

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 023**

51 Int. Cl.:

B01J 31/00 (2006.01)

C01B 3/00 (2006.01)

F17C 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.11.2005 PCT/EP2005/011918**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2006 WO06050898**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2005 E 05805738 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020 EP 1812161**

54 Título: **Un procedimiento para la preparación de cuerpos conformados que contienen estructuras organometálicas**

30 Prioridad:

09.11.2004 US 983629

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

15.01.2021

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE y
THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF
MICHIGAN (50.0%)**

72 Inventor/es:

**HESSE, MICHAEL;
MÜLLER, ULRICH y
YAGHI, OMAR M.**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 802 023 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

Un procedimiento para la preparación de cuerpos conformados que contienen estructuras organometálicas

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de cuerpos conformados que contienen un material de estructura organometálica (EOM).

5 Los materiales que muestran una gran área superficial interna, que a menudo resulta de una multitud de poros o canales, son de interés predominante para aplicaciones en catálisis, para técnicas de absorción y/o adsorción, intercambio iónico, cromatografía, almacenamiento y/o captación de sustancias, entre otros. Se describe la preparación de materiales porosos sólidos de acuerdo con el estado actual de la técnica, por ejemplo, en Preparation of Solid Catalysts, Gerhard Ertl, Helmut Knözinger, Jens Weitkamp (Eds.), Wiley VCH, Weinheim, 1999. Aquí, los
10 materiales porosos sólidos se preparan por precipitación, procedimientos sol-gel, secado por pulverización, espumando etc.

En una prometedora y alternativa estrategia de síntesis novedosa para crear materiales activos micro- y/o mesoporosos, los iones metálicos y los bloques de construcción orgánicos moleculares se usan para formar las denominadas estructuras organometálicas. Los materiales de estructura organometálica (EOM) como tales se describen, por ejemplo, en el documento US 5.648.508, el documento EP-A-0 709 253, M. O'Keeffe y col., J. Sol. State Chem., 152 (2000) p. 3-20, H. Li y col., Nature 402 (1999) p. 276 seq., M. Eddaoudi y col., Topics in Catalysis 9 (1999) p. 105-111, B. Chen y col., Science 291 (2001) p. 1021-23. Entre las ventajas de estos materiales novedosos, en particular para aplicaciones en catálisis, son las siguientes: (i) pueden realizarse tamaños de poro más grandes que para las zeolitas usadas actualmente (ii) el área superficial interna es mayor que para los materiales porosos usados actualmente (iii) el tamaño de poro y/o la estructura del canal pueden adaptarse en un amplio intervalo, (iv) los
15 componentes de la estructura orgánica que forman la superficie interna pueden funcionalizarse fácilmente.

Sin embargo, estos nuevos materiales porosos como tales, basados en estructuras organometálicas, generalmente se obtienen como pequeños cristallitos o polvos y - en esta forma - no pueden usarse en la mayoría de las aplicaciones. Por lo tanto, los materiales EOM tuvieron que ser elaborados en formas que permitieran un uso amplio en esas
20 aplicaciones.

El documento WO-A-03/102000 describe en términos generales la conversión de polvo que contiene EOM en cuerpos conformados como gránulos con una resistencia al aplastamiento en el intervalo de 2 a 100 N. En un ejemplo, los gránulos se fabrican por medio de una prensa excéntrica, que tienen una fuerza de aplastamiento de 10 N.

Una conversión tal presionando un polvo en la forma deseada da como resultado una compresión del material que contiene EOM de tal manera que se aumenta la densidad de ese material. Esto da como resultado una disminución del área superficial de dicho material conformado en comparación con el polvo. Como los efectos ventajosos mencionados anteriormente del material que contiene EOM están estrechamente relacionados con el área superficial del material, una disminución de la superficie en el material que contiene EOM es indeseable con respecto a su adsorción, almacenamiento y otras propiedades. Por otro lado, los materiales conformados son más fáciles de
30 manejar.

Para materiales que contienen EOM, la disminución del área superficial, por ejemplo presionando, durante la etapa de formación de la forma no solo se debe a una reducción física de la superficie externa, sino que también está provocado por la destrucción de estructuras espaciales dentro de la superficie organometálica. Esto puede explicarse por el alto volumen de poros que da como resultado una alta fragilidad de la estructura del marco orgánico en comparación con otros, como esas arquitecturas formadas por zeolitas.

Otro factor importante es la estabilidad o dureza de un cuerpo conformado. Normalmente, la estabilidad se correlaciona con la presión que se usa desde el cuerpo conformado. La dureza del cuerpo está estrechamente asociada a su estabilidad. Aquí, puede observarse el mismo fenómeno. Por un lado, se desea un cuerpo conformado estable; por otro lado, la compresión necesaria para obtener el cuerpo conformado disminuye la superficie activa como se describió anteriormente.

De esta manera, el objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de un cuerpo conformado que contenga una EOM en la que la reducción desfavorable del área superficial del cuerpo conformado en comparación con la del polvo al menos se minimice.

Sorprendentemente, se encuentra que aunque el área de superficie de un cuerpo conformado con cierto peso es menor que la de una cantidad respectiva de polvo, la situación se convierte completamente en una situación en la que las áreas superficiales se comparan a un volumen predeterminado. El efecto predominante de destruir estructuras tridimensionales durante la conversión del polvo en un cuerpo conformado se "retrasa" sorprendentemente de tal manera que, en primer lugar, aumenta la relación área de superficie por volumen del cuerpo conformado que contiene un EOM con respecto al polvo respectivo antes de que prevalezca el efecto de destrucción 3-D resultante de la etapa de formación de forma y la relación mencionada anteriormente disminuya de la manera esperada.

Como consecuencia, los cuerpos conformados pueden prepararse de acuerdo con la presente invención mediante un

procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

5 Los cuerpos conformados preparados de acuerdo con el procedimiento de la presente invención son más eficaces para aplicaciones, en las que el área superficial es importante debido a su relación optimizada mencionada anteriormente. Para la mayoría de estas aplicaciones, el volumen máximo está predeterminado por el entorno para los cuerpos conformados que contienen EOM, por ejemplo, el volumen de un recipiente de reacción para reacciones catalíticas o una columna de separación para cromatografía o un tanque para fines de almacenamiento. Por lo tanto, el objeto de optimizar el área superficial para un volumen predeterminado es importante.

10 Las relaciones pueden determinarse convirtiendo polvo que contiene EOM en cuerpos conformados que varían las condiciones respectivas y midiendo las áreas de superficie del cuerpo conformado y el polvo. El intervalo optimizado puede determinarse mediante la interpolación de los puntos de medición. Una condición preferida para variar es la presión bajo la cual se moldea el cuerpo conformado.

Se encuentra, que el efecto positivo mencionado anteriormente puede aplicarse a cuerpos conformados que contienen EOM en los que la relación del área superficial por volumen del cuerpo conformado al área superficial por volumen del polvo es al menos 1,6:1.

15 Preferentemente, se usa un procedimiento en el que la proporción del área superficial por volumen del cuerpo conformado al área superficial por volumen del polvo es al menos 1,7:1, más preferido al menos 1,8:1. La relación máxima puede ser 5:1, al menos 2,5:1.

20 El área superficial se determina usando el denominado procedimiento BET ("área superficial BET"). Esto se refiere al procedimiento de Brunauer, Emmett y Teller (BET) para la determinación del área superficial, que utiliza la adsorción isotérmica de nitrógeno para medir el área superficial total de un material. Otro procedimiento utiliza el modelo de Langmuir. Las mediciones pueden llevarse a cabo de acuerdo con DIN 66131 y/o DIN 66134.

El resultado de las medidas de área superficial mencionadas anteriormente generalmente se expresa por un área superficial por peso, por ejemplo, m^2/g . La multiplicación con un valor de densidad da como resultado el área superficial deseada por volumen, por ejemplo m^2/l .

25 Para el polvo, la determinación de densidad usada se basa preferentemente en la medición de su peso por litro (también denominado peso en litros o densidad aparente). Aquí, se carga un recipiente de un volumen conocido con el polvo y se determina el peso del polvo.

Otra base adecuada es la densidad compactada en la que el recipiente mencionado anteriormente se somete a agitación. Por lo tanto, el valor de la densidad compactada es más alto que el del peso en litros.

