinita en el aglutinante debe estar en el intervalo de 95-70%.
- 40 El documento DD 294921 A5 describe el uso de un agente de adsorción zeolítico con una cinética de adsorción mejorada. En este caso, se trata de un empleo para la adsorción de agua y vapor de agua en vidrios aislantes y no de la unión de moléculas orgánicas tal como en la presente invención.
- 45 El documento DE 121092 describe un procedimiento para la preparación de granulados de zeolita con capacidades de adsorción dinámicas mejoradas manteniendo las resistencias mecánicas elevadas conocidas. Como aglutinante para los granulados de zeolita se emplean arcillas con una superficies según BET entre 10 y 40 m²/g.
- 50 Después de la mezclado del polvo de zeolita con el aglutinante, la mezcla se plastifica con agua en una amasadora y se conforma en una prensa de extrusión para formar cordones con diámetros de 3 mm. Los cordones se secan y se calcinan durante 6 h a 600°C. Según las realizaciones de este documento (página 3), no es favorable granular con arcillas con alta capacidad de expansión, tales como, p. ej., minerales arcillosos ilíticos y montmorilloníticos, dado que estos generan en los granulados resistencias mecánicas ciertamente extraordinarias, pero para ello conducen a capacidades de adsorción dinámicas empeoradas. Por capacidad de adsorción dinámica se entiende en este caso la cantidad de material adsorbido con el que se carga como máximo un lecho de tamiz

molecular que se encuentra en el adsorbedor y recorrido por una corriente de gas o líquido que contiene el material adsorbido, si en el caso de una velocidad de flujo determinada, la concentración de material adsorbido no debe rebasar en la salida del adsorbedor un valor determinado.

5 El documento WO 8912603 describe un proceso para la preparación de aglomerados de zeolita para tamices moleculares, en el que el propio aglutinante es una zeolita. En el proceso se procede de modo que se prepara una pasta a base de un polvo de zeolita, un sol de sílice y una solución de aluminato de sodio. Ésta se extrude, se deja madurar a la temperatura ambiente, luego se trata térmicamente y se calcina. A partir del sol de sílice y el aluminato de sodio se ha de configurar la correspondiente zeolita durante el proceso de preparación. El proceso incluye un secado a 50-100 °C y una calcinación a temperaturas entre 450 y 600°C.

10 El documento EP 0124736 B1 describe granulados de zeolita ligados a silicato, así como un procedimiento para su preparación y su uso. El proceso se caracteriza porque se lleva a cabo un intercambio completo de los iones sodio en el aglutinante que habitualmente representa vidrio soluble, con otros cationes de metales, en el que la zeolita contiene un catión que no está presente en el aglutinante. Habitualmente, en este caso se procede de modo que la zeolita se granula primeramente con vidrio soluble, se seca y se sinteriza. Seguidamente, a través de un intercambio de iones, se introduce magnesio en los granulados. Para ello, los granulados se empaquetan en una columna. Después, sigue de nuevo una etapa de secado y de calcinación. Este procedimiento es demasiado complejo como para poder emplearlo en general para la producción de granulados o bien tamaños de zeolita diferentes.

15 El documento DE 3208672 A1 describe una zeolita granular resistente al desgaste y un procedimiento para su preparación. Los granulados de zeolita se caracterizan porque se componen de un núcleo y una envoltente, en donde el núcleo y la envoltente contienen diferentes relaciones de zeolita y aglutinante de alúmina. La preparación de los granulados tiene lugar según se conoce en estado de la técnica, es decir, primeramente conformación, en segundo lugar secado durante 3 h a 100-150°C y, en tercer lugar, sinterización durante 3 h a 550 ± 30°C. Se expone que el producto final presenta extraordinarias propiedades zeolíticas, tales como capacidad de adsorción y capacidad de intercambio de iones, al igual que también extraordinarias propiedades mecánicas, tales como resistencia al desgaste y resistencia a la compresión. Como aplicación se ha examinado esencialmente la adsorción de agua. En este caso, no se trata de una adsorción de moléculas orgánicas a partir de la fase gaseosa.

20 El documento EP 0124737 B1 reivindica granulados de zeolita ligados a magnesio del tipo zeolita A, así como a un procedimiento para su preparación y su uso. Los granulados se caracterizan por su adsorción de gases orgánicos. Se protegen granulados de zeolita A que se prepararon conforme a la invención del documento EP 0124736 B1 antes expuesto.

25 El documento US 6.264.881 B1 describe un procedimiento para la preparación de aglomerados de zeolita LSX. En el mismo se describe un proceso para la preparación de aglomerados de faujasita-X que contienen al menos 95% de faujasita-LSX (relación Si/Al = 1). Los granulados se preparan a partir de zeolita LSX y un aglutinante que se compone de laponita (hectorita sintética). Según los Ejemplos, los granulados que se forman con 10% de laponita presentan una capacidad de adsorción para oxígeno y nitrógeno esencialmente mayor que los que se preparan con 15 % de arcilla de atapulgita como aglutinante.

30 El documento EP 1468731 A1 describe un procedimiento para la preparación de zeolitas conformadas y un procedimiento para la separación de impurezas a partir de una corriente gaseosa. En este caso se trata de una zeolita conformada sobre la base de una faujasita del tipo 13X o del tipo LSX o de una mezcla de ambos tipos. Estos se elaboran para formar un granulado con un aglutinante que, en parte, es altamente disperso. De acuerdo con la reivindicación 1, en el caso del aglutinante se trata de atapulgita. Los cuerpos o bien granulados de zeolita brutos se secan y calcinan después de la conformación. La densidad aparente de los granulados es > 550 g/l, la proporción del aglutinante en el agente de adsorción acabado se encuentra, de acuerdo con la reivindicación 3, entre 3 y 30 % en peso. Sin embargo, el aglutinante puede contener también 10-90% de un ligante de arcilla habitual. Con ello, se argumenta que la formulación de granulado especial es particularmente adecuada para purificar corrientes gaseosas de vapor de agua y dióxido de carbono como impureza, en donde las formulaciones de granulado especiales presentan una elevada vida útil y una capacidad de adsorción extraordinariamente elevada.

35 El documento WO 0001478 describe un adsorbente a base de un tamiz molecular para la purificación de gases y un procedimiento para la preparación de este adsorbente. El granulado se basa en la forma sódica de una faujasita de bajo contenido en sílice que contiene una relación de silicio/aluminio de aproximadamente 1,8 a 2,2 con un contenido en potasio residual menor que 8% y un aglutinante. El granulado se ha de emplear para la separación de dióxido de carbono y agua a partir de gases.

40 El documento WO 03061820 A2 describe un proceso para la preparación de adsorbentes basados en tamices moleculares. Estos se basan en mezclas de zeolitas y atapulgitas altamente dispersas. Los cuerpos moldeados se emplean para la purificación de gases o líquidos. El sector de empleo para la purificación de los gases se encuentra en la aplicación en la denominada adsorción por oscilación de presión (PSA) y adsorción por oscilación de temperatura (TSA). El tamaño de los poros de los cuerpos moldeados se aumenta con ello también debido a que se añaden materiales orgánicos que se calcinan sin dejar residuos durante el proceso de sinterización, tales como, p. ej., sisal, lino, almidón de maíz, lignosulfonatos, derivados de celulosa, etc. El empleo de los cuerpos moldeados se

encuentra en el secado de corrientes de productos gaseosos, tales como, p. ej., etanol gaseoso, en la separación de nitrógeno a partir de corrientes de aire, así como en la separación de compuestos con contenido en azufre u oxígeno procedentes de corrientes hidrocarbonadas. En otra aplicación, se indica la separación de monóxido de carbono, dióxido de carbono y nitrógeno a partir de corrientes de gases hidrógeno.

