

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-512098

(P2022-512098A)

(43)公表日 令和4年2月2日(2022.2.2)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 1 B 39/48 (2006.01)	C 0 1 B 39/48	4 C 0 6 9
C 0 7 D 207/06 (2006.01)	C 0 7 D 207/06	4 G 0 7 3

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全56頁)

(21)出願番号	特願2021-531636(P2021-531636)	(71)出願人	390023630 エクソンモービル リサーチ アンド エンジニアリング カンパニー EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY アメリカ合衆国, ニュージャージー州 0 8 8 0 1 - 0 9 0 0, アナンデイル, ルート 2 2 イースト, 1 5 4 5, ピー .オー.ボックス 9 0 0
(86)(22)出願日	令和1年11月12日(2019.11.12)	(74)代理人	100145403 弁理士 山尾 憲人
(85)翻訳文提出日	令和3年6月2日(2021.6.2)	(74)代理人	100156085 弁理士 新免 勝利
(86)国際出願番号	PCT/US2019/060849	(72)発明者	マボン, ロス アメリカ合衆国 1 8 0 5 2 ペンシルベニ 最終頁に続く
(87)国際公開番号	WO2020/123070		
(87)国際公開日	令和2年6月18日(2020.6.18)		
(31)優先権主張番号	62/777,852		
(32)優先日	平成30年12月11日(2018.12.11)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA, ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く		

(54)【発明の名称】 E M M - 4 1 組成物、その製造方法、及び使用方法

(57)【要約】

本開示は、E M M - 4 1 材料、その製造方法、及びその使用方法に関する。本開示は、E M M - 4 1 材料の製造方法に使用される構造指向剤、及びそのような構造指向剤の調製に使用される合成方法にも関する。

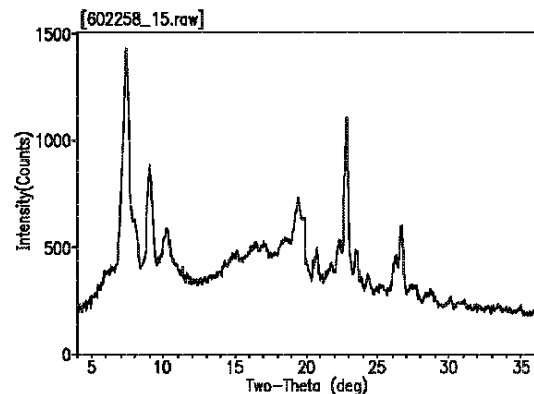


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表 1 A :

【表 1】

表1A

度2θ (±0.2)	d間隔(Å)	相対積分強度 [100 x I/(I ₀)]
7.35	12.03	複合
7.38	11.97	複合(100)
9.04	9.78	20-40
10.28	8.60	9-20
14.39	6.15	3-10
22.77	3.90	20-40

10

から選択される少なくとも 5 個の X R D ピークを有する結晶性材料。

【請求項 2】

表 1 B :

【表 2】

表1B

度2θ (±0.2)	d間隔(Å)	相対積分強度 [100 x I/(I ₀)]
7.35	12.03	複合
7.38	11.97	複合(100)
8.02	11.01	5-10
9.04	9.78	20-40
10.28	8.60	9-20
14.39	6.15	3-10
22.25	3.99	4-10
22.77	3.90	20-40
26.20	3.40	5-11

30

から選択される少なくとも 6 個の X R D ピークを有し、製造時に前記材料中に存在する一部又はすべての構造指向剤が除去される、請求項 1 に記載の結晶性材料。

【請求項 3】

表 3 :

40

50

【表 3】

表3

多形	空間群	単位格子座標 (オンGSTローム、度)
A	Ama2	$a = 47.3, b = 17.9, c = 17.8 \text{ \AA}$
B	Pc	$a = 17.6, b = 45.8, c = 25.90 \text{ \AA},$ $\beta = 135.5^\circ$
C	P1	$a = 12.4, b = 12.4, c = 45.8 \text{ \AA},$ $\alpha = 90.0^\circ, \beta = 84.0^\circ, \gamma = 89.8^\circ$
D	P2	$a = 12.5, b = 12.4, c = 45.7 \text{ \AA},$ $\beta = 84.0^\circ$
E	P-1	$a = 12.4, b = 12.5, c = 45.9 \text{ \AA},$ $\alpha = 84.3, \beta = 95.3, \gamma = 89.9^\circ$
F	P-1	$a = 12.4, b = 12.5, c = 46.1 \text{ \AA},$ $\alpha = 83.7^\circ, \beta = 95.5^\circ, \gamma = 89.9^\circ$

10

中の2つ以上の空間群及び単位格子パラメータを有する少なくとも2つの規則端成分多形構造の無秩序フレームワークを含む結晶性材料であって、
製造時に前記材料中に存在する一部又はすべての構造指向剤が除去される、結晶性材料。

20

【請求項4】

表3中の前記空間群の前記規則端多形構造が、本明細書の表4～9に記載の単位格子の四面体(T)原子の以下の接続性の1つ以上を示す、請求項3に記載の結晶性材料。

【請求項5】

約0.25～0.30 cc/gの範囲内の微細孔容積を有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の結晶性材料。

【請求項6】

400～650 m²/gの範囲内の全BET表面積を有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の結晶性材料。

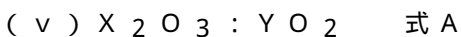
30

【請求項7】

前記材料が、前記結晶性材料の重量を基準として60～150 mg/gのn-ヘキサン、及び/又は40～130 mg/gの2,3-ジメチルブタン、及び/又は40～130 mg/gの2,2-ジメチルブタン、及び/又は60～90 mg/gのメシチレンの吸着に適切である、請求項1～6のいずれか一項に記載の結晶性材料。

【請求項8】

式Aの分子式：



(式中、0.0000 v 0.05、Xは三価元素であり、Yは四価元素であり、Oは酸素である)

40

を有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の結晶性材料。

【請求項9】

vが0.0005である場合にYのXに対するモル比が1000である、請求項8に記載の結晶性材料。

【請求項10】

XがAlである場合に、YのXに対するモル比が30～無限大である、請求項8に記載の結晶性材料。

【請求項11】

表2A：

50

【表 4】

表2A

度2θ (±0.2)	d間隔(Å)	相対積分強度 [100 x I/(I ₀)]
7.25	12.19	複合
7.42	11.90	複合(100)
9.06	9.76	36-56
19.39	4.57	10-25
22.79	3.90	70-100

10

から選択される少なくとも4個のXRDピークを有する、製造されたままの材料。

【請求項12】

表2B:

【表5】

表2B

度2θ (±0.2)	d間隔 (Å)	相対積分強度 [100 x I/(I ₀)]
7.25	12.19	複合
7.42	11.90	複合(100)
8.04	10.98	8-18
9.06	9.76	28-50
10.32	8.57	8-18(13)
19.39	4.57	10-25
22.27	3.99	20-30
22.79	3.90	70-100
26.23	3.39	20-35

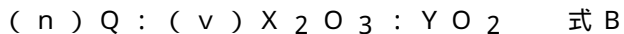
20

30

から選択される少なくとも6個のXRDピークを有する、請求項11に記載の製造されたままの材料。

【請求項13】

式Bの分子式:



(式中、0.01 ≤ n ≤ 0.1、0.000 ≤ v ≤ 0.005であり、Qは有機構造指向剤であり、Xは三価元素であり、Yは四価元素であり、Oは酸素である)

を有する、請求項11又は12に記載の製造されたままの材料。

【請求項14】

vが0.0005である場合に、YのXに対するモル比が1000である、請求項13に記載の製造されたままの材料。

40

【請求項15】

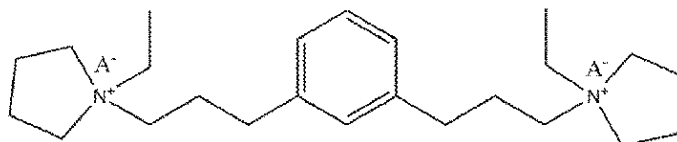
QのYに対するモル比が0.01~0.50である、請求項13又は14に記載の製造されたままの材料。

【請求項16】

以下の化合物Iの構造:

50

【化 1】



(式中、Aは水酸化物イオンである)

を含むビスピロリジニウムジカチオンをその細孔構造中に有する、請求項11～15のいずれか一項に記載の製造されたままの材料。

10

【請求項17】

請求項11～16のいずれか一項に記載の製造されたままの材料の調製方法であって：

(b)以下の成分：

(viii)四価元素(Y)の酸化物の供給源；

(ix)場合により、三価元素(X)の供給源；

(x)水酸化物イオン(OH)の供給源；

(xi)フッ化物イオン(F)の供給源；

(xii)ビスピロリジニウムジカチオンを含む有機構造指向剤(Q)；

(xiii)水；及び

(xiv)場合により、前記四価元素(X)の重量を基準として0～10重量%の量のゼオライト種結晶の供給源

20

を含む反応混合物を調製するステップであって、前記反応混合物が、モル比に関して、以下：

$Y O_2 / X_2 O_3 = 10 \sim \text{無限大}$ ；

$H_2 O / Y O_2 = 2 \sim 10$ ；

$O H^- / Y O_2 = 0.25 \sim 1$ ；

$F / Y O_2 = 0.35 \sim 1$ ；

$Q / Y O_2 = 0.01 \sim 0.50$

の範囲内の組成を有するステップと；

(b)約90～約190の温度を含む結晶化条件下でステップ(a)の前記反応混合物の混合及び/又は加熱を行って、結果として得られた混合物の結晶を形成するステップと；

30

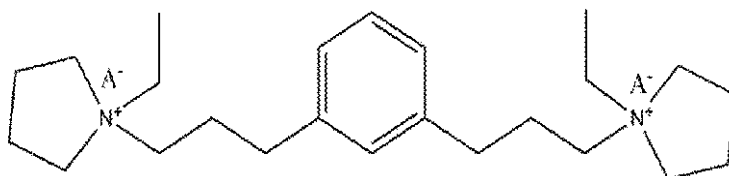
(c)ステップ(b)の前記結果として得られた混合物から前記結晶の少なくとも一部を、表2AのX線回折パターンを有する前記製造されたままの材料として回収するステップと、