30 Para el cuerpo conformado la densidad viene dada por el peso y la geometría tridimensional, de tal manera que pueda calcularse el volumen, por ejemplo, para una forma cilíndrica el producto del área y la altura del círculo. Esto puede ajustarse mediante un factor de fracción vacía porque normalmente el espacio de un cuerpo hueco no se cargará completamente por los cuerpos conformados. Este factor de fracción vacía puede determinarse fácilmente por cálculo y solo depende de la forma del cuerpo.

35 El polvo que contiene EOM tiene un tamaño de grano de polvo fino a polvo y puede contener o consistir en cristallitos (cristales pequeños). De acuerdo con la presente invención, el término "polvo" se usa para todas las formas descritas anteriormente así como mezclas de los mismos. El tamaño máximo de grano del polvo es preferentemente menos de 0,2 mm para cada dirección.

40 El cuerpo conformado puede tener cualquier forma adecuada para el uso planeado. Preferentemente, tiene forma de sedimento, comprimido o barra. En el contexto de la presente invención, la expresión "cuerpo conformado" se refiere preferentemente a cualquier cuerpo sólido que se extienda al menos 0,2 mm en al menos una dirección en el espacio. No se aplican otras restricciones, es decir, el cuerpo puede tomar cualquier forma concebible y puede extenderse en cualquier dirección por cualquier longitud siempre que se extienda preferentemente al menos a 0,2 mm en una dirección. En una realización más preferida, los cuerpos conformados no se extienden a más de 50 mm ni a menos de 0,2 mm en todas las direcciones. En una realización preferida adicional, este intervalo está limitado de 1 mm a 45 16 mm, preferentemente de 1,5 mm a 5 mm.

En cuanto a la geometría de estos cuerpos conformados, también se prefieren cuerpos esféricos o cilíndricos, así como sedimentos en forma de disco o cualquier otra geometría adecuada tales como panales, mallas, cuerpos vacíos, disposiciones de cables, etc.

50 El polvo que contiene EOM incluye un material de estructura organometálica que se forma a partir de iones metálicos y al menos compuestos orgánicos bidentados unidos de manera coordinada a dicho ion metálico. La EOM como tal comprende cavidades accesibles por poros. Una cavidad se define por ocho iones metálicos unidos por compuestos orgánicos al menos bidentados.

Como se ha mencionado anteriormente, la EOM se describe en, por ejemplo, el documento US 5.648.508, el

documento EP-A-0 709 253, M. O'Keeffe y col., J. Sol. State Chem., 152 (2000) p. 3-20, H. Li y col., Nature 402 (1999) p. 276 seq., M. Eddaoudi y col., Topics in Catalysis 9 (1999) p. 105-111, B. Chen y col., Science 291 (2001) p. 1021-23 y el documento DE-A-101 11 230.

5 Las EOM, como se usa en la presente invención, comprenden poros, particularmente micro- y/o mesoporos. Los microporos se definen como poros que tienen un diámetro de 2 nm o menos y los mesoporos siendo poros que tienen un diámetro en el intervalo de 2 nm a 50 nm, de acuerdo con la definición dada en Pure Applied Chem. 45, p. 71 seq., particularmente en la p. 79 (1976). La presencia de los microporos y/o mesoporos puede controlarse mediante mediciones de sorción que determinan la capacidad de los materiales de estructura organometálica para la absorción de nitrógeno a 77 K de acuerdo con DIN 66131 y/o DIN 66134.

10 Por ejemplo, una forma tipo I de la curva isotérmica indica la presencia de microporos [véase, por ejemplo, el párrafo 4 de M. Eddaoudi y col., Topics in Catalysis 9 (1999)]. En una realización preferida, el área superficial específica, como se calcula de acuerdo con el modelo de Langmuir (DIN 66131, 66134) preferentemente está por encima de 5 m²/g, más preferido por encima de 10 m²/g, incluso más preferentemente por encima de 50 m²/g, incluso más preferido por encima de 500 m²/g, incluso más preferido por encima de 1000 m²/g, incluso más preferido por encima de 1500 m²/g,
15 incluso más preferido por encima de 2500 m²/g y puede aumentar en la región por encima de 4500 m²/g.

En cuanto al componente metálico dentro del material de estructura que va a usarse de acuerdo con la presente invención, se mencionan particularmente los iones metálicos de los elementos del grupo principal y de los elementos del subgrupo del sistema periódico de los elementos, a saber, de los grupos Ia, IIa, IIIa, IVa a VIIIa e Ib a VIb. Entre esos componentes metálicos, se hace referencia particular a Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W,
20 Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb y Bi, más preferentemente a Zn, Cu, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh y Co. En cuanto a los iones metálicos de estos elementos, se hace referencia particular a: Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Sc³⁺, Y³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, V⁴⁺, V³⁺, V²⁺, Nb³⁺, Ta³⁺, Cr³⁺, Mo³⁺, W³⁺, Mn³⁺, Mn²⁺, Re³⁺, Re²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ru³⁺, Ru²⁺, Os³⁺, Os²⁺, Co³⁺, Co²⁺, Rh²⁺, Rh⁺, Ir²⁺, Ir⁺, Ni²⁺, Ni⁺, Pd²⁺, Pd⁺, Pt²⁺, Pt⁺, Cu²⁺, Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Tl³⁺, Si⁴⁺, Si²⁺, Ge⁴⁺, Ge²⁺, Sn⁴⁺, Sn²⁺, Pb⁴⁺, Pb²⁺, As⁵⁺, As³⁺, As⁺, Sb⁵⁺, Sb³⁺, Sb⁺, Bi⁵⁺, Bi³⁺ y Bi⁺.

25 Con respecto a los iones metálicos preferidos y detalles adicionales con respecto a los mismos, se hace referencia particular a: documento US 5 648 508, particularmente a la col. 11, líneas 11 a 51, sección "The Metal Ions".

Además de las sales metálicas desveladas en el documento EP-A 0 790 253 y el documento US 5 648 508, pueden usarse otros compuestos metálicos, tales como sulfatos, fosfatos y otras sales metálicas complejas de contraiones de los metales principales y de subgrupos del sistema periódico de los elementos. Se prefieren los óxidos metálicos, óxidos mixtos y mezclas de óxidos metálicos y/u óxidos mixtos con o sin una estequiometría definida. Todos los compuestos metálicos mencionados anteriormente pueden ser solubles o insolubles.

30 En cuanto al compuesto orgánico al menos bidentado, que es capaz de coordinarse con el ion metálico, en principio, pueden usarse todos los compuestos que sean adecuados para este fin y que cumplan los requisitos anteriores de ser al menos bidentados. Dicho compuesto orgánico debe tener al menos dos centros, que son capaces de coordinar los iones metálicos de una sal metálica, particularmente con los metales de los grupos anteriormente mencionados. Con respecto al compuesto orgánico al menos bidentado, se hace mención específica de los compuestos que tienen

- i) una subestructura de grupo alquilo, que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,
- ii) una subestructura de grupo arilo, que tiene de 1 a 5 anillos de fenilo,
- 40 iii) una subestructura de alquil o arilamina, que consiste en grupos alquilo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono o grupos arilo que tienen de 1 a 5 anillos de fenilo,

dichas subestructuras tienen unido al menos un grupo funcional "X" al menos bidentado, que está unido covalentemente a la subestructura de dicho compuesto, y en el que X se selecciona del grupo que consiste en CO₂H, CS₂H, NO₂, SO₃H, Si(OH)₃, Ge(OH)₃, Sn(OH)₃, Si(SH)₄, Ge(SH)₄, Sn(SH)₃, PO₃H, AsO₃H, AsO₄H, P(SH)₃,
45 As(SH)₃, CH(RSH)₂, C(RSH)₃, CH(RNH₂)₂, C(RNH₂)₃, CH(ROH)₂, C(ROH)₃, CH(RCN)₂, C(RCN)₃, en el que R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo arilo que consiste en 1 a 2 anillos de fenilo, y CH(SH)₂, C(SH)₃, CH(NH₂)₂, C(NH₂)₂, CH(OH)₂, C(OH)₃, CH(CN)₂ y C(CN)₃.

Particularmente a mencionar son ácidos di-, tri- y tetracarboxílicos mono- o polinucleares sustituidos o no sustituidos y ácidos di-, tri- y tetracarboxílicos aromáticos sustituidos o no sustituidos que comprenden al menos un heteroátomo,
50 que tienen uno o más núcleos.