5 El documento WO 2008/152319 A2 describe aglomerados redondos que se basan en zeolitas, así como un proceso para su preparación y su empleo en procesos de adsorción o en la catálisis. Se protegen aquí zeolitas aglomeradas que contienen un contenido en zeolita de al menos 70, preferiblemente al menos 80, de manera particularmente preferida al menos 90 % en peso, consistiendo el resto de la composición en un material inerte. Las zeolitas se caracterizan de acuerdo con la reivindicación 1 por valores $D_{50} < 600 \mu\text{m}$, una densidad aparente de $0,5\text{-}0,8 \text{ g/cm}^3$,
10 así como por otras propiedades que se recogen en la reivindicación 1. La reivindicación 2 limita la composición al empleo de zeolita A, faujasita, zeolita X, Y, LSX, chabasita y clinoptilolita. Según la reivindicación 3, el material inerte se compone de una arcilla o de una mezcla de arcillas. Aquí, se indica un amplio espectro de arcillas. La preparación de los granulados tiene lugar en un plato de granulación. Finalmente, se seca y se sinteriza durante 2 h a 550°C .

15 El documento WO 2008/009845 A1 describe adsorbentes de zeolita aglomerados, un procedimiento para su preparación, así como sus sectores de empleo. En este documento se trata esencialmente de una granulación de zeolita X con un relación de silicio/aluminio entre $1,15 < \text{Si} / \text{Al} \leq 1,5$. Como sectores de empleo se indican la adsorción de para-xileno en compuestos aromáticos de C8, fracciones hidrocarbonadas y líquidos, pero también la separación de azúcares, polialcoholes, cresoles e isómeros de tolueno sustituidos.

20 El documento WO 2009/109529 A1 describe un granulado de agente de adsorción a base de zeolita X con estructura de faujasita y una relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de $\geq 2,1 - 2,5$, en donde el granulado presenta un diámetro medio de los poros de transporte de $> 300 \text{ nm}$ y una porción despreciable de mesoporos, y en donde las propiedades mecánicas del granulado son al menos igual o mejores que las de un granulado basado en zeolita X conformado mediante un aglutinante inerte, y las capacidades de adsorción en equilibrio para agua, CO_2 y nitrógeno son idénticas a las de un polvo de zeolita X puro con una composición equiparable.

25 El documento US 6.171.568 B1 da a conocer piezas prensadas en bruto que comprenden zeolita Y desaluminada con una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 200, así como bentonita "Westone-L" (que contiene montmorillonita, un silicato estratificado) o bien sepiolita.

30 La presente invención tenía entonces la misión de proporcionar granulados para la adsorción de moléculas orgánicas a partir de gases y líquidos que presenten una estabilidad suficientemente elevada también para empaquetamientos de columnas técnicos, una elevada capacidad de adsorción para las moléculas diana, pero, al mismo tiempo, bajas capacidades de adsorción para el agua.

Sorprendentemente, se encontró entonces que granulados de este tipo se pueden preparar a partir de una zeolita y determinados mineral o minerales arcillosos como aglutinante.

La presente invención se refiere, por lo tanto, en un primer aspecto, a un granulado de acuerdo con la reivindicación 1.

35 Granulados que comprenden al menos una zeolita y al menos un mineral arcilloso con una capacidad de intercambio de cationes menor que $200 \text{ meq}/100 \text{ g}$, encontrándose la proporción de iones monovalentes en la capacidad de intercambio de cationes del mineral arcilloso en menos del 50%, son adecuados para solucionar el problema de acuerdo con la invención.

40 Como zeolita puede emplearse cualquier zeolita que sea conocida para el experto en la materia como adecuada para la finalidad de acuerdo con la invención. Particularmente adecuadas y preferidas son en este caso zeolitas hidrofóbicas, en particular zeolitas con una relación de $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ de al menos 20, preferiblemente al menos 100, más preferiblemente al menos 200, de manera particularmente preferida al menos 350 y lo más preferiblemente al menos 500. En este caso, es asimismo posible que el granulado comprenda dos o más zeolitas diferentes. Éstas pueden presentarse en proporciones iguales o diferentes. Zeolitas de acuerdo con la invención son zeolitas elegidas del grupo consistente en β -zeolita, silicalita, mordenita, USY, ferrierita, erionita, zeolita MFI y sus mezclas. Combinaciones preferidas fueron, por ejemplo, aquellas a base de zeolita MFI y zeolita beta.

45 Zeolitas preferidas presentan un tamaño medio de poros de al menos $3,5 \text{ \AA}$ y a lo sumo de $10 \text{ \AA}$, preferiblemente al menos $4 \text{ \AA}$ y a lo sumo de $8 \text{ \AA}$, y lo más preferiblemente de al menos $5 \text{ \AA}$. Zeolitas preferidas presentan, además, preferiblemente un tamaño medio de los canales y de la superjaula de al menos $1 \text{ \AA}$ y a lo sumo de $20 \text{ \AA}$. Además, es posible que el tamaño medio de los poros de las zeolitas se encuentre en a lo sumo $20 \text{ \AA}$, preferiblemente en a lo sumo $10 \text{ \AA}$ y de manera particularmente preferida en a lo sumo en $7 \text{ \AA}$.

50 Como mineral arcilloso puede emplearse cualquier mineral arcilloso que cumpla la premisa de una capacidad de intercambio de cationes de a lo sumo $200 \text{ meq}/100 \text{ g}$, encontrándose la proporción de iones monovalentes en la capacidad de intercambio de cationes del mineral arcilloso en a lo sumo 50%. Particularmente preferidos son minerales arcillosos con una capacidad de intercambio de cationes de a lo sumo $150 \text{ meq}/100 \text{ g}$, más preferiblemente de a lo sumo $100 \text{ meq}/100 \text{ g}$, asimismo de manera preferida de a lo sumo $80 \text{ meq}/100 \text{ g}$, de manera particularmente preferida de a lo sumo $60 \text{ meq}/100 \text{ g}$, preferiblemente de a lo sumo $50 \text{ meq}/100 \text{ g}$ y lo más

preferiblemente de a lo sumo 40 meq/ 100 g. Además, es posible que la capacidad de intercambio de cationes del mineral arcilloso se encuentre en al menos 1 meq/ 100 g, preferiblemente en al menos 10 meq/100 g, más preferiblemente en al menos 15 meq/ 100 g y lo más preferiblemente en al menos 20 meq/ 100 g.

En este caso se prefiere, además, que la proporción de iones monovalentes en la capacidad de intercambio de cationes se encuentre preferiblemente en a lo sumo 45 %, más preferiblemente en a lo sumo 35 %, asimismo de manera preferida en a lo sumo 30 %. Particularmente preferidos son en este caso minerales arcillosos con una capacidad de intercambio de cationes de a lo sumo 110 meq /100 g y una proporción de iones monovalentes en la capacidad de intercambio de cationes de a lo sumo 20 %. Además, es posible que la proporción de iones monovalentes en la capacidad de intercambio de cationes se encuentre en al menos 1 %, preferiblemente en al menos 5 %.

La proporción de cationes bivalentes, en particular de los iones calcio en la capacidad de intercambio de cationes del mineral arcilloso se encuentra en este caso preferiblemente en al menos 40 %, más preferiblemente en al menos 40 %, de manera particularmente preferida en al menos 50 %, más preferiblemente en al menos 60 % y lo más preferiblemente en al menos 70 %. Además de ello, en formas de realización adicionales es posible que la proporción de cationes bivalentes, en particular de los iones calcio, se encuentre en a lo sumo 99 % o a lo sumo 90 %.

Además, en el marco de la presente invención es particularmente preferido que la proporción de iones sodio en la capacidad de intercambio de cationes se encuentre en a lo sumo 25 %, más preferiblemente en a lo sumo 15 %, más preferiblemente en a lo sumo 5 % y lo más preferiblemente en a lo sumo 1 %. Además, es posible que la proporción de iones sodio en la capacidad de intercambio de cationes se encuentre en al menos 0,01 % o en al menos 0,1 %, o también en al menos 1 %. Asimismo, se prefiere que el material arcilloso esté exento de iones sodio intercambiables.