を含む方法。

【請求項18】

前記ビスピロリジニウムジカチオンが、以下の化合物Iの構造：

【化 2】



40

(式中、Aはイオンである)

を含む、請求項17に記載の方法。

【請求項19】

両方のAイオンが水酸化物イオンである、請求項18に記載の方法。

50

【請求項 20】

前記ゼオライト種結晶が、EMM-41、ITQ-24、及びITQ-33の構造を有する、請求項17～19のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 21】

供給材料の1つ以上の所望の成分を前記供給材料の残りの成分から選択的に分離する方法であって：

(i) 有効な収着条件において、前記供給材料を収着剤に接触させるステップであって、前記収着剤が、請求項1～16のいずれか一項に記載の合成多孔質結晶性材料、又は請求項17～20のいずれか一項に記載の方法によって製造される合成多孔質結晶性材料の活性形態を含み、それによって収着生成物と排出生成物とが形成されるステップと；

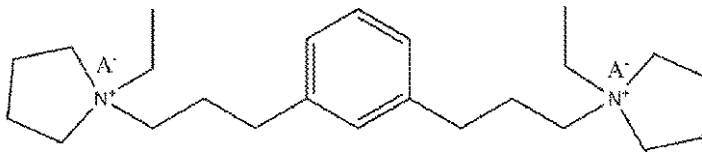
(ii) 収着生成物又は前記排出生成物のいずれかから前記1つ以上の所望の成分を回収するステップと、

を含む、方法。

【請求項 22】

以下の化合物Iの構造：

【化 3】



(式中、Aはイオンである)

を含むビスピロリジニウムジカチオンを含む、有機窒素化合物。

【請求項 23】

両方のAイオンが水酸化物イオンである、請求項22に記載の有機窒素化合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、EMM-41と呼ばれる組成物、その製造方法、及びその使用方法に関する。

本開示は、そのようなEMM-41組成物の製造に使用される構造指向剤(SDA)、並びにこのSDAの調製に使用される合成方法、及びその前駆体化合物にも関する。

【背景技術】

【0002】

天然及び合成の両方のモレキュラーシーブ材料は、吸着剤として使用される場合があり、炭化水素変換反応に対する触媒特性を有する場合がある。ゼオライトなどのある種のモレキュラーシーブは、X線回折によって測定すると規則構造を有する多孔質結晶性材料である。そのような材料中には、多数のチャンネルによって相互接続される場合がある多数の均一な空隙及び細孔が存在する。これらの空隙及び細孔のサイズ及び寸法は、特定のモレキュラーシーブ材料中で均一であり、これらによって、あるサイズの分子を吸着させ、より大きなサイズの分子は排除することが可能となる。サイズ選択により分子を吸着するそれらの能力のため、モレキュラーシーブ及びゼオライトは、炭化水素変換プロセス、例えば、クラッキング、水素化分解、不均化、アルキル化、オリゴマー化、及び異性化などの多くの用途を有する。

【0003】

モレキュラーシーブは、IUPAC Commission on Zeolite Nomenclatureの規則に準拠してStructure Commission of the International Zeolite Associationによって分類される。この分類によると、構造が確立されているフレームワークタイプのゼオライト及びその他の結晶性微孔質モレキュラーシーブは、3文字表記が割り当てられ

10

20

30

40

50

、非特許文献 1（参照により本明細書に援用される）に記載されている。

【0004】

モレキュラーシーブは、規則構造又は不規則構造を有することができる。規則的なモレキュラーシーブは 3 次元で規則的である。結晶構造が 3 次元すべてで規則的な場合、その構造は規則端成分構造（ordered end member structure）と呼ばれる。他方、不規則構造は、3 次元未満の周期的な秩序を示す。積層無秩序を含む代表的なゼオライトファミリーとしては、ゼオライトベータ、SSZ-26/SSZ-33、ITQ-39、ZSM-48、ZSM-5/ZSM-11などが挙げられる。

【0005】

SSZ-26及びSSZ-33は、交差する10員環及び12員環の細孔から構成される3次元細孔システムを含む周知の大細孔ゼオライトである（非特許文献2を参照されたい）。これら2つのゼオライトは、ABAB配列又はABCABC配列の層の積層によって2つの端成分が形成される材料のファミリーの構成要素として特徴付けることができる。ABABの積層配列によって形成されるフレームワーク（「多形A」）は斜方対称であり、ABCABCの積層配列によって形成されるフレームワーク（「多形B」）は単斜対称である。

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】“Atlas of Zeolite Framework Types”, eds. Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, and D. H. Olson, Elsevier, Sixth Edition, 2007

20

【非特許文献2】Lobo et al., “SSZ-26 and SSZ-33: Two Molecular Sieves with Intersecting 10- and 12-Ring Pores” Science, Vol. 262, no. 5139, pp. 1543-1546, Dec. 3, 1993

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

多くの異なる結晶性モレキュラーシーブが発見されているが、気体分離及び乾燥、有機変換反応、並びにその他の用途に望ましい性質を有する新しいモレキュラーシーブが引き続き必要とされている。新しいモレキュラーシーブは、新規な内部細孔構造を含み、これらのプロセスにおいて向上した選択性を得ることができる。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

焼成された形態（少なくとも一部のSDAが除去されている場合）及び製造されたままの形態（SDAが除去されていない場合）の結晶性材料のEMM-41、並びにそれらの製造方法、及びそれらの1つ以上の使用方法が本明細書に開示される。そのようなEMM-41材料の製造に使用されるSDA、並びにそれらのSDAを調製するための合成方法の使用、及びその前駆体化合物も開示される。

40

【0009】

一態様では、本開示は、例えば図1中に示され、及び以下の表1Aから選択される度2において少なくとも5個のX線回折（XRD）ピークを有する、一部又はすべての構造指向剤（「SDA」）が除去されている結晶性材料（例えば、少なくとも部分的に焼成されたEMM-41材料）を提供する。

【0010】

【表 1】

表1A

度2θ (±0.2)	d間隔(Å)	相対積分強度 [100 x I/(I ₀)]
7.35*	12.03	複合
7.38*	11.97	複合(100)
9.04	9.78	20-40
10.28	8.60	9-20
14.39	6.15	3-10
22.77	3.90	20-40

*ピークは複合的特徴を形成する。

10

【0011】

別の一態様では、例えば図2(上)中に示され、表2Aから選択される度2θにおいて少なくとも4個のXRDピークを有する、製造されたままの結晶性材料(SDAが除去されていない場合)が本明細書に提供される。

【0012】

【表 2】

20

表2A

度2θ (±0.2)	d間隔(Å)	相対積分強度 [100 x I/(I ₀)]
7.25*	12.19	複合
7.42*	11.90	複合(100)
9.06	9.76	36-56
19.39	4.57	10-25
22.79	3.90	70-100

*ピークは複合的特徴を形成する。

30

【0013】

さらなる一態様では、表3中の2つ以上の空間群及び単位格子座標を有する少なくとも2つの規則端成分(多形)構造の無秩序フレームワークを含む結晶性材料(製造時に材料中に存在する一部又はすべての構造指向剤が除去される)が本明細書に提供される。

【0014】

40

50

【表 3】

表3

多形	空間群	単位格子座標 [オングストローム、度]
A	Ama2	$a = 47.3, b = 17.9, c = 17.8 \text{ \AA}$
B	Pc	$a = 17.6, b = 45.8, c = 25.90 \text{ \AA},$ $\beta = 135.5^\circ$
C	P1	$a = 12.4, b = 12.4, c = 45.8 \text{ \AA},$ $\alpha = 90.0^\circ, \beta = 84.0^\circ, \gamma = 89.8^\circ$
D	P2	$a = 12.5, b = 12.4, c = 45.7 \text{ \AA},$ $\beta = 84.0^\circ$
E	P-1	$a = 12.4, b = 12.5, c = 45.9 \text{ \AA},$ $\alpha = 84.3, \beta = 95.3, \gamma = 89.9^\circ$
F	P-1	$a = 12.4, b = 12.5, c = 46.1 \text{ \AA},$ $\alpha = 83.7^\circ, \beta = 95.5^\circ, \gamma = 89.9^\circ$
G	P4 ₂ /mmc	$a, b = 12.58, c = 45.58$ すべての角度は同様に90°