Un ligando preferido es el ácido 1,3,5-benceno tricarboxílico (BCT). Otros ligandos preferidos son ADC (dicarboxilato de acetileno), NDC (dicarboxilato de naftaleno), BDC (dicarboxilato de benceno), ATC (tetracarboxilato de adamantano), BTC (tricarboxilato de benceno), BTB (tribenzoato de benceno), MTB (tetrabenzoato de metano) y ATB (tribenzoato de adamantano).

55 Además del compuesto orgánico al menos bidentado, el material de estructura como se usa de acuerdo con la presente invención también puede comprender uno o más ligando o ligandos mono-dentados, que se selecciona/seleccionan preferentemente de las siguientes sustancias mono-dentadas y/o derivados de las mismas:

- a. alquilaminas y sus correspondientes sales de alquilamonio, que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono (y sus correspondientes sales de amonio);
- b. arilaminas y sus correspondientes sales de arilamonio que tienen de 1 a 5 anillos de fenilo;
- 5 c. sales de alquilfosfonio, que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;
- d. sales de arilfosfonio, que tienen de 1 a 5 anillos de fenilo;
- e. ácidos alquil orgánicos y los correspondientes aniones orgánicos de alquilo (y sales) que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;
- 10 f. ácidos aril orgánicos y sus correspondientes aniones y sales aril orgánicos, que tienen de 1 a 5 anillos de fenilo;
- g. alcoholes alifáticos, que contienen grupos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono;
- h. alcoholes de arilo que tienen de 1 a 5 anillos de fenilo;
- i. aniones inorgánicos del grupo que consiste en:
- 15 sulfato, nitrato, nitrito, sulfito, bisulfito, fosfato, fosfato de hidrógeno, dihidrogenofosfato, difosfato, trifosfato, fosfito, cloruro, clorato, bromuro, bromato, yoduro, yodato, carbonato, bicarbonato y los ácidos y sales correspondientes de los aniones inorgánicos mencionados anteriormente,
- j. amoníaco, dióxido de carbono, metano, oxígeno, etileno, hexano, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, nitrobenzono, naftaleno, tiofeno, piridina, acetona, 1,2-dicloroetano, cloruro de metileno, tetrahidrofurano, etanolamina, trietilamina y ácido trifluorometilsulfónico.

20 Algunos detalles adicionales sobre los compuestos orgánicos al menos bidentados y las sustancias mono-dentadas, a partir de las cuales derivan los ligandos del material de estructura como se usa en la presente solicitud, puede tomarse del documento EP-A 0 790 253.

Dentro de la presente solicitud, los materiales de estructura del tipo descrito en el presente documento, que comprenden Zn^{2+} como un ion metálico y ligandos derivados del ácido tereftálico como el compuesto bidentado, se prefieren particularmente. Dichos materiales de estructura se conocen como EOM-5 en las referencias.

25

Algunos iones metálicos adicionales, compuestos orgánicos al menos bidentados y sustancias mono-dentadas, que son respectivamente útiles para la preparación de los materiales marco usados en la presente invención, así como los procedimientos para su preparación, se desvelan particularmente en el documento EP-A 0 790 253, el documento US 5.648.508 y el documento DE-A-101 11 230.

30 Como disolventes, que son particularmente útiles para la preparación de EOM-5, además de los disolventes desvelados en las referencias anteriormente referenciadas, dimetil formamida, dietilformamida y N-metilpirrolidona, pueden usarse solos, en combinación entre sí o en combinación con otros disolventes. Dentro de la preparación de los materiales de estructura, particularmente dentro de la preparación de EOM-5, Los disolventes y los licores madre se reciclan después de la cristalización para ahorrar costes y materiales.

35 Los tamaños de poro de la estructura organometálica pueden ajustarse seleccionando ligandos orgánicos adecuados y/o compuestos bidentados (= enlazadores). Generalmente, cuanto mayor es el enlazador, mayor es el tamaño de poro. Es concebible cualquier tamaño de poro que todavía se soporte por una EOM en ausencia de un hospedador y a temperaturas de al menos 200 °C. Se prefieren tamaños de poro que varían de 0,2 nm a 30 nm, siendo particularmente preferidos con tamaños de poro que varían de 0,3 nm a 3 nm.

40 En lo sucesivo, se dan ejemplos de materiales de estructura organometálica (EOM) para ilustrar el concepto general dado anteriormente. Estos ejemplos específicos, sin embargo, no pretenden limitar la generalidad y el ámbito de la presente solicitud.

A modo de ejemplo, se da a continuación una lista de materiales de estructura organometálica ya sintetizados y caracterizados. Esto también incluye materiales novedosos de estructura organometálica isorectangular (EOM-IR), que pueden usarse en el marco de la presente solicitud. Se describen dichos materiales que tienen la misma topología de estructura mientras que muestran diferentes tamaños de poro y densidades de cristal, por ejemplo en M. Eddouadi y col., Science 295 (2002) 469.

45

Los disolventes usados son de particular importancia para la síntesis de estos materiales y, por lo tanto, se mencionan en la tabla. Los valores para los parámetros de celda (ángulos α , β y γ , así como los espacios a, b y c, dados en Angstrom) se han obtenido por difracción de rayos X y representan el grupo espacial dado en la tabla también.

50

EOM-n	Relaciones molares de los ingredientes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
EOM-O	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₃ (BTC)	etanol	90	90	120	16,711	16,711	14,189	P6(3)/Mcm
EOM-2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0,246 mmol) H ₂ (BDC) 0,241 mmol)	DMF tolueno	90	102,8	90	6,718	15,49	12,43	P2(1)/h
EOM-3	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (1,89 mmol) H ₂ (BDC) (1,93 mmol)	DMF MeOH	99,72	111,11	108,4	9,726	9,911	10,45	P-1
MOF-4	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (1,00 mmol) H ₃ (BTC) (0,5 mmol)	etanol	90	90	90	14,728	14,728	14,728	P2(1)3
MOF-5	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (2,22 mmol) H ₂ (BDC) (2,17 mmol)	DMF clorobenceno	90	90	90	25,669	25,669	25,669	Fm-3m
MOF-38	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0,27 mmol) H ₃ (BTC) (0,15 mmol)	DMF clorobenceno	90	90	90	20,657	20,657	17,84	14 cm
EOM-31 Zn(ADC) ₂	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,4 mmol H ₂ (ADC) 0,8 mmol	etanol	90	90	90	10,821	10,821	10,821	Pn(-3)m
EOM-12 Zn ₂ (ATC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,3 mmol H ₄ (ATC) 0,15 mmol	etanol	90	90	90	15,745	16,907	18,167	Pbca
EOM-20 ZnNDC	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,37 mmol H ₂ NDC 0,36 mmol	DMF clorobenceno	90	92,13	90	8,13	16,444	12,807	P2(1)/c
MOF-37	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,2 mmol H ₂ NDC 0,2 mmol	DEF clorobenceno	72,38	83,16	84,33	9,952	11,576	15,556	P-1
EOM-8 Tb ₂ (ADC)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0,10 mmol H ₂ ADC 0,20 mmol	DMSO MeOH	90	115,7	90	19,83	9,822	19,183	C2/c
EOM-9 Tb ₂ (ADC)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0,08 mmol H ₂ ADB 0,12 mmol	DMSO	90	102,09	90	27,056	16,795	28,139	C2/c
MOF-6	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0,30 mmol H ₂ (BDC) 0,30 mmol	DMF MeOH	90	91,28	90	17,599	19,996	10,545	P21/C
MOF-7	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0,15 mmol H ₂ (BDC) 0,15 mmol	H ₂ O	102,3	91,12	101,5	6,142	10,069	10,096	P-1
MOF-69A	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,083 mmol 4,4'BPDC 0,041 mmol	DEF H ₂ O ₂ MeNH ₂	90	111,6	90	23,12	20,92	12	C2/c
MOF-69B	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,083 mmol 2,6-NCD 0,041 mmol	DEF H ₂ O ₂ MeNH ₂	90	95,3	90	20,17	18,55	12,16	C2/c
EOM-11 Cu ₂ (ATC)	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,47 mmol H ₂ ATC 0,22 mmol	H ₂ O	90	93,86	90	12,987	11,22	11,336	C2/c
EOM-11 Cu ₂ (ATC) deshidr.			90	90	90	8,4671	8,4671	14,44	P42/ mmc
EOM-14 Cu ₃ (BTB)	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,28 mmol H ₃ BTB 0,052 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	26,946	26,946	26,946	Im-3
EOM-32 Cd(ATC)	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,24 mmol H ₄ ATC 0,10 mmol	H ₂ O NaOH	90	90	90	13,468	13,468	13,468	P(-4)3m
EOM-33 Zn ₂ (ATB)	ZnCl ₂ 0,15 mmol H ₄ ATB 0,02 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	19,561	15,255	23,404	Imma
EOM-34 Ni(ATC)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,24 mmol H ₄ ATC 0,10 mmol	H ₂ O NaOH	90	90	90	10,066	11,163	19,201	P2,2,2,1
EOM-36 Zn ₂ (MTB)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,20 mmol H ₄ MTB 0,04 mmol	H ₂ O DMF	90	90	90	15,745	16,907	18,167	Pbca
EOM-39 Zn ₃ O (HBTB)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,27 mmol H ₃ BTB 0,07 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	17,158	21,591	25,308	Pnma