Particularmente preferido es un granulado en el que el al menos un mineral arcilloso presente una relación de iones bivalentes Ca^{2+} y Mg^{2+} a iones monovalentes, como suma de $\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Li}^+$, determinada a partir de mediciones de la capacidad de intercambio de cationes, que se encuentre entre 1:2 y 20:1.

Además, en el marco de la presente invención se prefiere que el al menos un mineral arcilloso sea un silicato estratificado.

Básicamente, en el marco de la presente invención se puede emplear cualquier silicato estratificado que cumpla la especificación de una capacidad de intercambio de cationes de a lo sumo 200 meq/100 g y una proporción de iones monovalente en la capacidad de intercambio de cationes de a lo sumo 50 %. Particularmente preferidos en este caso son silicatos estratificados esmectíticos, tales como montmorillonita, alietita, corrensita, kulkeita, lunijianlaíta, rectorita, saliotita, tarasovita, tosudita, beidelita, brinrobertsita, nontronita, swinefordita, volkonskoita, yakhontovita, hectorita, ferrosaponita, saponita, sauconita, spadaíta, stevensita, zincsilita. En este caso, es asimismo posible que el granulado comprenda dos o más minerales arcillosos diferentes. Estos pueden presentarse en proporciones iguales o diferentes. Por ejemplo, pueden emplearse combinaciones a base de saponitas y montmorillonitas.

Otros silicatos estratificados preferidos que pueden emplearse para la preparación de los granulados de acuerdo con la invención son los del grupo talco-pirofilita. Ejemplos son talco, pirofilita y kerolita. Finalmente, se prefieren también silicatos estratificados que representen mezclas o bien sistemas de almacenamiento alternativo (minerales) de silicatos estratificados del grupo de talco-pirofilita y silicatos estratificados esmectíticos. Un ejemplo de ello lo representan las arcillas de kerolita-stevensita, tal como se describen en J. L. de Vidales et al., capas mixtas de kerolita-stevensita de la Cuenca de Madrid, España Central, Clay Minerals (1991) 26, 329-342. Se prefieren relaciones de kerolita a stevensita de 3:1 a 1:3. Alternativamente, pueden emplearse minerales arcillosos que se compongan de mezclas de saponita y kerolita, encontrándose su relación preferiblemente entre 3:1 y 1:3.

En formas de realización particularmente preferidas, el silicato estratificado es un mineral del grupo del talco-pirofilita. Asimismo particularmente preferido es que el silicato estratificado sea una mezcla natural o sintética a base de una arcilla del grupo de talco-pirofilita y una arcilla esmectítica.

Además, de acuerdo con una forma de realización particular de la presente invención, se prefiere que la proporción del mineral arcilloso en el granulado se encuentre en conjunto en a lo sumo 20 % en peso, preferiblemente en a lo sumo 15 %, más preferiblemente en a lo sumo 10 % en peso, asimismo de manera preferida en a lo sumo 5 % en peso. Además, es posible que la proporción del mineral arcilloso en el granulado se encuentre en al menos 0,01 % en peso, preferiblemente en al menos 1 % en peso, más preferiblemente en al menos 3 % y de manera particularmente preferida en al menos 5 % en peso.

El granulado de la presente invención presenta preferiblemente un tamaño medio de 1 a 7 mm, más preferiblemente de 2 a 6 mm y de manera particularmente preferida de 3 a 5 mm. El "tamaño medio" se determina en este caso a través de tamizado fraccionado. De manera particularmente preferida, se presenta en este caso una distribución monomodal.

Se prefiere, además, que el granulado de la presente invención presente un valor D50 de al menos 0,5 mm, preferiblemente de al menos 1 mm, más preferiblemente de al menos 1,5 mm y lo más preferiblemente de al menos

2 mm.

Además, en el marco de la presente invención se prefiere que el granulado presente una superficie específica según BET de 150 a 600 m²/g, preferiblemente de 200 a 500 m²/g y lo más preferiblemente de 250 a 400 m²/g.

La preparación de granulados de este tipo tiene lugar según procesos en sí conocidos de una granulación por rodillos sobre un plato de granulación, un prensado por extrusión o una granulación en un lecho fluido generado mecánicamente, seguido de un proceso de secado y un proceso de sinterización. Particularmente preferido en este caso es el empleo de una granulación con ayuda de un lecho fluido generado mecánicamente en un mezclador intensivo, tal como se fabrica, p. ej., por la razón social Eirich, Hartheim, Alemania. Grupos de agitación alternativos se pueden adquirir, por ejemplo, de las razones sociales Lödige o Ballestra. En el caso de la granulación se dispone la al menos una zeolita con el al menos un aglutinante y luego se granula con agua. Después del proceso de secado tiene lugar un tamizado al tamaño de partículas objetivo, según el cual se sinteriza a al menos 300 °C y a lo sumo a 1000 °C, preferiblemente entre 500 °C y 800 °C, al menos durante 10 minutos y a lo sumo 5 h.

Preferiblemente, los granulados presentan una proporción lo más baja posible de mesoporos (diámetro de los poros < 50 nm) y un diámetro medio de los poros lo más grande posible (D. Bathen, M. Breibach: Adsorptionstechnik, Springer Verlag 2001, 13, véase, para ello, también el documento WO 2009-109529). Se desea una elevada proporción de macroporos). La porosidad de los granulados se puede determinar, por ejemplo, mediante porosimetría de nitrógeno. Según el método BJH se pueden detectar en este caso habitualmente poros con diámetros de 1,7 a 300 nm (I. P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73, 1951, 373).

Con el fin de determinar la proporción de mesoporos y macroporos, se emplea habitualmente la porosimetría de Hg (Norma DIN 66133, Distribución de mesoporos y macroporos de 900 µm – 3 nm), véase para ello también A.W. Adamson, A.P. Gast, Physical Chemistry on Surfaces, Wiley (1997) pág. 577 y F. Ehrburger-Dolle, Fractal Characteristics of Silica Surfaces Aggregates in The Surface Properties of Silicas, Editor A.P. Legrand, Wiley (1998) pág. 105.

Mercurio, como líquido no humectante, es presionado en los poros, en donde primeramente se rellenan los poros grandes y solo a elevadas presiones los poros más pequeños. Se describe la relación de presión y radio de los poros mediante la denominada ecuación de Washburn (véanse las citas anteriores).

Junto a la distribución de los radios de poros se pueden determinar de esta manera el volumen de los poros, la porosidad y la superficie específica de la muestra. La porosimetría de mercurio puede considerarse como procedimiento complementario a la adsorción de gases.

Además, se prefiere que la capacidad de unión para las moléculas (diana) orgánicas, tales como, p. ej., etanol, acetona o butanol de la fase gaseosa ascienda al menos a 80%, de manera particularmente preferida a 90% la capacidad de unión, referida al peso neto de la zeolita, tal como se puede medir para el correspondiente polvo de partida de la zeolita. Los granulados de acuerdo con la invención adsorben preferiblemente a lo sumo 20% (p/p) más agua en comparación con las zeolitas no granuladas.

Además, en el marco de la presente invención se prefiere que el granulado comprenda una proporción de un material metálico que se encuentre de manera particularmente preferida en el intervalo de 0,001 a 30 % en peso, más preferiblemente de 0,01 a 20 % en peso y de manera particularmente preferida en el intervalo de 5 a 10 % en peso.

Una mezcla de material metálico tiene la ventaja de que moléculas adsorbidas pueden ser adsorbidas y desorbidas de manera más efectiva, es decir, ante todo se puede reducir el tiempo de adsorción y/o de desorción. Con ello se puede reducir, por ejemplo, el tiempo de cadencia. Con ello se puede reducir, además, el tamaño de la columna de adsorción, con lo cual se alcanza de nuevo la ventaja adicional de que puede ajustarse un menor volumen aparente y, de esta forma, reducirse la pérdida de presión. Con ello, el procedimiento requiere en conjunto también menos energía.