10

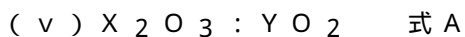
20

【0015】

表3中の空間群の規則端成分(多形)構造は、本明細書における表4～表9中に記載の単位格子の四面体(T)原子の以下の接続性の1つ以上を示す。

【0016】

さらに別の一態様では、本開示は、式Aの分子式：



(式中、 $0 < v < 0.05$ 又は $0.0005 < v < 0.05$ であり、Xは三価元素であり、Yは四価元素であり、Oは酸素である)

を有する材料を提供する。

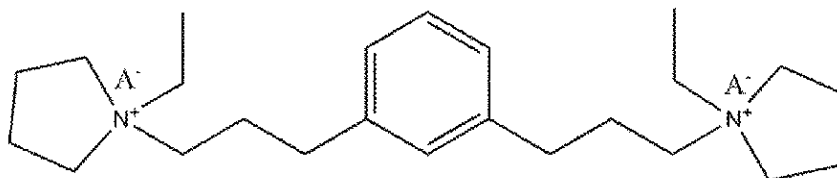
【0017】

さらに別の一態様では、本開示は、本明細書に記載の材料の調製方法を提供する。

【0018】

さらなる一態様では、製造されたままのEMM-41の調製方法に使用できる構造指向剤(SDA)である化合物Iが本明細書に提供される。化合物Iは以下の構造：

【化1】



40

(式中、Aはイオンであり、好ましくは両方のAイオンは水酸化物イオンである)を有する。

【0019】

さらなる一態様では、本開示は、化合物Iの調製方法も提供する。

【0020】

本概要などの本明細書中に記載されるいずれか2つ以上の特徴を組み合わせ、本明細書に特に記載されない特徴の組み合わせを形成することができる。1つ以上の特徴の詳細が添付の図面及び以下の説明に示される。その他の特徴及び利点は、説明及び図面、並びに

50

請求項から明らかとなるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】実施例1による製造されたままのEMM-41材料の粉末XRDパターンを示している。

【図2】実施例5の製造されたままのEMM-41（下）及び焼成されたEMM-41（上）の材料の粉末XRDパターンを示している。

【図3A-3B】それぞれ本発明の結晶性材料の一実施形態の多形Aの規則端成分の構造モデルの投影図を示している。

【図4A-4B】それぞれ本発明の結晶性材料の一実施形態の多形Bの規則端成分の構造モデルの投影図を示している。 10

【図5A-5B】それぞれ本発明の結晶性材料の一実施形態の多形Cの規則端成分の構造モデルの投影図を示している。

【図6A-6B】それぞれ本発明の結晶性材料の一実施形態の多形Dの規則端成分の構造モデルの投影図を示している。

【図7A-7B】それぞれ本発明の結晶性材料の一実施形態の多形Eの規則端成分の構造モデルの投影図を示している。

【図8A-8B】それぞれ本発明の結晶性材料の一実施形態の多形Fの規則端成分の構造モデルの投影図を示している。

【図9A-9B】それぞれ本発明の結晶性材料の一実施形態の多形Gの規則端成分の構造モデルの投影図を示している。 20

【図10A】本発明の結晶性材料の実施形態の多形A～Dの規則端成分の構造モデルの投影図の比較を示している。

【図10B】本発明の結晶性材料の実施形態の多形E～Gの規則端成分の構造モデルの投影図の比較を示している。

【発明を実施するための形態】

【0022】

少なくとも部分的に焼成されたEMM-41結晶性材料、並びに例えば電子線回折及び四面体（T）原子配位によるそれらの特性決定が、本明細書に記載される。製造されたままのEMM-41結晶性材料、及び構造指向剤（SDA）を用いたその製造方法も記載される。EMM-41材料の使用が記載される。構造指向剤（SDA）、及びそれらを調製するために使用される合成方法が開示される。 30

【0023】

（例えば、熱処理又は別の処理によって）一部又はすべての有機テンプレートが除去されているEMM-41は、少なくとも部分的に焼成されたEMM-41材料である。有機テンプレートは構造指向剤（SDA）とも呼ばれる。少なくとも部分的に焼成されたEMM-41は、三価元素の酸化物（例えば、 X_2O_3 ）及び四価元素の酸化物（例えば、 YO_2 ）の化学組成を有するとして記載することができ、これらの酸化物は種々のモル比で存在することができる。Xは三価元素であり、Yは四価元素である。Oは酸素である。製造されたままのEMM-41（すなわち、SDAを除去するための熱処理又は別の処理の前）は、SDAを含むことができ、これはEMM-41材料の合成方法に使用される試薬の1つである。製造されたままのEMM-41は、熱処理を行うことで、一部又はすべてのSDAを除去することができる。製造されたままのEMM-41の熱処理（例えば、焼成）では、典型的には、加熱炉中、空気、窒素、又はそれらの混合物から選択される雰囲気中で、高温、例えば400～700に材料が曝露される。別の一態様では、製造されたままのEMM-41のオゾン処理を用いて、一部又はすべてのSDAを除去することができる。一部又はすべてのSDAが除去されたEMM-41は、吸着剤として、及び炭化水素変換、例えば有機化合物から変換生成物への変換の触媒若しくは触媒担体として使用することができる。 40

【0024】

少なくとも部分的に焼成された E M M - 4 1 材料

一態様では、一部又はすべての D A が除去された E M M - 4 1 材料（例えば、少なくとも部分的に焼成された E M M - 4 1 材料）は、表 1 A の度 2 において少なくとも 5 個、好ましくはすべての X R D ピークを有する。

【 0 0 2 5 】

【 表 4 】

表1A

度2θ (±0.2)	d間隔(Å)	相対積分強度 [100 x I/(I ₀)]
7.35*	12.03	複合
7.38*	11.97	複合(100)
9.04	9.78	20-40
10.28	8.60	9-20
14.39	6.15	3-10
22.77	3.90	20-40

*ピークは複合的特徴を形成する。

10

【 0 0 2 6 】

本明細書において使用される場合、「相対積分強度」という用語は、100の積分相対強度を有する1つの複合的特徴としての7.2~7.4度2におけるXRDの特徴の相対強度に正規化されるXRDピークの相対強度である。7.35及び7.38度2における表1A中のピークは1つの複合的特徴を形成し、これは、結晶が小さくなるにつれて、分解が困難になる。

20

【 0 0 2 7 】

1つ以上の態様では、一部又はすべての S D が除去された E M M - 4 1 材料は、表 1 B から選択される度 2 及び d 間隔値を有する表 2 の X R D ピークから選択される少なくとも 6 個、又は 7 個、8 個、又は好ましくはすべての X R D ピークを有することができる。d 間隔値は、ブラッグの法則を用いて d 間隔の対応する値に変換する場合に対応する偏差 ± 0.20 度 2 に基づいて求められる偏差を有する。

30

【 0 0 2 8 】

【 表 5 】

表1B

度2θ (±0.2)	d間隔(Å)	相対積分強度 [100 x I/(I ₀)]
7.35*	12.03	複合
7.38*	11.97	複合(100)
8.02	11.01	5-15
9.04	9.78	20-40
10.28	8.60	9-20
14.39	6.15	3-10
22.25	3.99	4-10
22.77	3.90	20-40
26.20	3.40	5-11

*ピークは複合的特徴を形成する。

40

【 0 0 2 9 】

50

本明細書に記載の X R D ピークを有する本明細書に記載の X R D パターンは、C u (K) 放射線を使用している。

【 0 0 3 0 】

1 つ以上の態様では、(一部又はすべての S D A が熱処理又は別の処理によって除去されている) E M M - 4 1 材料は、少なくとも $0.20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 又は $0.25 \sim 0.30$ 、若しくは $0.22 \sim 0.28 \text{ cc} / \text{g}$ の範囲内の微細孔容積、及び / 又は少なくとも $495 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内又は $400 \sim 650 \text{ m}^2 / \text{g}$ 若しくは $495 \sim 629 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内の全 B E T 表面積を有することができる。

【 0 0 3 1 】

例えば、(一部又はすべての S D A が除去されている) 材料は、表 1 A の少なくとも 4 個の X R D ピーク、又は表 1 B から選択される度 2 において少なくとも 6 個の X R D ピーク、並びに前述の微細孔容積及び / 又は B E T 表面積、及び / 又は前述の空間群及び単位格子座標の 1 つ以上を有する、少なくとも 1 つの多形構造の無秩序フレームワークを有することができる。

【 0 0 3 2 】

1 つ以上の態様では、(一部又はすべての S D A が除去される) E M M - 4 1 材料は、n - ヘキサン成分を含有する流体と接触させると、結晶性材料の重量を基準として 1 g (グラム) の E M M - 4 1 材料当たり少なくとも 60 mg (ミリグラム) の n - ヘキサン(例えば、 $60 \sim 150 \text{ mg} / \text{g}$ の範囲内の n - ヘキサン)を吸着することができる。この材料は、2, 3 - ジメチルブタン成分を含有する流体と接触させると、結晶性材料の重量を基準として少なくとも $40 \text{ mg} / \text{g}$ の 2, 3 - ジメチルブタン(例えば、 $40 \sim 130 \text{ mg} / \text{g}$ の範囲内の 2, 3 - ジメチルブタン)の吸着にも適切となりうる。この材料は、2, 2 - ジメチルブタン成分を含有する流体と接触させると、結晶性材料の重量を基準として少なくとも $40 \text{ mg} / \text{g}$ の 2, 2 - ジメチルブタン(例えば、 $40 \sim 130 \text{ mg} / \text{g}$ の範囲内の 2, 2 - ジメチルブタン)の吸着にも適切となりうる。この材料は、メシチレン成分を含有する流体と接触させると、結晶性材料の重量を基準として少なくとも $60 \text{ mg} / \text{g}$ のメシチレン(例えば、 $60 \sim 90 \text{ mg} / \text{g}$ の範囲内のメシチレン)の吸着にも適切となりうる。