(continuación)

EOM-n	Relaciones molares de los ingredientes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
NO305	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5,03 mmol ácido fórmico 86,90 mmol	DMF	90	90	120	8,2692	8,2692	63,566	R-3c
NO306A	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5,03 mmol ácido fórmico 86,90 mmol	DEF	90	90	90	9,9364	18,374	18,374	Pbcn
NO29 similar a EOM-O	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0,46 mmol H ₃ BTC 0,69 mmol	DMF	120	90	90	14,16	33,521	33,521	P-1
BPR48 A2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,012 mmol H ₂ BDC 0,012 mmol	DMSO tolueno	90	90	90	14,5	17,04	18,02	Pbca
BPR69 B1	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,0212 mmol H ₂ BDC 0,0428 mmol	DMSO	90	98,76	90	14,16	15,72	17,66	Cc
BPR92 A2	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,018 mmol H ₂ BDC 0,018 mmol	NMP	106,3	107,63	107,2	7,5308	10,942	11,025	P1
BPR95 C5	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,012 mmol H ₂ BDC 0,36 mmol	NMP	90	112,8	90	14,460	11,085	15,829	P2(1)/n
Cu C ₆ H ₄ O ₆	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0,37 mmol	DMF clorobenceno	90	105,29	90	15,259	14,816	14,13	P2(1)/c
M(BTC) similar a EOM-O	Co(SO ₄) H ₂ O 0,055 mmol H ₃ BTC 0,037 mmol	DMF	Igual que EOM-O						
Tb(C ₆ H ₄ O ₆)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0,370 mmol H ₂ (C ₆ H ₄ O ₆) 0,56 mmol	DMF clorobenceno	104,6	107,9	97,147	10,491	10,981	12,541	P-1
Zn (C ₂ O ₄)	ZnCl ₂ 0,370 mmol ácido oxálico 0,37 mmol	DMF clorobenceno	90	120	90	9,4168	9,4168	8,464	P(-3)1m
Co(CHO)	Co(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O 0,043 mmol ácido fórmico 1,60 mmol	DMF	90	91,32	90	11,328	10,049	14,854	P2(1)/n
Cd(CHO)	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,185 mmol ácido fórmico 0,185 mmol	DMF	90	120	90	8,5168	8,5168	22,674	R-3c
Cu(C ₃ H ₂ O ₄)	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,043 mmol ácido malónico 0,192 mmol	DMF	90	90	90	8,366	8,366	11,919	P43
Zn ₆ (NDC) ₅ EOM-48	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,097 mmol 14 NDC 0,069 mmol	DMF clorobenceno H ₂ O ₂	90	95,902	90	19,504	16,482	14,64	C2/m
MOF-47	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,185 mmol H ₂ (BDC)[CH ₃] ₄ 0,185 mmol	DMF clorobenceno H ₂ O ₂	90	92,55	90	11,303	16,029	17,535	P2(1)/c
MO25	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,084 mmol BPhDC 0,085 mmol	DMF	90	112,0	90	23,880	16,834	18,389	P2(1)/c
Cu-Thio	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,084 mmol tiofeno dicarboxílico 0,085 mmol	DEF	90	113,6	90	15,4747	14,514	14,032	P2(1)/c
CIBDC1	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,084 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0,085 mmol	DMF	90	105,6	90	14,911	15,622	18,413	C2/c
MOF-101	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O 0,084 mmol BrBDC 0,085 mmol	DMF	90	90	90	21,607	20,607	20,073	Fm3m

(continuación)

EOM-n	Relaciones molares de los ingredientes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
Zn ₃ (BTC) ₂	ZnCl ₂ 0,033 mmol H ₃ BTC 0,033 mmol	base añadida DMF EtOH	90	90	90	26,572	26,572	26,572	Fm-3m
EOM-j	Co(CH ₃ CO ₂) ₂ ·4H ₂ O (1,65 mmol) H ₃ (BZC) (0,95 mmol)	H ₂ O	90	112,0	90	17,482	12,963	6,559	C2
EOM-n	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₃ (BTC)	etanol	90	90	120	16,711	16,711	14,189	P6(3)/mcm
PbBDC	Pb(NO ₃) ₂ (0,181 mmol) H ₂ (BDC) (0,181 mmol)	DMF etanol	90	102,7	90	8,3639	17,991	9,9617	P2(1)/n
Znhex	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0,171 mmol) H ₃ BTB (0,114 mmol)	DMF p-xileno etanol	90	90	120	37,1165	37,117	30,019	P3(1)c
AS16	FeBr ₂ 0,927 mmol H ₂ (BDC) 0,927 mmol	DMF anhidr.	90	90,13	90	7,2595	8,7894	19,484	P2(1)c
AS27-2	FeBr ₂ 0,927 mmol H ₃ (BDC) 0,464 mmol	DMF anhidr.	90	90	90	26,735	26,735	26,735	Fm3m
AS32	FeCl ₃ 1,23 mmol H ₂ (BDC) 1,23 mmol	DMF anhidr. etanol	90	90	120	12,535	12,535	18,479	P6(2)c
AS54-3	FeBr ₂ 0,927 BPDC 0,927 mmol	DMF anhidr. n-propanol	90	109,98	90	12,019	15,286	14,399	C2
AS61-4	FeBr ₂ 0,927 mmol m-BDC 0,927 mmol	piridina anhidr.	90	90	120	13,017	13,017	14,896	P6(2)c
AS68-7	FeBr ₂ 0,927 mmol m-BDC 1,204 mmol	DMF anhidr. Piridina	90	90	90	18,3407	10,036	18,039	Pca2.l
Zn(ADC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,37 mmol H ₂ (ADC) 0,36 mmol	DMF clorobenceno	90	99,85	90	16,764	9,349	9,635	C2/c
MOF-12 Zn ₂ (ATC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,30 mmol H ₄ (ATC) 0,15 mmol	etanol	90	90	90	15,745	16,907	18,167	Pbca
MOF-20	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	DMF	90	92,13	90	8,13	16,444	12,807	P2(1)/c
ZnNDC	0,37 mmol H ₂ NDC 0,36 mmol	clorobenceno							
MOF-37	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,20 mmol H ₂ NDC 0,20 mmol	DEF clorobenceno	72,38	83,16	84,33	9,952	11,576	15,556	P-1
Zn(NDC) (DMSO)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₂ NDC	DMSO	68,08	75,33	88,31	8,631	10,207	13,114	P-1
Zn(NDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₂ NDC		90	99,2	90	19,289	17,628	15,052	C2/c
Zn(HPDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,23 mmol H ₂ (HPDC) 0,05 mmol	DMF H ₂ O	107,9	105,06	94,4	8,326	12,085	13,767	P-1
Co(HPDC)	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,21 mmol H ₂ (HPDC) 0,06 mmol	DMF H ₂ O/ etanol	90	97,69	90	29,677	9,63	7,981	C2/c
Zn ₃ (PDC)2.5	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,17 mmol H ₂ (HPDC) 0,05 mmol	DMF/CIBz H ₂ O/ TEA	79,34	80,8	85,83	8,564	14,046	26,428	P-1
Cd ₂ (TPDC)2	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,06 mmol H ₂ (HPDC) 0,06 mmol	metano 1/ CHP H ₂ O	70,59	72,75	87,14	10,102	14,412	14,964	P-1
Tb(PDC)1.5	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0,21 mmol H ₂ (PDC) 0,034 mmol	DMF H ₂ O/ etanol	109,8	103,61	100,14	9,829	12,11	14,628	P-1