Además, una mezcla de material metálico tiene la ventaja de que los granulados que contienen una mezcla de material metálico presentan una estabilidad mayor. Esto es particularmente ventajoso para el empleo de granulados adsorbentes en el funcionamiento de flujo ascendente, es decir, un flujo gaseoso dirigido hacia arriba, dado que se dificulta una fluidización de las partículas.

Las ventajas arriba mencionadas que pueden alcanzarse mediante una mezcla de determinadas cantidades de material metálico, pueden alcanzarse, junto con los granulados de acuerdo con la invención de cualquier tipo de material compuesto, tal como, en particular, granulados que se emplean para procesos de adsorción y/o desorción.

Posibles materiales compuestos en los que una mezcla de material metálico conduce a una de las ventajas arriba mencionadas son materiales compuestos que comprenden al menos una zeolita.

Básicamente, en el caso de estos materiales compuestos pueden emplearse todas las zeolitas que son conocidas como adecuadas por el experto en la materia. Las zeolitas pueden emplearse, además, en forma pura o como

mezcla de dos o más zeolitas. Se prefieren zeolitas hidrofóbicas, siendo particularmente adecuadas zeolitas con una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de al menos 100, preferiblemente al menos 200, todavía más preferiblemente de al menos 500 y de manera muy particularmente preferida de al menos 800. Zeolitas particularmente preferidas se eligen del grupo consistente en silicalita, zeolita beta, mordenita, zeolita Y, zeolita MFI, ferrierita, zeolita Y desaluminada y ultra-estable (USY) y erionita. Además, pueden emplearse mezclas de las zeolitas antes mencionadas en relaciones arbitrarias.

Las zeolitas se emplean en forma de un polvo de zeolita y presentan de manera particularmente preferida un tamaño de partículas entre 0,5 y 100 μm , preferiblemente entre 1 y 50 μm y de manera particularmente preferida entre 5 y 25 μm .

La proporción de la zeolita o bien de las zeolitas se encuentra en este caso preferiblemente en 1 a 99 % en peso (referido al peso total del material compuesto o granulado), preferiblemente en 10 a 90 % en peso, más preferiblemente en 20 a 85 % en peso, asimismo de manera más preferida en 40 a 80 % en peso y lo más preferiblemente en 50 a 75 % en peso.

En una forma de realización particularmente preferida, el material compuesto comprende, además, un aglutinante. Como aglutinantes pueden emplearse todas las sustancias que son conocidas como adecuadas por el experto en la materia. Aglutinantes particularmente preferidos son minerales arcillosos o sustancias con contenido en silicio. En el caso de los minerales arcillosos se trata preferiblemente de silicatos estratificados, de manera particularmente preferida de silicatos estratificados esmectíticos, o de un mineral del grupo de talco-pirofilita o de mezclas a base de los mismos. En el caso de las sustancias con contenido en silicio se trata preferiblemente de dióxido de silicio, dióxido de silicio derivatizado, ácido silícico de precipitación, vidrio soluble o sol de sílice. Sin embargo, también pueden emplearse aglutinantes del grupo de los minerales arcillosos y/o del grupo de las sustancias con contenido en silicio de un material compuesto. También son posibles mezclas de diferentes aglutinantes.

La proporción del aglutinante se encuentra en este caso preferiblemente en 0,01 a 45 % en peso (referido al peso total del material compuesto o granulado), preferiblemente en 1 a 40 % en peso, más preferiblemente en 2 a 35 % en peso, asimismo de manera más preferida en 3 a 30 % en peso y lo más preferiblemente en 5 a 20 % en peso.

El material compuesto contiene un material metálico. En este caso se trata preferiblemente de metales o aleaciones de metales, preferiblemente de bronce, oro, estaño, cobre o aceros finos, es decir, aceros con una pequeña proporción de azufre y fósforo. Particularmente preferido es acero con el número de material 1.431. El material metálico se encuentra preferiblemente en forma de una alambreadura, de una placa provista de agujeros, en forma de virutas o lana mineral o en forma de polvo. Particularmente preferida es la forma de polvo.

El tamaño de las partículas de polvo metálico se encuentra en este caso preferiblemente en el intervalo de 25 a 150 μm , más preferiblemente en el intervalo de 45 a 75 μm . Particularmente preferido es un polvo metálico con la siguiente distribución del tamaño de partículas: partículas > 150 μm : 0 % en peso, partículas 45 a 75 μm : 80 % en peso y partículas > 75 y $\leq$ 150 μm : 2 % en peso.

Un procedimiento según el cual pueden producirse materiales compuestos particularmente ventajosos, comprende las siguientes etapas

- a) provisión de una composición que comprende al menos una zeolita;
- b) adición de al menos un material metálico a la composición;
- c) puesta en contacto de la composición de acuerdo con la etapa b) con al menos un agente de granulación, tal como, por ejemplo, agua;
- d) conformación de un material compuesto.

Como agente de granulación pueden emplearse todos los agentes de granulación que son conocidos como adecuados por el experto en la materia. Agentes de granulación preferidos son agua, vidrio soluble, soluciones acuosas a base de polímeros, tales como, p. ej., poliacrilatos, polietilenglicoles; alcanos, mezclas a base de alcanos, aceites vegetales o biodiesel. El agente de granulación se emplea, además, preferiblemente en una proporción de 0,1 a 60 % en peso (referido a la cantidad total de la composición), más preferiblemente de 1 a 50 % en peso, además de manera preferida de 5 a 40 % en peso, de manera particularmente preferida de 10 a 35 % en peso y de manera lo más preferida de 15 a 30 % en peso.

Para los términos mencionados en el marco del procedimiento tales como "zeolitas" y la expresión "material metálico" son válidas las definiciones y formas de realización preferidas precedentemente mencionadas.

En el marco de un procedimiento particularmente preferido, a la composición se le añade, antes de la adición del agente de granulación, además, un aglutinante. Aglutinantes preferidos se han descrito asimismo precedentemente.

La preparación se explica adicionalmente en lo que sigue a modo de ejemplo para granulados. El traslado a la producción de otros cuerpos moldeados es conocido por el experto en este sector.

Preparación de granulados

La granulación tiene lugar utilizando la composición de zeolita hidrofóbica, minerales arcillosos o sustancias con contenido en silicio y polvos de metales. La preparación de granulados de este tipo tiene lugar según los procesos conocidos de una granulación por rodillos, un prensado por extrusión o una granulación en un lecho fluido generado mecánicamente, seguido de un proceso de secado y un proceso de sinterización. Particularmente preferido es en este caso el empleo de una granulación con ayuda de un lecho fluido generado mecánicamente en un mezclador intensivo, tal como se fabrica, p. ej., por la razón social Eirich, Hartheim, Alemania. Grupos de agitación alternativos se pueden adquirir, por ejemplo, de las razones sociales Lödige o Ballestra. En el caso de la granulación, la zeolita se dispone con el aglutinante y polvo de metal y luego se granula con agua. Después del proceso de secado sigue un tamizado al tamaño de partículas objetivo, según el cual se sinteriza al menos a 500°C durante al menos 30 minutos.

Granulados preferidos se caracterizan por tamaños de partículas D50 de al menos 0,5 mm, preferiblemente > 1 mm, de manera particularmente preferida > 1,5 mm. Además, se caracterizan porque la capacidad de unión para las moléculas objetivo de bajo peso molecular, tales como, p. ej., etanol, acetona o butanol, a partir de la fase gaseosa asciende al menos a > 80 %, de manera particularmente preferida a > 90 % la capacidad de unión referida al peso neto de la zeolita, tal como se puede medir para el correspondiente polvo de partida. Granulados preferidos adsorben como máximo 20% (p/p) más agua y preferiblemente menos agua en comparación con las zeolitas no granuladas.