【 0 0 3 3 】

例えば、この材料は、結晶性材料の重量を基準として $60 \sim 150 \text{ mg} / \text{g}$ 又は $60 \sim 120 \text{ mg} / \text{g}$ 又は $90 \sim 130 \text{ mg} / \text{g}$ 又は $98 \sim 120 \text{ mg} / \text{g}$ の範囲内の n - ヘキサンを吸着することができる。この材料は、結晶性材料の重量を基準として $40 \sim 130 \text{ mg} / \text{g}$ 又は $80 \sim 110 \text{ mg} / \text{g}$ 又は $104 \sim 127 \text{ mg} / \text{g}$ の範囲内の 2, 3 - ジメチルブタンを吸着することができる。この材料は、結晶性材料の重量を基準として $40 \sim 130 \text{ mg} / \text{g}$ 又は $80 \sim 110 \text{ mg} / \text{g}$ 又は $75 \sim 91$ の範囲内の 2, 2 - ジメチルブタンを吸着することができる。この材料は、結晶性材料の重量を基準として少なくとも $60 \text{ mg} / \text{g}$ のメシチレン又は $60 \sim 90 \text{ mg} / \text{g}$ の範囲内若しくは $75 \sim 91 \text{ mg} / \text{g}$ の範囲内のメシチレンの吸着にも適切となりうる。

【 0 0 3 4 】

例えば、(一部又はすべての S D A が除去される) 材料は、表 1 A の少なくとも 5 個の X R D ピーク、又は表 1 B から選択される度 2 において少なくとも 6 個の X R D ピークを有することができる、それぞれ結晶性材料の重量を基準として、少なくとも $60 \text{ mg} / \text{g}$ の n - ヘキサン(例えば、 $60 \sim 150 \text{ mg} / \text{g}$ の n - ヘキサン又は $100 \text{ mg} / \text{g}$ の n - ヘキサン)、及び / 又は少なくとも $40 \text{ mg} / \text{g}$ の 2, 3 - ジメチルブタン(例えば、 $40 \sim 130 \text{ mg} / \text{g}$ の範囲内の 2, 3 - ジメチルブタン)、少なくとも $40 \text{ mg} / \text{g}$ の 2, 2 - ジメチルブタン(例えば、 $40 \sim 130 \text{ mg} / \text{g}$ の範囲内の 2, 2 - ジメチルブタン)、少なくとも $40 \text{ mg} / \text{g}$ メシチレン(例えば、 $40 \sim 100 \text{ mg} / \text{g}$ のメシチレン又は $60 \sim 90 \text{ mg} / \text{g}$ のメシチレン)を吸着することができる。

【 0 0 3 5 】

1 つ以上の態様では、E M M - 4 1 材料(一部又はすべての S D A が除去される)は、場

合により式 A の分子式：

(v) X₂O₃ : Y O₂ 式 A

で表すことができ、式中、0 <math>v 0.05 又は 0.0005 <math>v 0.05 であり、X は三価元素であり、Y は四価元素であり、O は酸素である。X は、B、Al、Fe、及び Ga、又はそれらの混合物から選択することができる。例えば、X は Al を含むことができる、若しくは Al であってよく、又は X は B を含むことができる、若しくは B であってよい。Y は、Si、Ge、Sn、Ti、及び Zr、又はそれらの混合物から選択することができる。例えば、Y は Si を含むことができる、又は Si であってよい。式 A 中の酸素は、炭素原子（例えば、CH₂ の形態）で置換することができ、これは製造されたままの EMM - 41 の調製に使用される試薬の供給源に由来することができる。式 A 中の酸素は、例えば SDA が除去された後に、窒素原子で置換することもできる。式 A は、一部又はすべての SDA が除去されている典型的な EMM - 41 材料のフレームワークを表すことができるが、EMM - 41 材料の唯一の表現であることを意味するものではない。EMM - 41 材料は、SDA 及び不純物を除去するための適切な処理の後に SDA 及び / 又は不純物を含む場合があり、これらは式 A 中には示されていない。さらに、式 A は、EMM - 41 材料中に存在しうるプロトン及び電荷補償イオンを含んでいない。

10

【0036】

変数 v は、式 A 中の X₂O₃ の Y O₂ に対するモル比の関係を示している。例えば、v が 0.0005 である場合、Y の X に対するモル比は 1000 である（例えば、Si / B 又は Si / Al のモル比は 1000 である）。v が 0.05 である場合、Y の X に対するモル比は 10 である（例えば、Si / B 又は Si / Al のモル比は 10 である）。X が B である場合、Y の X に対するモル比は 5 ~ 40 又は 5 ~ 25 となりうる（例えば、Si / B のモル比は、5 ~ 40 又は 5 ~ 25 である）。X が Al である場合、Y の X に対するモル比は、30 ~ 無限大、又は 30 ~ 1000、又は 50 ~ 1000、又は 100 ~ 1000、又は 200 ~ 1000、又は 300 ~ 1000、又は 400 ~ 1000、又は 500 ~ 1000 となりうる（例えば、Si / Al のモル比は、100 ~ 1000 又は 500 ~ 1000 である）。

20

【0037】

EMM - 41 材料の電子線回折及び特性決定

電子線回折は、材料科学のための多くの周知の特性決定技術野中の 1 つである。電子線回折技術は、Structural Electron Crystallography by D. L. Dorset, Plenum, N. Y., 1995（その全体が参照により本明細書に援用される）において非常に詳細に議論されている。

30

【0038】

EMM - 41 の組成物は、電子線回折によって決定されるその結晶構造によって規定することができる。EMM - 41 のそれぞれの最終多形は、単位格子、空間群対称性、及び単位格子の非対称単位内の原子によって規定することができる。本発明の組成物の 1 つ以上の実施形態では、原子構造の解である EMM - 41 は、2 つ以上の異なる最終多形の間で起こりうる双晶化、連晶、及び / 又は無秩序を示している。

【0039】

本発明の実施形態では、（一部又はすべての SDA が除去される）EMM - 41 材料は、表 3 中に示される空間群及び単位格子座標の 1 つ以上を有する少なくとも 1 つの多形構造の無秩序フレームワークを含む結晶性材料である。

40

【0040】

50

【表 6】

表3

多形	空間群	単位格子の寸法 [オングストローム、度]
A	Ama2	$a = 47.3, b = 17.9, c = 17.8 \text{ \AA}$
B	Pc	$a = 17.6, b = 45.8, c = 25.90 \text{ \AA},$ $\beta = 135.5^\circ$
C	P1	$a = 12.4, b = 12.4, c = 45.8 \text{ \AA},$ $\alpha = 90.0^\circ, \beta = 84.0^\circ, \gamma = 89.8^\circ$
D	P2	$a = 12.5, b = 12.4, c = 45.7 \text{ \AA},$ $\beta = 84.0^\circ$
E	P-1	$a = 12.4, b = 12.5, c = 45.9 \text{ \AA},$ $\alpha = 84.3, \beta = 95.3, \gamma = 89.9^\circ$
F	P-1	$a = 12.4, b = 12.5, c = 46.1 \text{ \AA},$ $\alpha = 83.7^\circ, \beta = 95.5^\circ, \gamma = 89.9^\circ$

10

【0041】

図3～10中には、本発明の組成物の規則端成分（多形）構造の原子モデルが示される。構造の単位格子の決定は、cRED（連続回転電子線回折（Continuous Rotational Electron Diffraction））をMaterial Studiosのモデリングソフトウェア（旧AccelrysのBIOVIAより入手可能）と併用することで行った。単位格子対称性の詳細は、International Tables for Crystallography, Volume A: Space-Group Symmetry, 5th ed., Theo. Hahn, T, 2005に見ることができる。

20

【0042】

図3Aは、空間群Amaを有する斜方対称であり、[0-11]に沿って見て大きさ $a = 47.3$ 、 $b = 17.9$ 、 $c = 17.8$ オングストロームの代表的な単位格子を有し、それぞれ10員環及び12員環の交互AABB構造を有する、多形Aの規則端成分の原子構造モデルを示している。

30

【0043】

図3Bは、[011]に沿って見たx軸の周りに90度回転させた図3Aの構造のモデルを示しており、及びそれぞれ12員環及び10員環の交互BBAA構造を有する。

【0044】

図4Aは、空間群Pcを有する単斜対称であり、[001]に沿って見て大きさ $a = 17.6$ 、 $b = 45.8$ 、 $c = 25.90$ オングストローム及び角度 $\beta = 135.5$ 度の代表的な単位格子を有し、それぞれ10員環及び12員環の交互BABA構造を有する、多形Bの規則端成分の原子構造モデルのモデルを示している。