(continuación)

EOM-n	Relaciones molares de los ingredientes M+L	Disolventes	α	β	γ	a	b	c	Grupo espacial
ZnDBP	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,05 mmol fosfato de dibencilo 0,10 mmol	MeOH	90	93,67	90	9,254	10,762	27,93	P2/n
Zn ₃ (BPDC)	ZnBr ₂ 0,021 mmol 4,4'BPDC 0,005 mmol	DMF	90	102,76	90	11,49	14,79	19,18	P21/n
CdBDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,100 mmol H ₂ (BDC) 0,401 mmol	DMF Na ₂ SiO ₃ (ac)	90	95,85	90	11,2	11,11	16,71	P21/n
Cd-mBDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,009 mmol H ₂ (mBDC) 0,018 mmol	DMF MeNH ₂	90	101,1	90	13,69	18,25	14,91	C2/c
Zn ₄ OBNDc	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,041 mmol BNDC	DEF MeNH ₂ H ₂ O ₂	90	90	90	22,35	26,05	59,56	Fmmm
Eu(TCA)	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0,14 mmol TCA 0,026 mmol	DMF clorobenceno	90	90	90	23,325	23,325	23,325	Pm-3n
Tb(TCA)	Tb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0,069 mmol TCA 0,026 mmol	DMF clorobenceno	90	90	90	23,272	23,272	23,372	Pm-3n
Formiato	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0,138 mmol Ácido fórmico 0,43 mmol	H ₂ O etanol	90	90	120	10,668	10,667	4,107	R-3m
	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5,03 mmol Ácido fórmico 86,90 mmol	DMF	90	90	120	8,2692	8,2692	63,566	R-3c
	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5,03 mmol Ácido fórmico 86,90 mmol	DEF	90	90	90	9,9364	18,374	18,374	Pbcn
	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5,03 mmol Ácido fórmico 86,90 mmol	DEF	90	90	90	8,335	8,335	13,34	P-31c
NO330	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0,50 mmol Ácido fórmico 8,69 mmol	formamida	90	90	90	8,7749	11,655	8,3297	Pnna
NO332	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0,50 mmol Ácido fórmico 8,69 mmol	DIP	90	90	90	10,0313	18,808	18,355	Pbcn

ES 2 802 023 T3

NO333	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0,50 mmol Ácido fórmico 8,69 mmol	DBF	90	90	90	45,2754	23,861	12,441	Cmcm
NO335	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0,50 mmol Ácido fórmico 8,69 mmol	CHF	90	91,372	90	11,5964	10,187	14,945	P21/n
NO336	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0,50 mmol Ácido fórmico 8,69 mmol	MFA	90	90	90	11,7945	48,843	8,4136	Pbcm
NO13	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0,46 mmol Ácido benzoico 0,92 mmol Bipiridina 0,46 mmol	etanol	90	90	90	18,66	11,762	9,418	Pbcn
similar a NO29EOM-0	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0,46 mmol H ₃ BTC 0,69 mmol	DMF	120	90	90	14,16	33,521	33,521	P-1
Mn(hfac) ₂ (O ₂ CC ₆ H ₅)	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0,46 mmol Hfac 0,92 mmol Bipiridina 0,46 mmol	éter	90	95,32	90	9,572	17,162	14,041	C2/c
BPR43G2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,0288 mmol H ₂ BDC 0,0072 mmol	DMF CH ₃ CN	90	91,37	90	17,96	6,38	7,19	C2/c
BPR48A2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,012 mmol H ₂ BDC 0,012 mmol	DMSO tolueno	90	90	90	14,5	17,04	18,02	Pbca
BPR49B1	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,024 mmol H ₂ BDC 0,048 mmol	DMSO metanol	90	91,172	90	33,181	9,824	17,884	C2/c
BPR56E1	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,012 mmol H ₂ BDC 0,024 mmol	DMSO n- propanol	90	90,096	90	14,5873	14,153	17,183	P2(1) /n
BPR68D10	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,0016 mmol H ₃ BTC 0,0064 mmol	DMSO benceno	90	95,316	90	10,0627	10,17	16,413	P2(1) /c
BPR69B1	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,0212 mmol H ₂ BDC 0,0428 mmol	DMSO	90	98,76	90	14,16	15,72	17,66	Cc

BPR73E4	Cd(NO ₃) ₂ 4H ₂ O 0,006 mmol H ₂ BDC 0,003 mmol	DMSO tolueno	90	92,324	90	8,7231	7,0568	18,438	P2(1)/n
BPR76D5	Zn(NO ₃) ₂ 6H ₂ O 0,0009 mmol H ₂ BzPDC 0,0036 mmol	DMSO	90	104,17	90	14,4191	6,2599	7,0611	Pc
BPR80B5	Cd(NO ₃) ₂ 4H ₂ O 0,018 mmol H ₂ BDC 0,036 mmol	DMF	90	115,11	90	28,049	9,184	17,837	C2/c
BPR80H5	Cd(NO ₃) ₂ 4H ₂ O 0,027 mmol H ₂ BDC 0,027 mmol	DMF	90	119,06	90	11,4746	6,2151	17,268	P2/c
BPR82C6	Cd(NO ₃) ₂ 4H ₂ O 0,0068 mmol H ₂ BDC 0,202 mmol	DMF	90	90	90	9,7721	21,142	27,77	Fdd2
BPR86C3	Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O 0,0025 mmol H ₂ BDC 0,075 mmol	DMF	90	90	90	18,3449	10,031	17,983	Pca2(1)
BPR86H6	Cd(NO ₃) ₂ 6H ₂ O 0,010 mmol H ₂ BDC 0,010 mmol	DMF	80,98	89,69	83,412	9,8752	10,263	15,362	P-1
	Co(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	NMP	106,3	107,63	107,2	7,5308	10,942	11,025	P1
BPR95A2	Zn(NO ₃) ₂ 6H ₂ O 0,012 mmol H ₂ BDC 0,012 mmol	NMP	90	102,9	90	7,4502	13,767	12,713	P2(1)/c
Cu ₆ F 4O4	Cu(NO ₃) ₂ 2,5H ₂ O 0,370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0,37 mmol	DMF clorobenceno	90	98,834	90	10,9675	24,43	22,553	P2(1)/n
Fe fórmico	FeCl ₂ 4H ₂ O 0,370 mmol Ácido fórmico 0,37 mmol	DMF	90	91,543	90	11,495	9,963	14,48	P2(1)/n
Mg Fórmico	Mg(NO ₃) ₂ 6H ₂ O 0,370 mmol Ácido fórmico 0,37 mmol	DMF	90	91,359	90	11,383	9,932	14,656	P2(1)/n
MgC ₆ H ₄ O ₆	Mg(NO ₃) ₂ 6H ₂ O 0,370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0,37 mmol	DMF	90	96,624	90	17,245	9,943	9,273	C2/c
Zn C ₂ H ₄ BDC MOF-38	ZnCl ₂ 0,44 mmol CBBDC 0,261 mmol	DMF	90	94,714	90	7,3386	16,834	12,52	P2(1)/n
MOF-49	ZnCl ₂ 0,44 mmol m-BDC 0,261 mmol	DMF CH ₃ CN	90	93,459	90	13,509	11,984	27,039	P2/c
MOF-26	Cu(NO ₃) ₂ 5H ₂ O 0,084 mmol DCPE 0,085 mmol	DMF	90	95,607	90	20,8797	16,017	26,176	P2(1)/n
MOF-112	Cu(NO ₃) ₂ 2,5H ₂ O 0,084 mmol o-Br-m-BDC 0,085 mmol	DMF etanol	90	107,49	90	29,3241	21,297	18,069	C2/c
MOF-109	Cu(NO ₃) ₂ 2,5H ₂ O 0,084 mmol KDB 0,085 mmol	DMF	90	111,98	90	23,8801	16,834	18,389	P2(1)/c
MOF-111	Cu(NO ₃) ₂ 2,5H ₂ O 0,084 mmol o-BrBDC 0,085 mmol	DMF etanol	90	102,16	90	10,6767	18,781	21,052	C2/c
MOF-110	Cu(NO ₃) ₂ 2,5H ₂ O 0,084 mmol tiofeno dicarboxílico 0,085 mmol	DMF	90	90	120	20,0652	20,065	20,747	R-3/m
MOF-107	Cu(NO ₃) ₂ 2,5H ₂ O 0,084 mmol tiofeno dicarboxílico 0,085 mmol	DEF	104,8	97,075	95,206	11,032	18,067	18,452	P-1
MOF-108	Cu(NO ₃) ₂ 2,5H ₂ O 0,084 mmol tiofeno dicarboxílico 0,085 mmol	DBF/ metanol	90	113,63	90	15,4747	14,514	14,032	C2/c
MOF-102	Cu(NO ₃) ₂ 2,5H ₂ O 0,084 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0,085 mmol	DMF	91,63	106,24	112,01	9,3845	10,794	10,831	P-1
Clbdc1	Cu(NO ₃) ₂ 2,5H ₂ O 0,084 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0,085 mmol	DEF	90	105,56	90	14,911	15,622	18,413	P-1
Cu(NMOP)	Cu(NO ₃) ₂ 2,5H ₂ O 0,084 mmol NBDC 0,085 mmol	DMF	90	102,37	90	14,9238	18,727	15,529	P2(1)/m
Tb(BTC)	Tb(NO ₃) ₃ 5H ₂ O 0,033 mmol H ₃ BTC 0,033 mmol	DMF	90	106,02	90	18,6986	11,368	19,721	