Esto se puede ajustar de manera preestablecida mediante la elección de los minerales arcillosos y la realización del proceso. Así, en el caso de los minerales arcillosos se prefieren arcillas esmectíticas, particularmente montmorillonitas. Muy particularmente preferidas son montmorillonitas con una proporción de iones monovalentes en su capacidad de intercambio de cationes menor que 50%. Exámenes sugieren que una bentonita de calcio se puede ajustar de manera particularmente favorable a la obtención de una estructura de poros abiertos en el granulado de zeolita y, con ello, favorece la penetración de las moléculas objetivo frente a aquellos granulados en los que se trabajó con una bentonita de sodio natural o adquirible mediante la activación de sosa.

En lugar de minerales arcillosos pueden emplearse también sustancias con contenido en silicio. También son posibles mezclas a base de sustancias con contenido en silicio y minerales arcillosos.

Estos materiales compuestos preferidos que comprenden un material metálico, tal como se describieron precedentemente, pueden emplearse de manera particularmente ventajosa para la adsorción y desorción.

En lo que sigue se explican con mayor detalle estos procedimientos que son particularmente ventajosos para el empleo de los materiales compuestos descritos con mayor detalle en lo que antecede.

a. Adsorción

En el caso de la adsorción, una corriente gaseosa, que contiene los compuestos orgánicos volátiles, fluye a través de uno o varios aparatos de adsorción, preferiblemente columnas de lecho fijo que contienen el material compuesto. En este caso, al menos uno de los compuestos orgánicos volátiles se separa por adsorción de la corriente gaseosa.

Preferiblemente, la corriente gaseosa se enriquece con los compuestos orgánicos volátiles mediante un arrastre con gas de una solución acuosa, preferiblemente una solución de fermentación. De manera particularmente preferida, este enriquecimiento tiene lugar in situ, es decir, mientras que se forman los compuestos orgánicos volátiles.

B. Desorción

La desorción tiene lugar a presión reducida. La presión absoluta se encuentra preferiblemente por debajo de 800 mbar, preferiblemente por debajo de 500 mbar, todavía más preferiblemente por debajo de 200 mbar y de manera muy particularmente preferida por debajo de 100 mbar.

En el caso de utilizar el material compuesto no debe incorporarse preferiblemente calor alguno, dado que después de la adsorción el material ya ha almacenado calor. Asimismo, es posible incorporar calor a través de inducción magnética.

Particularmente adecuado es el uso de los materiales compuestos descritos con mayor detalle en lo que antecede para la adsorción y/o desorción de moléculas orgánicas. En el caso de las moléculas orgánicas a adsorber de manera particularmente ventajosa pertenecen moléculas de una o varias de las clases de sustancias de los alcoholes, cetonas, aldehídos, ácidos orgánicos, ésteres o éteres. De manera particularmente ventajosa pueden adsorberse y/o desorberse sustancias producibles por fermentación, tales como etanol, butanol o acetona o mezclas de los mismos.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso del granulado tal como se define con mayor detalle precedentemente para la adsorción de moléculas orgánicas a partir de gases y líquidos, así como a un procedimiento para la adsorción de moléculas orgánicas a partir de gases y líquidos, que comprende las siguientes

etapas:

a) puesta en contacto de un granulado tal como se define precedentemente con un líquido o un gas que contiene al menos una molécula orgánica;

b) desorción de la al menos una molécula orgánica del granulado.

5 La puesta en contacto del granulado con el líquido o el gas puede tener lugar en este caso de cualquier modo que sea conocido como adecuado por el experto en la materia para la finalidad de acuerdo con la invención. En una forma de realización particularmente preferida, el granulado se dispone en una columna, y el gas o el líquido es conducido a través de esta columna. Formas de realización asimismo preferidas de la presente invención se refieren a la puesta en contacto del granulado con el líquido o el gas en un lecho fluido.

10 En el caso del "líquido" se trata, en el marco de la presente invención, preferiblemente de una solución acuosa. En una forma de realización particular, se trata de un líquido de fermentación. Particularmente adecuados son líquidos de fermentación que se forman mediante fermentación de un medio de fermentación adecuado que contiene una fuente de carbono (p. ej., glucosa) y eventualmente una fuente de nitrógeno (p. ej., amoníaco), con, por ejemplo una o varias levaduras, bacterias u hongos. Particularmente preferidas son las levaduras *Saccharomyces cerevisiae*,
 15 *Pichia stipitilis* u otros microorganismos con propiedades de fermentación similares, tales como, por ejemplo, *Pichia segobiensis*, *Candida shehatae*, *Candida tropicalis*, *Candida boidinii*, *Candida tenuis*, *Pachysolen tannophilus*, *Hansenula polymorpha*, *Candida famata*, *Candida parapsilosis*, *Candida rugosa*, *Candida sonorensis*, *Issatchenkia terricola*, *Kloeckera apis*, *Pichia barkeri*, *Pichia cactophila*, *Pichia deserticola*, *Pichia norvegensis*, *Pichia membranaefaciens*, *Pichia Mexicana*, *Torulaspora delbrueckii*, *Candida bovina*, *Candida picachoensis*, *Candida emberorum*, *Candida pintoepesii*, *Candida thermophila*, *Kluyveromyces marxianus*, *Kluyveromyces fragilis*,
 20 *Kazachstania telluris*, *Issatchenkia orientalis*, *Lachancea thermotolerans*, *Clostridium thermocellum*, *Clostridium thermohydrosulphuricum*, *Clostridium thermosaccharolyticum*, *Thermoanaerobium brockii*, *Thermobacteroides acetoethylicus*, *Thermoanaerobacter ethanolicus*, *Clostridium thermoaceticum*, *Clostridium thermoautotrophicum*, *Acetogenium kivui*, *Desulfotomaculum nigrificans* y *Desulfovibrio thermophilus*, *Thermoanaerobacter tengcongensis*,
 25 *Bacillus stearothermophilus* y *Thermoanaerobacter mathranii*. Medios de fermentación adecuados son medios a base de agua que contienen las materias primas biológicas, tales como madera, paja en forma no disgregada o después de la disgregación mediante, por ejemplo, enzimas. Como materias primas biológicas pueden emplearse, además, celulosa o hemicelulosa u otros polisacáridos que asimismo no están disgregados, es decir, se emplean directamente o son disociados previamente mediante enzimas o tratamiento previo de otro tipo en unidades de
 30 azúcar más pequeñas. Sin embargo, en el marco de la presente invención se puede emplear asimismo cualquier tipo posible de líquido o mezclas de dos o más líquidos que contienen las moléculas orgánicas a adsorber.

En el caso del "gas" se trata en el marco de la presente invención preferiblemente de aire o de uno o varios componentes individuales del aire, tales como nitrógeno, dióxido de carbono y/u oxígeno. En el caso de la "molécula orgánica" puede tratarse, en principio, de cualquier molécula orgánica, especialmente de cualquier molécula
 35 orgánica que esté contenida habitualmente en líquidos de fermentación. Preferiblemente, los granulados de acuerdo con la invención se emplean para la adsorción de moléculas de bajo peso molecular con un peso molecular inferior a 10.000 Dalton, preferiblemente inferior a 1.000 Dalton, de manera particularmente preferida inferior a 200 Dalton. Particularmente adecuado es el uso de los granulados de acuerdo con la invención para la adsorción de alcoholes de bajo peso molecular, tales como etanol, butanol, incluido 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, t-butanol, propanodiol, incluido 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, butanodiol, incluido 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, de cetonas, tales como acetona y/o de ácidos orgánicos, tales como ácido acético, ácido fórmico, ácido butírico, ácido láctico, ácido cítrico, ácido succínico.

En una forma de realización preferida del procedimiento de la presente invención, la etapa a) previamente descrita con mayor detalle se llevó a cabo como máximo hasta que se agotó la capacidad de adsorción. En este caso, se
 45 prefiere una forma de realización del uso de acuerdo con la invención en la que una corriente gaseosa sea conducida en circuito a través del líquido que contiene al menos una molécula orgánica, ésta se pone luego en contacto con el granulado y después se devuelve al líquido.