40

【0045】

図4Bは、[101]に沿って見てy軸の周りに90度回転させた図4Aの原子構造のモデルを示しており、それぞれ12員環及び10員環の交互ABBA構造を有する。

【0046】

図5Aは、空間群P1を有する三斜対称であり、[010]に沿って見て大きさ $a = 12.4$ 、 $b = 12.4$ 、 $c = 45.8$ オングストローム、並びに角度 $\beta = 84.05$ 及び $\gamma = 89.8$ 度の代表的な単位格子を有し、それぞれ10員環及び12員環の交互非直交AABB構造を有する、多形Cの規則端成分の原子構造モデルのモデルを示している。

【0047】

図5Bは、[100]に沿って見てz軸の周りに回転させた図5Aの原子構造のモデルを

50

示しており、それぞれ10員環及び12員環の交互BBA A構造を有する。

【0048】

図6Aは、空間群P2を有する単斜対称であり、[010]に沿って見て大きさ $a = 12.5$ 、 $b = 12.4$ 、 $c = 45.7$ オングストローム及び角度 $\alpha = 84.0$ 度の代表的な単位格子を有し、それぞれ10員環及び12員環の交互非直交ABBA構造を有する、多形Dの規則端成分の原子構造モデルのモデルを示している。

【0049】

図6Bは、[100]に沿って見てz軸の周りに回転させた図6Aの原子構造のモデルを示しており、それぞれ10員環及び12員環の交互BAAA構造を有する。

【0050】

図7Aは、空間群P-1を有する三斜対称であり、[100]に沿って見て大きさ $a = 12.4$ 、 $b = 12.5$ 、 $c = 45.9$ オングストローム並びに角度 $\alpha = 84.3$ 、 $\beta = 95.3$ 、及び $\gamma = 89.9$ 度の代表的な単位格子を有し、それぞれ10員環及び12員環の交互非直交ABBA構造を有する、多形Eの規則端成分の原子構造モデルのモデルを示している。

【0051】

図7Bは、[010]に沿って見てz軸の周りに回転させた図7Aの原子構造のモデルを示しており、それぞれ10員環及び12員環の交互非直交BAAA構造を有する。

【0052】

図8Aは、空間群P-1を有する三斜対称であり、[010]に沿って見て大きさ $a = 12.4$ 、 $b = 12.5$ 、 $c = 46.1$ オングストローム並びに角度 $\alpha = 83.7$ 、 $\beta = 95.5$ 、及び $\gamma = 89.9$ 度の代表的な単位格子を有し、それぞれ10員環及び12員環の交互非直交BAAA構造を有する、多形Fの規則端成分の原子構造モデルのモデルを示している。

【0053】

図8Bは、[100]に沿って見てz軸の周りに回転させた図8Aの原子構造のモデルを示しており、それぞれ10員環及び12員環の交互非直交ABBA構造を有する。

【0054】

図9Aは、空間群P4₂/mmcを有する正方対称であり、大きさ a 、 $b = 12.58$ 、 $c = 45.58$ オングストローム及び角度 $\alpha = \beta = \gamma = 90$ 度の代表的な単位格子を有し、それぞれ10員環及び12員環の交互ABBA構造を有する、多形Gの規則端成分の原子構造モデルのモデルを示している。

【0055】

図9Bは、軸の周りに回転させた図9Aの原子構造のモデルを示しており、それぞれ10員環及び12員環の交互BAAA構造を有する。

【0056】

図10Aは、それぞれ図3A、4A、5A、及び6Aの多形A~Dの規則端成分の原子構造のモデルの比較を示している。図10Aは、それぞれ図3B、4B、5B、及び6Bの多形A~Dの規則端成分の原子構造のモデルの比較を示している。

【0057】

図10Bは、それぞれ図7A、8A、及び9Aの多形E~Gの規則端成分の原子構造のモデルの比較を示している。図10Bは、それぞれ図7B、8B、及び9Bの多形E~Gの規則端成分の原子構造のモデルの比較を示している。

【0058】

EMM-41材料の四面体(T)原子座標

表3中の空間群の多形構造の規則端成分は、以下の表4~表10中に記載される単位格子の四面体(T)原子の以下の配位配列の1つ以上を示す。配位配列は、Atlas of Zeolite Structuresにおいて規定される。

【0059】

10

20

30

40

50

【表 7】

表4 - Ama2空間群内の多形A

T原子	配位配列
T1	4, 11,20, 29, 47, 82, 117, 141, 165, 217
T2	4, 12, 24, 33, 53, 85, 121, 144, 174, 222
T3	4, 10, 21, 36, 56, 80, 107, 144, 193, 232
T4	4, 11, 22, 37, 56, 81, 110, 146, 185, 227
T5	4, 12, 18, 33, 52, 80, 110, 141, 179, 227
T6	4, 12, 18, 34, 58, 82, 109, 136, 185, 229
T7	4, 10, 21, 36, 56, 78, 108, 146, 190, 226
T8	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 181, 220
T9	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 183, 222
T10	4, 12, 21, 36, 54, 80, 113, 147, 177, 221
T11	4, 11, 23, 35, 54, 80, 113, 146, 176, 215
T12	4, 11, 20, 29, 47, 82, 117, 141, 165, 217
T13	4, 10, 21, 36, 56, 80, 105, 143, 194, 228
T14	4, 11, 22, 37, 56, 79, 108, 147, 185, 227
T15	4, 12, 18, 33, 52, 80, 110, 138, 175, 227
T16	4, 12, 19, 35, 57, 78, 110, 140, 184, 226
T17	4, 11, 24, 37, 51, 81, 116, 148, 172, 213
T18	4, 10, 21, 36, 56, 78, 106, 145, 190, 224
T19	4, 9,18, 33, 55, 81, 108, 142, 181, 220
T20	4, 12, 22, 33, 55, 84, 120, 146, 170, 221
T21	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 183, 222
T22	4, 12, 20, 34, 55, 82, 112, 143, 178, 222
T23	4, 11, 21, 36, 54, 80, 110, 144, 180, 217
T24	4, 11, 20, 35, 58, 80, 104, 143, 191, 236
T25	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 143, 177, 227
T26	4, 11, 20, 35, 58, 78, 103, 144, 191, 229
T27	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 140, 174, 226
T28	4, 12, 21, 32, 55, 89, 109, 140, 174, 232
T29	4, 12, 20, 33, 54, 82, 116, 142, 174, 215
T30	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 145, 178, 216
T31	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 149, 178, 208
T32	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 149, 172, 208
T33	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 145, 172, 214
T34	4, 12, 19, 35, 51, 87, 124, 140, 166, 214

10

20

30

40

【 0 0 6 0 】

50

【表 8】

表5 - Pc空間群内の多形B

T原子	配位配列
T1	4, 11, 20, 30, 46, 77, 115, 147, 171, 210
T2	4, 12, 24, 33, 53, 85, 119, 141, 175, 223
T3	4, 10, 21, 36, 56, 78, 108, 146, 189, 227
T4	4, 11, 22, 37, 56, 81, 112, 149, 186, 224
T5	4, 12, 18, 33, 52, 80, 109, 138, 176, 227
T6	4, 12, 18, 35, 59, 83, 110, 137, 189, 229
T7	4, 10, 21, 36, 56, 78, 106, 145, 189, 225
T8	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 182, 219
T9	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 182, 219
T10	4, 12, 21, 36, 53, 77, 111, 148, 176, 218
T11	4, 11, 23, 35, 54, 80, 113, 146, 176, 216
T12	4, 11, 20, 29, 47, 82, 117, 141, 165, 218
T13	4, 10, 21, 36, 56, 80, 105, 145, 196, 224
T14	4, 11, 22, 37, 56, 79, 108, 147, 185, 227
T15	4, 12, 18, 33, 52, 80, 110, 138, 175, 227
T16	4, 12, 19, 35, 57, 79, 112, 139, 181, 227
T17	4, 10, 21, 36, 56, 78, 106, 145, 190, 224
T18	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 181, 220
T19	4, 12, 22, 33, 54, 81, 118, 147, 169, 218
T20	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 183, 220
T21	4, 12, 20, 34, 55, 82, 112, 143, 178, 222
T22	4, 11, 20, 35, 58, 80, 106, 146, 192, 233
T23	4, 12, 18, 33, 52, 80, 109, 140, 180, 228