(continuación)

Zn ₃ (BTC) ₂ Bocinazo	ZnCl ₂ 0,033 mmol H ₃ BTC 0,033 mmol	DMF etanol	90	90	90	26,572	26,572	26,572	26,572	Fm-3m
Zn ₄ O(NDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,066 mmol 14NDC 0,066 mmol	DMF etanol	90	90	90	41,5594	18,818	17,574		aba2
CdTDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,014 mmol tiofeno 0,040 mmol DABCO 0,020 mmol	DMF H ₂ O	90	90	90	12,173	10,485	7,33		Pmma
IRMOF-2	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,160 mmol o-Br-BDC 0,60 mmol	DEF	90	90	90	25,772	25,772	25,772		Fm-3m
IRMOF-3	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,20 mmol H ₂ N-BDC 0,60 mmol	DEF etanol	90	90	90	25,747	25,747	25,747		Fm-3m
IRMOF-4	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,11 mmol [C ₃ H ₇ O] ₂ -BDC 0,48 mmol	DEF	90	90	90	25,849	25,849	25,849		Fm-3m
IRMOF-5	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,13 mmol [C ₅ H ₁₁ O] ₂ -BDC 0,50 mmol	DEF	90	90	90	12,882	12,882	12,882		Pm-3m
IRMOF-6	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,20 mmol [C ₂ H ₄]-BDC 0,60 mmol	DEF	90	90	90	25,842	25,842	25,842		Fm-3m
IRMOF-7	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,07 mmol 1,4NDC 0,20 mmol	DEF	90	90	90	12,914	12,914	12,914		Pm-3m
IRMOF-8	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,55 mmol 2,6NDC 0,42 mmol	DEF	90	90	90	30,092	30,092	30,092		Fm-3m
IRMOF-9	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,05 mmol BPDC 0,42 mmol	DEF	90	90	90	17,147	23,322	25,255		Pnmm
IRMOF-10	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,02 mmol BPDC 0,012 mmol	DEF	90	90	90	34,281	34,281	34,281		Fm-3m
IRMOF-11	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,05 mmol HPDC 0,20 mmol	DEF	90	90	90	24,822	24,822	56,734		R-3m
IRMOF-12	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,017 mmol HPDC 0,12 mmol	DEF	90	90	90	34,281	34,281	34,281		Fm-3m

IRMOF-13	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,048 mmol PDC 0,31 mmol	DEF	90	90	90	24,822	24,822	56,734	R-3m
IRMOF-14	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,17 mmol PDC 0,12 mmol	DEF	90	90	90	34,381	34,381	34,381	Fm-3m
IRMOF-15	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,063 mmol TPDC 0,025 mmol	DEF	90	90	90	21,459	21,459	21,459	Im-3m
IRMOF-16	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0,0126 mmol TPDC 0,05 mmol	DEF NMP	90	90	90	21,49	21,49	21,49	Pm-3m
ADC ácido acetilen dicarboxílico NDC ácido naftalen dicarboxílico BDC ácido bencen dicarboxílico ATC ácido adamantano tetracarboxílico BTC ácido bencen tricarboxílico BTB tribenzoato de benceno MTB Tetrabenzoato de metano ATB Tetrabenzoato de adamantano ADB dibenzoato de adamantano									

Otros EOM conocidos en la técnica son EOM-177 y EOM-178.

Los ejemplos para la síntesis de estos materiales en forma de polvo pueden, por ejemplo, encontrarse en: J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) páginas 8241 seq. o en Acc. Chem. Res. 31 (1998) páginas 474 seq.

5 La separación de los materiales de estructura, particularmente de EOM-5, del licor madre de la cristalización puede lograrse mediante procedimientos conocidos en la técnica tales como separaciones sólido-líquido, centrifugación, extracción, filtración, filtración por membrana, filtración de flujo cruzado, floculación utilizando adyuvantes de floculación (no iónicos, adyuvantes catiónicos y aniónicos) o mediante la adición de aditivos de cambio de pH tales como sales, ácidos o bases, por flotación, así como por evaporación del licor madre a temperatura elevada y/o al vacío y concentración del sólido. El material obtenido en esta etapa es típicamente un polvo fino y no puede usarse para la mayoría de las aplicaciones prácticas, por ejemplo, en catálisis, en la que se requieren cuerpos con forma. Los procedimientos apropiados de moldeo de un polvo son conocidos por el experto en la materia, refiriéndose, en el sentido más amplio, a un procedimiento, en el que es decir cualquier polvo, sustancia en polvo, matriz de cristalitas etc., puede formarse en un cuerpo conformado que sea estable en las condiciones de uso previsto.

15 Además de la etapa de moldeo opcional de un polvo que contiene EOM en un cuerpo conformado, las siguientes etapas también pueden producirse de acuerdo con la presente invención:

- (I) el moldeo puede estar precedido por una etapa de mezcla,
- (II) el moldeo puede estar precedido por una etapa de preparación de una masa en forma de pasta o un fluido que contiene el polvo que contiene EOM, por ejemplo añadiendo disolventes, aglutinantes u otras sustancias adicionales,
- 20 (III) el moldeo puede estar seguido por una etapa de acabado, en particular una etapa de secado.

La etapa de conversión del moldeo, la conformación o formación y similares pueden lograrse mediante cualquier procedimiento conocido por un experto para lograr la aglomeración de un polvo, una suspensión o una masa en forma de pasta. Dichos procedimientos se describen, por ejemplo, en Ullmann's Enzyklopadie der Technischen Chemie, 4ª edición, Vol. 2, pág. 313 y seq, 1972.

25 En general, pueden discernirse las siguientes vías principales: (i) fabricación de briquetas, es decir, prensado mecánico del material en polvo, con o sin aglutinantes y/u otros aditivos, (ii) granulación (sedimentación), es decir, compactación de materiales en polvo humedecidos sometidos a movimientos giratorios, y (iii) sinterización, es decir, someter el material a compactar a un tratamiento térmico. Este último está algo limitado para el material de acuerdo con la invención debido a la estabilidad térmica limitada de los materiales orgánicos (véase a continuación).

30 Específicamente, la etapa de moldeo de acuerdo con la invención se realiza preferentemente usando al menos un procedimiento seleccionado del siguiente grupo: fabricación de briquetas por prensas de pistón, fabricación de briquetas por prensado de rodillos, briquetas sin aglomerante, briquetas con aglutinantes, microgránulos, composición, fundición, extrusión, co-extrusión, hilado, deposición, espumación, secado por pulverización, recubrimiento, granulación, en particular granulación por pulverización o granulación de acuerdo con cualquier procedimiento conocido dentro del procesamiento de plásticos o cualquier combinación de al menos dos de los procedimientos mencionados anteriormente.

40 El moldeo puede verse afectado por la extrusión en extrusoras convencionales, por ejemplo, de forma tal que los extruidos tengan un diámetro de, habitualmente, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 mm, en particular de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 5 mm. Tales aparatos de extrusión se describen, por ejemplo, en Ullmann's Enzyklopadie der Technischen Chemie, 4ª edición, Vol. 2, pág. 295 y seq, 1972. Además del uso de una extrusora, una

prensa de extrusión también se usa preferentemente para moldeo.