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el granulado está dispuesto en una columna. La disposición del granulado en una columna hace disminuir adicionalmente la contrapresión a la que se opone el granulado del líquido o del gas. Además, se reduce fuertemente el desgaste del granulado.

En otra forma de realización preferida, la etapa a) y/o b) se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 35°C.

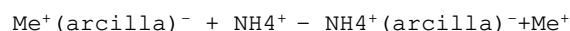
La "desorción" de la al menos una molécula orgánica conforme a la etapa b) puede tener lugar de cualquier modo que sea conocido como adecuado por el experto en la materia. Se prefiere en este caso una desorción mediante el aumento de la temperatura del granulado y/o descenso de la presión ambiente hasta el vacío. En una forma de
 55 realización preferida, la temperatura se aumenta, en la realización de la etapa b), a 35 hasta 70 °C, preferiblemente a 40 hasta 55 °C y lo más preferiblemente a 45 hasta 50 °C. Después de la desorción, el granulado de acuerdo con la invención puede emplearse de manera repetida para la adsorción de moléculas orgánicas a partir de gas o gases y/o líquido o líquidos.

Métodos de medición

Las propiedades físicas de las zeolitas, de los minerales arcillosos y los granulados se determinaron con los siguientes procedimientos:

Determinación del contenido de montmorillonita a través de la adsorción de azul de metileno

- 5 El índice de azul de metileno es una medida para la superficie interna de los materiales arcillosos.
 - a) Preparación de una solución de difosfato tetrasódico
5,41 g de difosfato tetrasódico se pesan con una precisión de 0,001 g en un matraz aforado de 1000 ml y bajo sacudimiento se llena con agua dest. hasta el aforo.
 - b) Preparación de una solución de azul de metileno al 0,5%
10 En un vaso de precipitados de 2000 ml se disuelven 125 g de azul de metileno en aprox. 1500 ml de agua dest. La solución se separa por decantación y se llena con agua dest. hasta 25 l.
0,5 g de bentonita de ensayo húmeda con una superficie interna conocida se pesan con una precisión de 0,001 g en un matraz Erlenmeyer. Se añaden 50 ml de solución de difosfato tetrasódico y la mezcla se calienta hasta ebullición durante 5 minutos. Después del enfriamiento a temperatura ambiente, se añaden 10 ml de H₂SO₄ 0,5 molar y se añaden 80 a 95 % del consumo final a esperar de solución de azul de metileno. Con la varilla de vidrio se recoge una gota de la suspensión y se añade a un papel de filtro. Se forma una mancha azul-negruzca con un halo incoloro. Se añade entonces en porciones de 1 ml otra solución de azul de metileno y se repite la muestra puntual. La adición tiene lugar hasta que el halo se colorea de un color ligeramente azul claro, es decir, la cantidad de azul de metileno añadida ya no es adsorbida por la bentonita de ensayo.
 - c) Examen de materiales arcillosos
20 El examen del material arcilloso se lleva a cabo de la misma manera que para la bentonita de ensayo. A partir de la cantidad consumida de solución de azul de metileno se puede calcular la superficie interna del material arcilloso.
381 mg de azul de metileno/g de arcilla corresponden según este procedimiento a un contenido de 100% de montmorillonita.
- 25 Superficie según BET/volumen de poros según BJH y BET:
La superficie y el volumen de poros se determinaron con un porosímetro de nitrógeno totalmente automatizado de la razón social Micromimetics tipo ASAP 2010.
La muestra se enfría en alto vacío hasta la temperatura del nitrógeno líquido. A continuación, se dosifica continuamente nitrógeno en las cámaras de la muestra. Mediante la detección de la cantidad de gas adsorbida como función de la presión se determina a temperatura constante una isoterma de adsorción. En una compensación de la presión, el gas de análisis se retira escalonadamente y se registra una isoterma de desorción.
30 Para la determinación de la superficie específica y de la porosidad según la teoría BET se evalúan los datos conforme a la Norma DIN 66131.
El volumen de poros se determina, además, a partir de los datos de medición aplicando el método BJH (I.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73, 1951, 373). En el caso de este procedimiento se tienen también en cuenta efectos de la condensación capilar. Volúmenes de poros de determinados intervalos de magnitud en volumen se determinan mediante la suma de volúmenes de poros incrementales, que se obtienen a partir de la evaluación de la isoterma de adsorción según BJH. El volumen total de poros según el método BJH se refiere a los poros con un diámetro de 1,7 a 300 nm.
- 40 La proporción de mesoporos y macroporos se determinó mediante la porosimetría de Hg (Norma DIN 66133, distribución de mesoporos y macroporos de 900 μm – 3 nm), véase, para ello, también A.W. Adamson, A.P. Gast, Physical Chemistry on Surfaces, Wiley (1997) pág. 577 y F. Ehrburger-Dolle, Fractal Characteristics of Silica Surfaces Aggregates in The Surface Properties of Silicas, Editor A.P. Legrand, Wiley (1998) pág. 105.
Determinación de la capacidad de intercambio de cationes (CEC) de arcillas
45 Principio: La arcilla se trata con un gran exceso de solución acuosa de NH₄Cl, se separa por lavado y la cantidad de NH₄⁺ que permanece en la arcilla se determina mediante análisis elemental.



(Me⁺ = H⁺, K⁺, Na⁺, ½ Ca²⁺, ½ Mg²⁺.....)

Aparatos: tamiz, 63 µm; matraz esmerilado Erlenmeyer, 300 ml; balanza de análisis; filtro Büchner de membrana, 400 ml; filtro de nitrato de celulosa, 0,15 µm (razón social Sartorius); armario de secado; refrigerador de reflujo; placa calefactora; unidad de destilación VAPODEST-5 (razón social Gerhardt, N° 6550); matraz aforado, 250 ml; productos químicos de la AAS de llama: solución de NH₄Cl, 2N reactivo de Neßler (razón social Merck, N° de art. 9028); solución de ácido bórico, al 2 %; lejía de sosa, al 32 %; ácido clorhídrico 0,1 N; solución de NaCl, al 0,1 %; solución de KCl, al 0,1 %.

Realización: 5 g de arcilla se tamizan a través de un tamiz de 63 µm y se secan a 110°C. Después se pesan con precisión 2 g en la balanza de análisis en la pesada por diferencia en el matraz esmerilado de Erlenmeyer y se mezclan con 100 ml de solución de NH₄Cl 2 N. La suspensión se hierve durante una hora a reflujo. En el caso de bentonitas con un fuerte contenido en CaCO₃ puede producirse un desprendimiento de amoníaco. En estos casos, se ha de añadir solución de NH₄Cl hasta que ya no se perciba olor a amoníaco alguno. Un control adicional puede llevarse a cabo con un papel indicador húmedo. Tras una vida útil de aprox. 16 h, la bentonita de NH₄⁺ se separa por filtración a través de un filtro de Büchner de membrana y se lava con agua totalmente desalada (aprox. 800 ml) hasta la amplia ausencia de iones. La detección de la ausencia de iones del agua de lavado se lleva a cabo en iones NH₄⁺ con el reactivo de Neßler sensible para ello. El tiempo de lavado puede variar, en función del tipo de arcilla, entre 30 minutos y 3 días. La arcilla de NH₄⁺ separada por lavado se retira del filtro, se seca a 110 °C durante 2 h, se muele, se tamiza (tamiz de 63 µm) y se seca de nuevo a 110 °C durante 2 h. Después se determina el contenido en NH₄⁺ de la arcilla mediante análisis elemental.

Cálculo de la CEC: la CEC de la arcilla se determinó de manera habitual a través del contenido de NH₄⁺ de la arcilla de NH₄⁺, que se determinó a través de análisis elemental del contenido en N. Para ello, se empleó el aparato Vario EL 3 de la razón social Elementar-Heraeus, Hanau, Alemania, según los datos del fabricante. Los datos tienen lugar en mval/100 g de arcilla (meq/100 g).