10

20

30

40

50

【 0 0 6 1 】

【表 9】

T24	4, 11, 20, 35, 58, 78, 105, 147, 192, 226
T25	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 142, 178, 225
T26	4, 12, 21, 32, 55, 89, 107, 139, 175, 233
T27	4, 12, 20, 33, 53, 79, 112, 141, 175, 210
T28	4, 11, 20, 30, 46, 77, 115, 147, 171, 210
T29	4, 12, 24, 33, 53, 85, 119, 141, 175, 223
T30	4, 10, 21, 36, 56, 78, 108, 146, 189, 227
T31	4, 11, 22, 37, 56, 81, 112, 149, 186, 224
T32	4, 12, 18, 33, 52, 80, 109, 138, 176, 227
T33	4, 12, 18, 35, 59, 83, 110, 137, 189, 229
T34	4, 10, 21, 36, 56, 78, 106, 145, 189, 225
T35	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 182, 219
T36	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 182, 219
T37	4, 12, 21, 36, 53, 77, 111, 148, 176, 218
T38	4, 11, 23, 35, 54, 80, 113, 146, 176, 216
T39	4, 11, 20, 29, 47, 82, 117, 141, 165, 218
T40	4, 10, 21, 36, 56, 80, 105, 145, 196, 224
T41	4, 11, 22, 37, 56, 79, 108, 147, 185, 227
T42	4, 12, 18, 33, 52, 80, 110, 138, 175, 227
T43	4, 12, 19, 35, 57, 79, 112, 139, 181, 227
T44	4, 10, 21, 36, 56, 78, 106, 145, 190, 224
T45	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 181, 220
T46	4, 12, 22, 33, 54, 81, 118, 147, 169, 218
T47	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 183, 220
T48	4, 12, 20, 34, 55, 82, 112, 143, 178, 222
T49	4, 11, 20, 35, 58, 80, 106, 146, 192, 233
T50	4, 12, 18, 33, 52, 80, 109, 140, 180, 228
T51	4, 11, 20, 35, 58, 78, 105, 147, 192, 226
T52	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 142, 178, 225
T53	4, 12, 21, 32, 55, 89, 107, 139, 175, 233
T54	4, 12, 20, 33, 53, 79, 112, 141, 175, 210
T55	4, 11, 20, 29, 47, 82, 117, 141, 165, 215
T56	4, 12, 24, 33, 52, 82, 119, 145, 173, 219
T57	4, 10, 21, 36, 56, 80, 107, 144, 193, 232
T58	4, 11, 22, 37, 56, 81, 108, 144, 189, 227
T59	4, 12, 18, 33, 52, 80, 110, 141, 177, 225
T60	4, 12, 18, 34, 58, 82, 109, 136, 185, 229
T61	4, 10, 21, 36, 56, 78, 108, 144, 188, 230
T62	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 181, 222
T63	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 183, 222
T64	4, 12, 21, 36, 54, 81, 115, 146, 174, 222
T65	4, 11, 23, 35, 55, 83, 115, 145, 176, 222
T66	4, 11, 20, 30, 46, 77, 115, 147, 168, 210
T67	4, 10, 21, 36, 56, 80, 105, 143, 193, 228
T68	4, 11, 22, 37, 56, 79, 110, 150, 186, 224
T69	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 140, 174, 225
T70	4, 12, 19, 36, 58, 79, 111, 141, 188, 226
T71	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 184, 221

10

20

30

40

【 0 0 6 2 】

50

【表 1 0】

T72	4, 12, 22, 33, 55, 82, 116, 146, 172, 219
T73	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 184, 221
T74	4, 12, 20, 34, 54, 79, 110, 144, 177, 219
T75	4, 11, 20, 35, 58, 80, 104, 143, 191, 232
T76	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 143, 177, 227
T77	4, 11, 20, 35, 58, 78, 105, 146, 187, 227
T78	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 140, 176, 228
T79	4, 12, 21, 32, 55, 89, 109, 140, 174, 233
T80	4, 12, 20, 33, 54, 82, 116, 142, 174, 216
T81	4, 11, 20, 29, 47, 82, 117, 141, 165, 215
T82	4, 12, 24, 33, 52, 82, 119, 145, 173, 219
T83	4, 10, 21, 36, 56, 80, 107, 144, 193, 232
T84	4, 11, 22, 37, 56, 81, 108, 144, 189, 227
T85	4, 12, 18, 33, 52, 80, 110, 141, 177, 225
T86	4, 12, 18, 34, 58, 82, 109, 136, 185, 229
T87	4, 10, 21, 36, 56, 78, 108, 144, 188, 230
T88	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 181, 222
T89	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 183, 222
T90	4, 12, 21, 36, 54, 81, 115, 146, 174, 222
T91	4, 11, 23, 35, 55, 83, 115, 145, 176, 222
T92	4, 11, 20, 30, 46, 77, 115, 147, 168, 210
T93	4, 10, 21, 36, 56, 80, 105, 143, 193, 228
T94	4, 11, 22, 37, 56, 79, 110, 150, 186, 224
T95	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 140, 174, 225
T96	4, 12, 19, 36, 58, 79, 111, 141, 188, 226
T97	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 184, 221
T98	4, 12, 22, 33, 55, 82, 116, 146, 172, 219
T99	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 184, 221
T100	4, 12, 20, 34, 54, 79, 110, 144, 177, 219
T101	4, 11, 20, 35, 58, 80, 104, 143, 191, 232
T102	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 143, 177, 227
T103	4, 11, 20, 35, 58, 78, 105, 146, 187, 227
T104	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 140, 176, 228
T105	4, 12, 21, 32, 55, 89, 109, 140, 174, 233
T106	4, 12, 20, 33, 54, 82, 116, 142, 174, 216
T107	4, 10, 21, 36, 56, 80, 107, 144, 192, 232
T108	4, 10, 21, 36, 56, 80, 107, 144, 192, 232
T109	4, 11, 24, 37, 52, 84, 118, 147, 172, 220
T110	4, 11, 21, 36, 54, 80, 110, 144, 180, 218
T111	4, 11, 24, 37, 52, 84, 118, 147, 172, 220
T112	4, 11, 21, 36, 54, 80, 110, 144, 180, 218
T113	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 141, 172, 218
T114	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 141, 176, 222
T115	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 147, 174, 214
T116	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 145, 178, 212
T117	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 149, 178, 208
T118	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 149, 172, 212
T119	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 145, 172, 214

10

20

30

40

【 0 0 6 3】

【表 1 1】

T120	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 147, 170, 210
T121	4, 12, 19, 35, 50, 84, 120, 139, 167, 209
T122	4, 12, 19, 35, 50, 84, 120, 139, 167, 209

【 0 0 6 4】

50

【表 1 2】

表6 - P1空間群内の多形C

T原子	配位配列
T1	4, 11, 20, 29, 47, 82, 117, 141, 165, 217
T2	4, 12, 24, 33, 53, 85, 121, 144, 174, 222
T3	4, 10, 21, 36, 56, 80, 107, 144, 191, 232
T4	4, 11, 22, 37, 56, 81, 110, 146, 185, 229
T5	4, 12, 18, 33, 52, 80, 110, 143, 181, 226
T6	4, 12, 18, 34, 58, 82, 109, 136, 185, 229
T7	4, 10, 21, 36, 56, 78, 108, 146, 192, 226
T8	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 181, 222
T9	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 183, 220
T10	4, 12, 21, 36, 54, 80, 113, 147, 177, 221
T11	4, 11, 23, 35, 54, 80, 113, 146, 176, 215
T12	4, 11, 20, 29, 47, 82, 117, 141, 165, 217
T13	4, 10, 21, 36, 56, 80, 107, 144, 193, 230
T14	4, 11, 22, 37, 56, 81, 110, 146, 185, 227
T15	4, 12, 18, 33, 52, 80, 110, 141, 177, 227
T16	4, 12, 18, 34, 58, 82, 109, 136, 185, 229
T17	4, 10, 21, 36, 56, 78, 108, 146, 190, 224
T18	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 181, 220
T19	4, 12, 20, 34, 55, 82, 112, 143, 178, 222
T20	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 183, 222
T21	4, 12, 21, 36, 54, 80, 113, 147, 177, 221
T22	4, 11, 20, 35, 58, 80, 104, 143, 191, 234
T23	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 141, 175, 228
T24	4, 11, 20, 35, 58, 78, 103, 144, 191, 227
T25	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 138, 172, 228
T26	4, 12, 21, 32, 55, 89, 109, 140, 174, 232
T27	4, 12, 20, 33, 54, 82, 116, 142, 174, 215
T28	4, 11, 20, 29, 47, 82, 117, 141, 165, 217
T29	4, 12, 24, 33, 53, 85, 121, 144, 174, 222
T30	4, 10, 21, 36, 56, 80, 107, 144, 193, 230
T31	4, 11, 22, 37, 56, 81, 110, 146, 185, 227
T32	4, 12, 18, 33, 52, 80, 110, 141, 177, 227
T33	4, 12, 18, 34, 58, 82, 109, 136, 185, 229
T34	4, 10, 21, 36, 56, 78, 108, 146, 190, 224
T35	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 181, 220
T36	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 183, 222
T37	4, 12, 21, 36, 54, 80, 113, 147, 177, 221
T38	4, 11, 23, 35, 54, 80, 113, 146, 176, 215
T39	4, 11, 20, 29, 47, 82, 117, 141, 165, 217
T40	4, 10, 21, 36, 56, 78, 106, 145, 192, 224
T41	4, 11, 20, 35, 58, 78, 103, 144, 191, 227