El procedimiento preferido de moldeo se realiza a presión elevada, es decir, presionando el polvo que contiene EOM. La presión puede variar desde la presión atmosférica hasta varios 10000 kPa. También son adecuadas temperaturas elevadas (que varían desde temperatura ambiente hasta 300 °C) o en una atmósfera protectora (gases nobles, nitrógeno o mezclas de los mismos). Cualquier combinación de estas condiciones también es posible.

Las condiciones bajo las cuales se puede lograr el prensado dependen de, por ejemplo, la prensa, la altura de carga, la capacidad de prensado y la forma del cuerpo conformado.

La etapa de moldeo puede realizarse en presencia de aglutinantes y/u otras sustancias adicionales que estabilizan los materiales a aglomerar. En cuanto al al menos un aglutinante opcional, puede emplearse cualquier material conocido por un experto para promover la adhesión entre las partículas a moldear juntas. Un aglutinante, un compuesto orgánico potenciador de la viscosidad y/o un líquido para convertir el material en una pasta pueden añadirse al material de estructura organometálica, con la mezcla posteriormente compactada en un aparato mezclador o amasador o una extrusora. El material plástico resultante puede moldearse, en particular usando una prensa de extrusión o una extrusora y las molduras resultantes pueden someterse a la etapa (III) opcional de acabado, por ejemplo secado.

Pueden usarse varios compuestos inorgánicos como aglutinantes. Algunos ejemplos no limitantes incluyen dióxido de titanio, dióxido de titanio hidratado, alúmina hidratada u otros aglutinantes que contienen aluminio, mezclas de compuestos de silicio y aluminio, compuestos de silicio, minerales de arcilla, alcoxisilanos y sustancias anfífilas.

Otros aglutinantes concebibles son, en principio, todos los compuestos usados hasta la fecha con el fin de lograr la adhesión en materiales en polvo. Los compuestos, en particular óxidos, de silicio, de aluminio, de boro, de fósforo, de circonio y/o de titanio se usan preferentemente. De particular interés como aglutinante es la sílice, en el que el SiO₂ puede introducirse en la etapa de conformación como un sol de sílice o en forma de tetraalcoxisilanos. Los óxidos de magnesio y de berilio y arcillas, por ejemplo montmorillonitas, caolines, bentonitas, haloisitas, diquitas, nacritas y anauxitas, pueden usarse adicionalmente como aglutinantes. Los tetraalcoxisilanos se usan particularmente como aglutinantes en la presente invención. Algunos ejemplos específicos son tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano y tetrabutoxisilano, los compuestos análogos de tetraalcoxítitanio y tetraalcoxircirconio y trimetoxi-, trietoxi-, tripropoxi- y tributoxi-aluminio, el tetrametoxisilano y el tetraetoxisilano prefiriéndose particularmente.

El aglutinante puede tener una concentración del 0,1 al 20 % en peso. Como alternativa, no se usa aglutinante.

Uno o más agentes de desmoldeo pueden estar presentes como aditivos. Los agentes adecuados son materiales de grafito o EOM, en los que la EOM tiene una composición de capa.

Además, pueden usarse sustancias orgánicas que mejoran la viscosidad y/o polímeros hidrófilos, por ejemplo, celulosa o poliacrilatos. La sustancia orgánica que mejora la viscosidad usada puede ser igualmente cualquier sustancia adecuada para este fin. Aquellos preferidos son polímeros orgánicos, en particular hidrófilos, por ejemplo, celulosa, almidón, poliacrilato, polimetacrilato, alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, poliisobuteno y politetrahidrofurano. Estas sustancias promueven principalmente la formación de un material plástico durante la etapa de amasado, moldeo y secado una las partículas primarias y además garantiza la estabilidad mecánica del moldeo durante el moldeo y el procedimiento de secado opcional.

No hay restricciones en absoluto con respecto al líquido opcional que puede usarse para crear una sustancia similar a una pasta, ya sea para la etapa opcional (I) de mezcla o para la etapa de moldeo. Además del agua, pueden usarse alcoholes, con la condición de que sean miscibles en agua. Por consiguiente, pueden usarse tanto monoalcoholes de 1 a 4 átomos de carbono como alcoholes polihídricos miscibles en agua. En particular, se usan metanol, etanol, propanol, n-butanol, isobutanol, *terc*-butanol y mezclas de dos o más de los mismos.

Las aminas o compuestos similares a aminas, por ejemplo compuestos de tetraalquilamonio o aminoalcoholes, y sustancias que contienen carbonato, tales como carbonato cálcico, pueden usarse como aditivos adicionales. Dichos aditivos adicionales se describen en el documento EP-A 0 389 041, el documento EP-A 0 200 260 y el documento WO 95/19222.

La mayoría, si no todas, las sustancias aditivas mencionadas anteriormente pueden retirarse de los cuerpos conformados mediante secado o calentamiento, opcionalmente en una atmósfera protectora o al vacío. Para mantener la estructura organometálica intacta, los cuerpos conformados preferentemente no están expuestos a temperaturas superiores a 300 °C. Sin embargo, los estudios muestran que calentar/secar en las condiciones suaves mencionadas anteriormente, en particular secar al vacío, preferentemente muy por debajo de 300 °C es suficiente retirar para al menos los compuestos orgánicos de los poros de la estructura organometálica. Generalmente, las condiciones se adaptan y se eligen dependiendo de las sustancias aditivas utilizadas.

El orden de adición de los componentes (disolvente opcional, aglutinante, aditivos, material de estructura organometálica) no es crítico. Es posible añadir primero el aglutinante, a continuación, por ejemplo, el material de estructura organometálica y, si es necesario, el aditivo y finalmente la mezcla que contiene al menos un alcohol y/o agua o para intercambiar el orden con respecto a cualquiera de los componentes anteriormente mencionados.

En lo que respecta a la etapa opcional (I) de mezcla, por ejemplo, del polvo que contiene una estructura organometálica y un aglutinante y opcionalmente materiales de procedimiento adicionales (= materiales adicionales), pueden usarse todos los procedimientos conocidos por el experto en los campos de procesamiento de materiales y operaciones de unidades. Si la mezcla se produce en la fase líquida, se prefiere agitar, si la masa a mezclar es como pasta, se prefieren amasar y/o extrudir y si los componentes a mezclar están todos en un estado sólido, polvoriento, se prefiere mezclar. El uso de atomizadores, pulverizadores, difusores o nebulizadores también son concebibles si el estado de los componentes a usar permite su uso. Para materiales similares a la pasta (que se originan a partir de polvo que contiene EOM) y similares al polvo, el uso de mezcladores estáticos, mezcladores planetarios, mezcladores con recipientes giratorios, mezcladores de recipiente, molinos de arcilla, mezcladores de disco de corte, mezcladores centrífugos, molinos de arena, amasadoras, mezcladores internos, se prefieren mezcladores internos y amasadoras continuas. Se incluye explícitamente que un procedimiento de mezcla pueda ser suficiente para lograr el moldeo, es decir, que las etapas de mezclar y moldear coinciden.

Se encuentra un área superficial notablemente alta por volumen para un cuerpo conformado que contiene una EOM en un intervalo de dureza seleccionado, en el que el cuerpo conformado tiene una resistencia al aplastamiento de 16 N a 51 N. Preferentemente, la resistencia al aplastamiento es de 23 N a 51 N. Esto es especialmente preferido para un cuerpo conformado que se extiende al menos 1 mm en cada dirección en el espacio y no más de 7 mm, más preferido de 1 mm a 5 mm, más preferido de 3 mm a 4,5 mm.

La resistencia al aplastamiento se define dentro del significado de la presente invención como resistencia a la presión lateral a la presión y puede medirse con un dispositivo de clasificación de dureza de Zwick.

Los cuerpos conformados obtenidos mediante el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse en cualquier procedimiento conocido por el experto en el que un cuerpo poroso o un cuerpo con canales proporciona una ventaja sobre los cuerpos sólidos o los polvos. En particular, tales aplicaciones incluyen: catalizadores, soporte para catalizadores, sorción, almacenamiento de fluidos, desecación, materiales de intercambio iónico, tamices moleculares (separadores), materiales para cromatografía, materiales para la liberación selectiva y/o absorción de moléculas, reconocimiento molecular, nanotubos, nanoreactores.