Ejemplo: contenido en nitrógeno = 0,93%;

Peso molecular: N = 14,0067 g/mol

$$CEC = \frac{0,93 \times 1000}{14,0067} = 66,4 \text{ mVal/100g}$$

CEC = 66,4 meq/100 g de bentonita de NH₄⁺

Determinación del contenido en agua

El contenido en agua se determina a 105°C utilizando el Método DIN/ISO-787/2.

Determinación del valor del pH de una muestra de bentonita

2 g de la muestra se dispersan en 98 ml de agua destilada. Después se determina el valor del pH con un electrodo de vidrio calibrado.

Pérdida por calcinación

En un crisol de porcelana recocido y pesado con tapa se pesa, con una precisión de 0,1 mg, aprox. 1 g de muestra secada y se calcina durante 2 h a 1000°C en el horno de mufla. Después, el crisol se enfría en el desecador y se pesa.

Determinación del residuo de tamizado seco

Aproximadamente 50 g del material de arcilla secado al aire a examinar se pesan en un tamiz de la anchura de malla correspondiente. El tamiz se conecta a una aspiradora de polvo, la cual, a través de una rendija de aspiración circulante por debajo del fondo del tamiz, aspira, a través del tamiz, todas las porciones que son más finas que el tamiz. El tamiz se cubre con una tapa de plástico y se conecta la aspiradora de polvo. Después de 5 minutos, se desconecta la aspiradora de polvo y mediante pesada por diferencia se determina la cantidad de las porciones más toscas que permanecen en el tamiz.

Determinación de la densidad aparente

Se pesa una probeta aforada con la marca de 1000 ml. Después, la muestra a examinar se introduce mediante un embudo de polvo de un tirón en la probeta aforada, de modo que por encima del borde de la probeta aforada se configura un cono. El cono se elimina con ayuda de una lineal que es conducida por encima del orificio de la probeta aforada, y la probeta aforada llenada se pesa de nuevo. La diferencia corresponde a la densidad aparente.

Caracterización de las zeolitas empleadas

Las zeolitas se caracterizaron con los siguientes métodos:

Parámetro	Método
Tipo de zeolita	Norma "DIN EN 13925-1" y Norma "DIN EN 13925-2" (difracción de rayos X)
Cristalinidad	Norma "DIN EN 13925-1" y Norma "DIN EN 13925-2" (difracción de rayos X)
Tamaño de grano, d _{50%} , d _{90%}	Norma ISO 13320 Análisis del tamaño de partícula – métodos de difracción láser
Superficie según BET	Norma DIN 66131

Preparación de granulados

- 5 Para la preparación de los granulados de los Ejemplos se empleó un mezclador intensivo Eirich R02E (razón social Gustav Eirich, Hartheim, Alemania). Para la preparación de granulados, se dispusieron los polvos, se mezclaron previamente y a través de un embudo se aportó dosificadamente de forma sucesiva un agente de granulación líquido de acuerdo con los siguientes Ejemplos. En este caso, se eligió el ajuste más bajo para la velocidad de rotación del plato, así como la velocidad de rotación máxima para el vibrador. Mediante la elección de los agentes de granulación líquidos, de su cantidad de adición y de la velocidad de adición se pueden controlar los tamaños de partículas de los granulados húmedos.

Determinación de la dureza de indentación (resistencia a la rotura) de los granulados

- 15 La dureza de indentación (resistencia a la rotura) de los granulados se sometió a ensayo con un dispositivo de ensayo de la dureza de tabletas 8M de la razón social Dr. Schleuninger Pharmatron AG. Para ello, granulados individuales se dispusieron con una pinza en la cavidad entre las mordazas del aparato de ensayo. Para el ensayo se trabajó con una velocidad de avance constante de 0,7 mm/s hasta que aumenta la presión. Después se ajustó un aumento de la carga constante de 250 N/s. Los resultados del ensayo pueden indicarse a una precisión de 1 N.

Ejemplos

- 20 La invención se describe y explica con mayor detalle mediante los siguientes Ejemplos. Se hace en este caso hincapié de que los ejemplos sirven exclusivamente para fines ilustrativos y no son de modo alguno limitativos o restrictivos para la enseñanza de acuerdo con la invención.

Los granulados de zeolita de acuerdo con la invención en los Ejemplos siguientes se preparan mediante una granulación con bentonita y subsiguiente sinterización. En lo que sigue se describen los minerales arcillosos empleados como aglutinantes.

- 25 Caracterización de los minerales arcillosos empleados como aglutinantes para los granulados de zeolita

- 30 Para la granulación de las zeolitas se emplearon las siguientes bentonitas: bentonita 1 es una bentonita natural de calcio/sodio. Bentonita 2 se preparó mediante mezcladura de bentonita 1 con 4,3 % en peso de sosa, subsiguiente amasado, secado y molienda. Las bentonitas presentan un residuo de tamizado seco de < 15 % en peso de un tamiz de anchura de malla 45 µm y un residuo de < 7 % en peso en un tamiz de anchura de malla de 75 µm. Las propiedades de las bentonitas 1 y 2 utilizadas como materiales de partida se representan en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1: Propiedades de las bentonitas 1 y 2 utilizadas como materiales de partida

	Bentonita 1	Bentonita 2
Contenido en montmorillonita determinado según el método de azul de metileno [%]	75	78
Capacidad de intercambio de cationes [meq/100 g]	76	72
Proporción de iones monovalentes en % de la capacidad total de intercambio de cationes	20	100
Volumen de expansión en agua destilada [ml/2 g]	11	> 15

Ejemplo 1 (Granulados a base de zeolita MFI con una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de > 800 y bentonita)

Para la preparación de los granulados se empleó una zeolita MFI de Süd-Chemie AG, Bitterfeld, que presentaba las siguientes propiedades:

Tabla 2: Propiedades características de la zeolita empleada

Parámetro	Unidad	Valor
Tipo de zeolita		MFI (monoclínico)
Cristalinidad	%	85
Impurezas cristalinas	%	n.d.
Contenido en Na_2O	% en peso	0,7
Relación molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$		> 800
Tamaño de grano, $d_{50\%}$, $d_{90\%}$	μm	10 15
Superficie según BET	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	340

5

El polvo de zeolita se dispuso en un mezclador Eirich. Después se añadieron en diferentes tandas 10 % en peso y 20 % en peso de bentonita 1 o 2 y se premezclaron durante 2 minutos. A continuación, mediante lenta adición de agua, se granuló a tamaños de partículas objetivo de 0,4 – 1,0 mm. Los granulados húmedos se secaron en cada caso durante 1 h a 80 °C en el armario de secado por aire circulante, se tamizaron a tamaños de partículas de 0,4 – 1 mm y luego se calcinaron durante 1 h en un horno de mufla a 600 °C. Las formulaciones se indican en la siguiente Tabla 3, los datos de caracterización en la Tabla 4. Sin la adición de aglutinantes no se consigue granular el polvo de zeolita. En este caso se obtiene únicamente una pasta.

10

Tabla 3: Formulaciones de granulado de zeolita MFI

Formulación N°	Peso neto zeolita MFI (conforme a Tabla 2) [g]	Peso neto bentonita 1 [g]	Peso neto bentonita 2 [g]	Peso neto de agua para la granulación [g]
1	800	--	200	320
2	900	--	100	345
3	800	200	--	292
4	900	100	--	338

15

Tabla 4: Propiedades de los granulados de zeolita

Formulación N°	Densidad aparente [g/l]	Superficie según BET [m^2/g]
1	671	275
2	602	298
3	649	322
4	580	294
Valor comparativo de polvo de zeolita de partida	n.d.	338

De los granulados con la formulación N° 4 se determinó adicionalmente la dureza de indentación (resistencia a la rotura). La media a base de 20 mediciones proporcionó un valor de 26 ± 9 N.