10

20

30

40

【 0 0 6 5 】

50

【表 1 3】

T42	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 138, 172, 228
T43	4, 12, 19, 35, 57, 78, 110, 140, 184, 226
T44	4, 10, 21, 36, 56, 80, 105, 143, 192, 228
T45	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 183, 220
T46	4, 12, 24, 33, 53, 85, 121, 144, 174, 222
T47	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 181, 222
T48	4, 12, 22, 33, 55, 84, 120, 146, 170, 221
T49	4, 11, 20, 35, 58, 80, 104, 143, 191, 236
T50	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 143, 175, 226
T51	4, 11, 20, 35, 58, 78, 103, 144, 191, 229
T52	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 140, 176, 227
T53	4, 12, 21, 32, 55, 89, 109, 140, 174, 232
T54	4, 12, 20, 33, 54, 82, 116, 142, 174, 215
T55	4, 11, 20, 29, 47, 82, 117, 141, 165, 217
T56	4, 12, 21, 36, 54, 80, 113, 147, 177, 221
T57	4, 10, 21, 36, 56, 80, 105, 143, 194, 230
T58	4, 11, 22, 37, 56, 79, 108, 147, 185, 227
T59	4, 12, 18, 33, 52, 80, 110, 138, 177, 227
T60	4, 12, 19, 35, 57, 78, 110, 140, 184, 226
T61	4, 10, 21, 36, 56, 78, 106, 145, 190, 226
T62	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 181, 220
T63	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 183, 222
T64	4, 12, 20, 34, 55, 82, 112, 143, 178, 222
T65	4, 11, 21, 36, 54, 80, 110, 144, 180, 217
T66	4, 11, 20, 29, 47, 82, 117, 141, 165, 217
T67	4, 10, 21, 36, 56, 80, 105, 143, 192, 228
T68	4, 11, 22, 37, 56, 79, 108, 147, 185, 229
T69	4, 12, 18, 33, 52, 80, 110, 140, 177, 225
T70	4, 12, 19, 35, 57, 78, 110, 140, 184, 226
T71	4, 10, 21, 36, 56, 78, 106, 145, 192, 224
T72	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 181, 222
T73	4, 12, 22, 33, 55, 84, 120, 146, 170, 221
T74	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 183, 220
T75	4, 12, 20, 34, 55, 82, 112, 143, 178, 222
T76	4, 11, 20, 35, 58, 78, 103, 144, 191, 229
T77	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 140, 176, 227
T78	4, 11, 20, 35, 58, 80, 104, 143, 191, 236
T79	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 143, 175, 226
T80	4, 12, 21, 32, 55, 89, 109, 140, 174, 232
T81	4, 12, 20, 33, 54, 82, 116, 142, 174, 215
T82	4, 11, 20, 29, 47, 82, 117, 141, 165, 217
T83	4, 12, 22, 33, 55, 84, 120, 146, 170, 221
T84	4, 10, 21, 36, 56, 78, 108, 146, 192, 226
T85	4, 11, 20, 35, 58, 80, 104, 143, 191, 234
T86	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 141, 175, 228
T87	4, 12, 18, 34, 58, 82, 109, 136, 185, 229
T88	4, 10, 21, 36, 56, 80, 107, 144, 191, 232
T89	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 183, 220

10

20

30

40

【 0 0 6 6 】

50

【表 1 4】

T90	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 181, 222
T91	4, 12, 24, 33, 53, 85, 121, 144, 174, 222
T92	4, 11, 24, 37, 51, 81, 116, 148, 172, 213
T93	4, 11, 20, 29, 47, 82, 117, 141, 165, 217
T94	4, 10, 21, 36, 56, 80, 105, 143, 194, 230
T95	4, 11, 22, 37, 56, 79, 108, 147, 185, 227
T96	4, 12, 18, 33, 52, 80, 110, 138, 177, 227
T97	4, 12, 19, 35, 57, 78, 110, 140, 184, 226
T98	4, 10, 21, 36, 56, 78, 106, 145, 190, 226
T99	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 181, 220
T100	4, 12, 22, 33, 55, 84, 120, 146, 170, 221
T101	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 183, 222
T102	4, 12, 20, 34, 55, 82, 112, 143, 178, 222
T103	4, 11, 22, 37, 56, 81, 110, 146, 185, 229
T104	4, 12, 18, 33, 52, 80, 110, 143, 181, 226
T105	4, 11, 22, 37, 56, 79, 108, 147, 185, 229
T106	4, 12, 18, 33, 52, 80, 110, 140, 177, 225
T107	4, 12, 20, 33, 54, 82, 116, 142, 174, 215
T108	4, 12, 21, 32, 55, 89, 109, 140, 174, 232
T109	4, 11, 23, 35, 54, 80, 113, 146, 176, 215
T110	4, 11, 23, 35, 54, 80, 113, 146, 176, 215
T111	4, 11, 24, 37, 51, 81, 116, 148, 172, 213
T112	4, 11, 21, 36, 54, 80, 110, 144, 180, 217
T113	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 147, 178, 212
T114	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 147, 178, 212
T115	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 147, 172, 211
T116	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 145, 175, 215
T117	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 149, 175, 208
T118	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 149, 175, 208
T119	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 145, 175, 215
T120	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 147, 172, 211
T121	4, 12, 19, 35, 51, 87, 124, 140, 166, 214
T122	4, 12, 19, 35, 51, 87, 124, 140, 166, 214

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

【表 15】

表7 - P2空間群内の多形D

T原子	配位配列
T1	4, 11, 20, 30, 46, 77, 115, 147, 168, 213
T2	4, 12, 24, 33, 53, 85, 119, 141, 175, 223
T3	4, 10, 21, 36, 56, 80, 105, 143, 191, 229
T4	4, 11, 22, 37, 56, 81, 112, 149, 186, 226
T5	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 140, 177, 228
T6	4, 12, 18, 35, 59, 83, 110, 137, 189, 229
T7	4, 10, 21, 36, 56, 80, 107, 144, 190, 233
T8	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 184, 219
T9	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 184, 219
T10	4, 12, 21, 36, 53, 77, 111, 148, 176, 218
T11	4, 11, 23, 35, 54, 80, 113, 146, 176, 216
T12	4, 11, 20, 29, 47, 82, 117, 141, 165, 215
T13	4, 10, 21, 36, 56, 80, 107, 144, 193, 230
T14	4, 11, 22, 37, 56, 81, 108, 144, 189, 227
T15	4, 12, 18, 33, 52, 80, 110, 141, 175, 225
T16	4, 12, 18, 34, 58, 82, 109, 136, 185, 229
T17	4, 10, 21, 36, 56, 78, 108, 144, 188, 228
T18	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 181, 222
T19	4, 12, 20, 34, 54, 79, 110, 144, 177, 219
T20	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 183, 222
T21	4, 12, 21, 36, 54, 81, 115, 146, 174, 222
T22	4, 11, 20, 35, 58, 80, 106, 146, 192, 231
T23	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 138, 173, 229
T24	4, 11, 20, 35, 58, 78, 105, 147, 192, 224
T25	4, 12, 18, 33, 52, 80, 109, 140, 177, 223
T26	4, 12, 21, 32, 55, 89, 107, 139, 175, 233
T27	4, 12, 20, 33, 53, 79, 112, 141, 175, 210
T28	4, 12, 24, 33, 52, 82, 119, 145, 173, 219
T29	4, 11, 23, 35, 55, 83, 115, 145, 176, 222
T30	4, 12, 19, 36, 58, 79, 111, 141, 188, 226
T31	4, 12, 22, 33, 54, 81, 118, 147, 169, 218

10

20

30

【0068】

40

50

【表 1 6】

T32	4, 11, 20, 35, 58, 80, 104, 143, 191, 232
T33	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 143, 175, 226
T34	4, 11, 20, 35, 58, 78, 105, 146, 187, 227
T35	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 140, 178, 229
T36	4, 12, 21, 32, 55, 89, 109, 140, 174, 233
T37	4, 12, 20, 33, 54, 82, 116, 142, 174, 216
T38	4, 11, 20, 29, 47, 82, 117, 141, 165, 218
T39	4, 10, 21, 36, 56, 80, 105, 145, 196, 226
T40	4, 11, 22, 37, 56, 79, 108, 147, 185, 227
T41	4, 12, 18, 33, 52, 80, 110, 138, 177, 227
T42	4, 12, 19, 35, 57, 79, 112, 139, 181, 227
T43	4, 10, 21, 36, 56, 78, 106, 145, 190, 226
T44	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 181, 220
T45	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 183, 220
T46	4, 12, 20, 34, 55, 82, 112, 143, 178, 222
T47	4, 11, 21, 36, 54, 80, 110, 144, 180, 218
T48	4, 11, 20, 30, 46, 77, 115, 147, 171, 207
T49	4, 10, 21, 36, 56, 78, 106, 145, 191, 224
T50	4, 12, 18, 33, 52, 80, 109, 142, 181, 225
T51	4, 12, 18, 33, 52, 80, 109, 142, 181, 225
T52	4, 10, 21, 36, 56, 78, 108, 146, 191, 226
T53	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 182, 221
T54	4, 12, 22, 33, 55, 82, 116, 146, 172, 219
T55	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 182, 221
T56	4, 11, 24, 37, 52, 84, 118, 147, 172, 220
T57	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 144, 175, 218
T58	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 144, 171, 214
T59	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 145, 175, 213
T60	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 149, 175, 210
T61	4, 12, 19, 35, 50, 84, 120, 139, 167, 209