En una aplicación preferida, los cuerpos conformados obtenidos por el procedimiento de acuerdo con la invención se usan como catalizadores en reactores de lecho fijo/lecho empaquetado. En principio, dichos cuerpos conformados pueden usarse en reacciones en fase gaseosa o en reacciones en fase líquida, en cuyo caso los cuerpos de forma sólida están suspendidos en una suspensión. En principio, los cuerpos conformados obtenidos por el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse para catalizar todas las reacciones conocidas por el experto cuando se sabe o se cree que la presencia de canales y/o poros incorporados en el mismo aumenta la actividad y/o selectividad y/o rendimiento de dicha reacción.

Otra aplicación preferida es el almacenamiento de compuestos, especialmente de compuestos gaseosos.

La invención se describe ahora adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no pretenden, sin embargo, limitar el ámbito de la presente solicitud.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de EOM-5

Material de partida	Cantidad molar	Calculado	Experimental
ácido tereftálico	12,3 mmol	2,04 g	2,04 g
nitrate de zinc-tetrahidrato	36,98 mmol	9,67 g	9,68 g
dietilformamida (Merck)	2568,8 mmol	282,2 g	282,2 g

Las cantidades respectivas de los materiales de partida dados en la tabla anterior se colocan en un vaso de precipitados en el orden de dietilformamida, ácido tereftálico y nitrate de zinc. La solución resultante se introduce en dos autoclaves (250 ml), que tienen paredes internas que están cubiertas por teflón.

La cristalización se produce a 105 °C y dentro de las veinte horas. Posteriormente, el disolvente naranja se decanta de los cristales amarillos, dichos cristales están cubiertos nuevamente por 20 ml de dimetilformamida, decantándose este último nuevamente. Este procedimiento se repite tres veces. Posteriormente, se vierten 20 ml de cloroformo sobre el sólido, que se lava y decanta con dicho disolvente dos veces.

Los cristales (14,4 g), que todavía contienen disolvente residual, se introducen en un dispositivo de vacío y se secan primero a temperatura ambiente al vacío (0,1 kPa). Después de ello, se secan a 120 °C.

Ejemplo 2: Preparación de EOM-IR-8

El EOM-IR-8 se prepara de acuerdo con el ejemplo de ácido 1,2,6-naftaleno-dicarboxílico (111 mmol), nitrate-tetrahidrato de zinc (222 mmol) y dimetilformamida (500 ml) se agitan en un matraz durante 20 h a 95 °C. Después de

la filtración, el sólido se lava tres veces con acetona y se seca.

Ejemplo 3: Preparación de gránulos que contienen EOM-5 o EOM-IR-8

5 El prensado de los gránulos de acuerdo con la invención se realiza por medio de una prensa excéntrica como se proporciona por Korsch (Tipo EK0). Aquí, la herramienta de formación de gránulos se eligió para ser una matriz con un orificio de tamaño de diámetro diferente (3 o 4,75 mm). La mezcla que se suministra a la prensa excéntrica para formar el cuerpo conformado consiste en un 99,8 % en peso de EOM y un 0,2 % en peso de grafito, a saber, de 49,9 g de polvo EOM y 0,1 g de grafito. Los dos componentes se mezclan a fondo en un matraz de mezcla. El procedimiento se realiza en atmósfera de nitrógeno.

10 Los ajustes de la prensa excéntrica son los siguientes: (i) altura de carga: 10 mm, (ii) profundidad de penetración del sello superior: 7 mm y (iii) vueltas por minuto del rotor: 20.

La forma del gránulo es la siguiente: (i) base circular con un diámetro de 3 o 4,75 mm y (ii) una altura de 3 mm.

Ejemplo 4: resistencia al aplastamiento y determinación de BET

La resistencia a la presión lateral a la presión (resistencia al aplastamiento) se mide con un dispositivo de clasificación de dureza de Zwick.

15 El área superficial BET del polvo y los gránulos se determinan de acuerdo con DIN 66131.

Ejemplo 5

Polvo EOM: EOM-5; BET del polvo: 1796 m²/g

Peso por litro (g/l): 220 densidad de compactación (g/l): 303
 BET/volumen (1000 m²/l): 395 544

Diámetro de gránulos: 4,75 mm; volumen de gránulos: 53,16 mm³; fracción vacía de una carga de gránulos: 32 %

resistencia al aplastamiento (N)	peso del gránulo (g)	densidad de gránulos (g/cm ³)	peso por litro ¹⁾ (g/l)	BET (m ² /g)	BET/volumen (1000 m ² /l)	BET/relación de volumen de gránulos: polvo
10	0,0310	0.583	396	1532	607	1,5
28	0,0438	0.824	560	1270	711	1,8
51	0,0486	0.914	622	1137	707	1,8

¹⁾

Peso por litro = densidad de gránulos * (1 - fracción vacía)

Ejemplo 6

20 Polvo EOM: EOM-5; BET del polvo: 1796 m²/g

Peso por litro (g/l): 220 densidad de compactación (g/l): 303
 BET/volumen (1000 m²/l): 395 544

Diámetro de gránulos: 3 mm; volumen de gránulos: 21,21 mm³; fracción vacía de una carga de gránulos: 31 %

resistencia al aplastamiento (N)	peso del gránulo (g)	densidad de gránulos (g/cm ³)	peso por litro ¹⁾ (g/l)	BET (m ² /g)	BET/volumen (1000 m ² /l)	BET/relación de volumen de gránulos: polvo
13	0,0178	0.839	579	1119	648	1,6
16	0,0184	0.867	598	1186	709	1,8
29	0,0260	1.226	846	973	823	2,1

¹⁾

Peso por litro = densidad de gránulos * (1 - fracción vacía)

Ejemplo 7

Polvo EOM: EOM-5; BET del polvo: 1270 m²/g

ES 2 802 023 T3

Peso por litro (g/l): 220 densidad de compactación (g/l): 303
 BET/volumen (1000 m²/l): 279 385

Diámetro de gránulos: 4,75 mm; volumen de gránulos: 53,16 mm³; fracción vacía de una carga de gránulos: 32 %

resistencia al aplastamiento (N)	peso del gránulo (g)	densidad de gránulos (g/cm ³)	peso por litro ¹⁾ (g/l)	BET (m ² /g)	BET/volumen (1000 m ² /l)	BET/relación de volumen de gránulos: polvo
23,7	0,04862	0.915	622	829	516	1,8
50,5	0,05627	1.059	720	673	485	1,7
97,5	0,06469	1.217	828	424	351	1,3

¹⁾

Peso por litro = densidad de gránulos * (1 - fracción vacía)

Ejemplo 8

Polvo EOM: EOM-IR-8; BET del polvo: 1136 m²/g

Peso por litro (g/l): 230 densidad de compactación (g/l): 310
 BET/volumen (1000 m²/l): 261 352

Diámetro de gránulos: 3 mm; volumen de gránulos: 21,21 mm³; fracción vacía de una carga de gránulos: 31 %

resistencia al aplastamiento (N)	peso del gránulo (g)	densidad de gránulos (g/cm ³)	peso por litro ¹⁾ (g/l)	BET de gránulos (m ² /g)	BET/volumen de gránulos (1000 m ² /l)	BET/relación de volumen de gránulos: polvo
26,7	0,0247	1.165	804	625	503	1,9
41,2	0,0267	1.259	869	547	475	1,8
49,5	0,0290	1.367	943	544	513	2,0
73,1	0,0308	1.452	1001	376	376	1,4
89,1	0,0324	1.528	1054	296	312	1,2

¹⁾

Peso por litro = densidad de gránulos * (1 - fracción vacía)

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un cuerpo conformado que contiene un material de estructura organometálica (EOM) que comprende las etapas de

- 5 - medir el área superficial de un polvo que contiene EOM para determinar el área superficial por volumen del polvo,
- moldear el polvo que contiene EOM en cuerpos conformados variando la presión seguido de medir las áreas superficiales del cuerpo conformado para identificar el área superficial por volumen del cuerpo conformado,
- identificar una relación del área superficial por volumen del cuerpo conformado al área superficial por volumen del polvo para identificar una relación que sea mayor que 1,6, y
- 10 - moldear el polvo que contiene EOM en el cuerpo conformado, en el que la proporción del área superficial por volumen del cuerpo conformado al área superficial por volumen del polvo es al menos 1,6:1,

en el que el área superficial se determina mediante el procedimiento BET.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación es al menos 1,7:1.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la relación es 1,8:1.

15 4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa de moldeo comprende presionar o extrudir el polvo que contiene EOM.

5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el cuerpo conformado comprende adicionalmente un aglutinante.