Ejemplo 2: Granulados a base de zeolita MFI con una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 200

20 Análogamente al Ejemplo 2, se prepararon granulados a base de una zeolita MFI adicional. Ésta presentaba una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 200. Para la preparación de los granulados de acuerdo con la invención se procedió en este caso como en el Ejemplo 2. Como aglutinantes para los sistemas de acuerdo con la invención se emplearon

diferentes proporciones de la bentonita 1. En los Ejemplos Comparativos no se añadió bentonita alguna, pero se granuló con sol de sílice diluido de manera distinta (Baykiesol, Lanxess).

Tabla 5: Formulaciones para granulados con la zeolita T2P 2524

Formulación Nº	Peso neto zeolita [g]	Peso neto bentonita 1 [g]	Agua para granulación	Agua/Baykiesol 1:1	Agua/Baykiesol 5:1
5	900	100	336		
6	800	200	324		
7	850	150	316		
8	850	150	--		322
9	900	--	--	373	

5 Ejemplo 3: Ensayos de adsorción en solución acuosa

En cada caso 150 mg de los granulados de acuerdo con la invención (formulación 4 de la Tabla 4) y del polvo de zeolita no granulado se pesaron en cápsulas Eppendorf. A continuación, se añadieron en cada caso 1,5 mL de una solución etanólica al 5 % (p/v).

- 10 A continuación, la suspensión se agita durante una hora a 23°C y 1200 rpm. Después, el sólido se separa por centrifugación y el sobrenadante se analiza por cromatografía de gases. A partir de la comparación de las concentraciones de etanol antes y después del ensayo se determina, a través de un balance de masas, la carga del sólido. La Tabla 6 muestra los valores obtenidos.

Tabla 6: Adsorción de etanol en fase acuosa

	Carga [% (p/p)]	Carga relativa [%]
Polvo de zeolita	8,63 +/- 0,09	100
Granulado conforme a la invención (formulación 4 de la Tabla 4)	7,26 +/- 0,05	84,1

- 15 El mismo experimento para butanol en lugar de etanol proporciona los resultados representados en la Tabla 7.

Tabla 7: Adsorción de butanol en fase acuosa

	Carga [% (p/p)]	Carga relativa [%]
Polvo de zeolita	10,33 +/- 0,11	100
Granulado conforme a la invención (formulación 4 de la Tabla 4)	9,61 +/- 0,09	93,0

El mismo experimento para acetona en lugar de butanol proporciona los resultados representados en la Tabla 8.

Tabla 8: Adsorción de acetona en fase acuosa

	Carga [% (p/p)]	Carga relativa [%]
Polvo de zeolita	9,89 +/- 0,06	100
Granulado conforme a la invención (formulación 4 de la Tabla 4)	8,29 +/- 0,08	83,8

20

Ejemplo 4: Ensayos de adsorción en la fase gaseosa

En un sistema cerrado se insufla nitrógeno a través de una bomba de membrana en un frasco de lavado cargado con etanol y se dispersa a través de una frita de vidrio. El gas cargado de esta manera con etanol accede entonces a una columna de vidrio que contiene 90 g de los granulados de acuerdo con la invención o del polvo de zeolita no granulado. A continuación de esta columna, el gas es transportado de nuevo al frasco de lavado a través de la bomba de membrana. A partir de ensayos previos se conoce que en el espacio de 24 horas se alcanza la carga máxima. Al cabo de 24 horas se finaliza el ensayo y se determina el aumento de peso. Teniendo en cuenta la masa portadora empleada se puede calcular la capacidad del material. La Tabla 8 muestra los resultados obtenidos.

25

Tabla 9: Adsorción de etanol en la fase gaseosa

	Carga [% (p/p)]	Carga relativa [%]
Polvo de zeolita	9,81	100
Granulado conforme a la invención (formulación 4 de la Tabla 4)	9,67	98,6

El mismo experimento para agua en lugar de etanol proporciona los resultados representados en la Tabla 9.

Tabla 10: Adsorción de agua de la fase gaseosa

	Carga [% (p/p)]	Carga relativa [%]
Polvo de zeolita	0,83	100%
Granulado conforme a la invención (formulación 4 de la Tabla 4)	0,66	79%

5

Ejemplo 5: Preparación de granulados de zeolita con polvo de acero fino como componente adicional

Análogamente al Ejemplo 1 se prepararon granulados de zeolita con polvo de acero fino como componente adicional, teniendo lugar la granulación de igual manera que el Ejemplo 1 con agua.

10 Para ello, se empleó el polvo de acero fino con la denominación "54650 Stainless Steel Powder" de Krämer Pigmente, D-88317 Aichstetten, Allgäu. El polvo de acero presentaba las siguientes características (Tabla 11) (de acuerdo con los datos del fabricante):

Tabla 11: Propiedades de "54650 Stainless Steel Powder"

Densidad aparente	2,80 g/cm ³
Contenido en Fe	99 % en peso
Contenido en hierro metálico	98,5 % en peso
Contenido en O	0,5 % en peso
Contenido en C	0,02 % en peso
Análisis de tamizado	
> 150 µm	0 % en peso
75 – 150 µm	2 % en peso
> 45 µm	80 % en peso

15 Como otros componentes del granulado se emplearon la misma zeolita MFI que en el Ejemplo 1 (relación de SiO₂/Al₂O₃ de > 800, véase la Tabla 2) y bentonita 1.

La composición de la formulación de granulación se recoge en la siguiente Tabla.

Tabla 12: Composición de la formulación de granulación

Peso neto de zeolita MFI (conforme a la Tabla 2) [g]	Peso neto de bentonita 1 [g]	Peso neto de polvo de acero [g]	Peso neto de agua para granulación [g]
800	100	100	342

20 Después del secado y de calcinación durante una hora a 600 °C se obtuvieron granulados de zeolita con contenido en acero estables. La fracción con tamaños de partículas de 0,6 – 2 mm presentaba una densidad aparente de 630 g/l.

REIVINDICACIONES

1. Granulado que comprende al menos una zeolita y al menos un mineral arcilloso con una capacidad de intercambio de cationes menor que 200 meq/100 g, encontrándose la proporción de iones monovalentes en la capacidad de intercambio de cationes del al menos un mineral arcilloso en a lo sumo el 50%, en donde la zeolita se elige del grupo consistente en zeolita β , silicalita, mordenita, USY, zeolita MFI y sus mezclas.
2. Granulado según la reivindicación 1, en donde el al menos un mineral arcilloso es un silicato estratificado.
3. Granulado según la reivindicación 2, en donde el silicato estratificado es un silicato estratificado esmectítico o un mineral del grupo de talco-pirofilita.
4. Granulado según la reivindicación 2, en donde el silicato estratificado es una mezcla natural o sintética a base de una arcilla del grupo de talco-pirofilita y una arcilla esmectítica.
5. Granulado según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la proporción del al menos un mineral arcilloso se encuentra en a lo sumo 20 % en peso.
6. Granulado según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la proporción de iones monovalentes en la capacidad de intercambio de cationes del al menos un mineral arcilloso se encuentra en a lo sumo 45 %.
7. Granulado según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la proporción de iones bivalentes en la capacidad de intercambio de cationes del al menos un mineral arcilloso se encuentra en al menos 40 %.
8. Granulado según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el granulado presenta una superficie específica según BET de 200 a 600 m²/g.
9. Granulado según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el al menos un mineral arcilloso presenta una relación de iones bivalentes Ca²⁺ y Mg²⁺ a iones monovalentes, como suma de Na⁺ + K⁺ + Li⁺, entre 1:2 y 20:1.
10. Granulado según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el granulado comprende una proporción de polvo metálico de 0,01 a 20 % en peso.
11. Uso del granulado como se define en una de las reivindicaciones 1 a 10 para la adsorción de moléculas orgánicas a partir de gases y líquidos.
12. Procedimiento para la adsorción de moléculas orgánicas a partir de gases y líquidos, que comprende las siguientes etapas:
 - a) puesta en contacto de un granulado tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 10 con un líquido o un gas que contiene al menos una molécula orgánica;
 - b) desorción de la al menos una molécula orgánica del granulado.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el granulado está dispuesto en una columna.