10

20

30

【 0 0 6 9 】

40

50

【表 17】

表8 - P-1空間群内の多形E

T原子	配位配列
T1	4, 11, 20, 30, 46, 77, 115, 147, 168, 213
T2	4, 12, 24, 33, 53, 85, 119, 141, 175, 223
T3	4, 10, 21, 36, 56, 80, 105, 143, 191, 231
T4	4, 11, 22, 37, 56, 81, 112, 149, 186, 226
T5	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 140, 175, 227
T6	4, 12, 18, 35, 59, 83, 110, 137, 189, 229
T7	4, 10, 21, 36, 56, 80, 107, 144, 190, 231
T8	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 184, 219
T9	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 184, 219
T10	4, 12, 21, 36, 53, 77, 111, 148, 176, 218
T11	4, 11, 23, 35, 54, 80, 113, 146, 176, 216
T12	4, 11, 20, 29, 47, 82, 117, 141, 165, 215
T13	4, 10, 21, 36, 56, 78, 108, 144, 190, 228
T14	4, 11, 20, 35, 58, 80, 104, 143, 191, 230
T15	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 141, 173, 228
T16	4, 12, 18, 34, 58, 82, 109, 136, 185, 229
T17	4, 10, 21, 36, 56, 80, 107, 144, 191, 230
T18	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 183, 220
T19	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 181, 224
T20	4, 11, 20, 35, 58, 80, 106, 146, 192, 231
T21	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 138, 175, 230
T22	4, 11, 20, 35, 58, 78, 105, 147, 192, 224
T23	4, 12, 18, 33, 52, 80, 109, 140, 179, 225
T24	4, 12, 21, 32, 55, 89, 107, 139, 175, 233
T25	4, 12, 20, 33, 53, 79, 112, 141, 175, 210
T26	4, 12, 24, 33, 52, 82, 119, 145, 173, 219
T27	4, 11, 23, 35, 55, 83, 115, 145, 176, 222
T28	4, 11, 20, 35, 58, 78, 105, 146, 187, 225
T29	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 138, 176, 230
T30	4, 12, 21, 32, 55, 89, 109, 140, 174, 233
T31	4, 12, 20, 33, 54, 82, 116, 142, 174, 216
T32	4, 11, 20, 29, 47, 82, 117, 141, 165, 218
T33	4, 10, 21, 36, 56, 78, 106, 145, 192, 226
T34	4, 12, 19, 35, 57, 79, 112, 139, 181, 227
T35	4, 10, 21, 36, 56, 80, 105, 145, 194, 226
T36	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 183, 218
T37	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 142, 181, 222
T38	4, 12, 22, 33, 55, 82, 116, 146, 172, 219
T39	4, 11, 20, 30, 46, 77, 115, 147, 171, 207
T40	4, 10, 21, 36, 56, 78, 106, 145, 191, 226
T41	4, 11, 22, 37, 56, 79, 110, 150, 186, 226

10

20

30

40

【 0 0 7 0 】

50

【表 1 8】

T42	4, 12, 18, 33, 52, 80, 109, 142, 179, 223
T43	4, 10, 21, 36, 56, 78, 108, 146, 191, 224
T44	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 182, 221
T45	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 182, 221
T46	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 144, 173, 216
T47	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 144, 173, 216
T48	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 147, 175, 212
T49	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 147, 175, 211
T50	4, 12, 19, 35, 50, 84, 120, 139, 167, 209
T51	4, 12, 21, 36, 54, 81, 115, 146, 174, 222
T52	4, 12, 19, 36, 58, 79, 111, 141, 188, 226
T53	4, 12, 20, 34, 54, 79, 110, 144, 177, 219
T54	4, 11, 21, 36, 54, 80, 110, 144, 180, 218
T55	4, 11, 22, 37, 56, 81, 108, 144, 189, 229
T56	4, 12, 18, 33, 52, 80, 110, 143, 177, 223
T57	4, 12, 22, 33, 54, 81, 118, 147, 169, 218
T58	4, 11, 24, 37, 52, 84, 118, 147, 172, 220
T59	4, 11, 22, 37, 56, 79, 108, 147, 185, 229
T60	4, 12, 18, 33, 52, 80, 110, 140, 179, 226
T61	4, 12, 20, 34, 55, 82, 112, 143, 178, 222

10

20

【 0 0 7 1 】

30

40

50

【表 19】

表9 - P-1空間群内の多形F

T原子	配位配列
T1	4, 11, 20, 30, 46, 77, 115, 147, 168, 215
T2	4, 12, 24, 33, 52, 82, 117, 142, 174, 220
T3	4, 10, 21, 36, 56, 80, 105, 145, 193, 227
T4	4, 11, 22, 37, 56, 81, 110, 147, 190, 226
T5	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 140, 175, 227
T6	4, 12, 18, 35, 59, 83, 110, 137, 189, 229
T7	4, 10, 21, 36, 56, 80, 107, 144, 190, 231
T8	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 184, 219
T9	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 184, 217
T10	4, 12, 21, 36, 53, 78, 113, 147, 173, 219
T11	4, 11, 23, 35, 55, 83, 115, 145, 176, 223
T12	4, 11, 20, 30, 46, 77, 115, 147, 171, 206
T13	4, 10, 21, 36, 56, 78, 106, 145, 191, 226
T14	4, 11, 20, 35, 58, 80, 106, 146, 192, 227
T15	4, 12, 18, 33, 52, 80, 109, 142, 177, 221
T16	4, 12, 18, 35, 59, 83, 110, 137, 189, 229
T17	4, 10, 21, 36, 56, 78, 108, 144, 189, 228
T18	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 182, 223
T19	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 182, 221
T20	4, 11, 20, 35, 58, 80, 106, 146, 192, 227
T21	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 138, 177, 232
T22	4, 11, 20, 35, 58, 78, 107, 149, 188, 222
T23	4, 12, 18, 33, 52, 80, 109, 140, 179, 225
T24	4, 12, 21, 32, 55, 89, 107, 139, 175, 234

10

20

30

【 0 0 7 2 】

40

50

【表 2 0】

T25	4, 12, 20, 33, 53, 79, 112, 141, 175, 211
T26	4, 12, 24, 33, 52, 82, 117, 142, 174, 220
T27	4, 11, 23, 35, 55, 83, 115, 145, 176, 223
T28	4, 11, 20, 35, 58, 78, 107, 149, 188, 222
T29	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 140, 175, 227
T30	4, 12, 21, 32, 55, 89, 107, 139, 175, 234
T31	4, 12, 20, 33, 53, 79, 112, 141, 175, 211
T32	4, 11, 20, 30, 46, 77, 115, 147, 168, 215
T33	4, 10, 21, 36, 56, 80, 105, 145, 193, 227
T34	4, 12, 19, 36, 58, 80, 113, 140, 185, 227
T35	4, 10, 21, 36, 56, 80, 107, 144, 190, 231
T36	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 184, 219
T37	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 184, 217
T38	4, 12, 22, 33, 54, 79, 114, 147, 171, 216
T39	4, 11, 20, 30, 46, 77, 115, 147, 171, 206
T40	4, 10, 21, 36, 56, 78, 106, 145, 191, 226
T41	4, 11, 22, 37, 56, 79, 110, 150, 186, 226
T42	4, 12, 18, 33, 52, 80, 109, 142, 177, 221
T43	4, 10, 21, 36, 56, 78, 108, 144, 189, 228
T44	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 182, 223
T45	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 143, 182, 221
T46	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 144, 173, 216
T47	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 144, 173, 216
T48	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 144, 173, 216
T49	4, 11, 20, 30, 47, 76, 113, 144, 173, 216
T50	4, 12, 19, 35, 49, 81, 116, 138, 168, 204
T51	4, 12, 21, 36, 53, 78, 113, 147, 173, 219
T52	4, 12, 19, 36, 58, 80, 113, 140, 185, 227
T53	4, 12, 20, 34, 54, 79, 110, 144, 177, 219
T54	4, 11, 21, 36, 54, 80, 110, 144, 180, 219
T55	4, 11, 22, 37, 56, 81, 110, 147, 190, 226
T56	4, 12, 18, 33, 52, 80, 109, 140, 179, 225
T57	4, 12, 22, 33, 54, 79, 114, 147, 171, 216
T58	4, 11, 24, 37, 53, 87, 120, 146, 172, 227
T59	4, 11, 22, 37, 56, 79, 110, 150, 186, 226
T60	4, 12, 18, 33, 52, 80, 112, 138, 177, 232
T61	4, 12, 20, 34, 54, 79, 110, 144, 177, 219

10

20

30

40

【 0 0 7 3 】

50

【表 2 1】

表10 - P4₂/mmc空間群内の多形G

T原子	配位配列
T1	4, 10, 19, 33, 52, 76, 106, 136, 170, 213
T2	4, 10, 21, 36, 54, 74, 103, 142, 189, 222
T3	4, 11, 20, 35, 52, 73, 101, 141, 180, 221
T4	4, 12, 18, 33, 52, 78, 106, 138, 174, 220
T5	4, 9, 18, 33, 55, 81, 108, 140, 174, 209
T6	4, 11, 20, 29, 47, 80, 110, 132, 162, 212
T7	4, 12, 20, 31, 49, 77, 109, 128, 175, 213
T8	4, 10, 20, 32, 49, 77, 112, 141, 162, 204
T9	4, 9, 18, 33, 54, 79, 105, 136, 174, 212
T10	4, 11, 20, 30, 47, 76, 109, 137, 172, 218
T11	4, 12, 20, 24, 48, 88, 104, 124, 148, 250

10

【0074】

製造されたままの E M M - 4 1 材料

製造されたままの（例えば、S D A を除去するための処理が行われていない）E M M - 4 1 材料は、表 2 A から選択される度 2 において少なくとも 4 個、又は好ましくはすべての X R D ピークを有することができる。

20

【0075】

【表 2 2】

表2A

度2θ (±0.2)	d間隔(Å)	相対積分強度 [100 x I/(I ₀)]
7.25*	12.19	15-30
7.42*	11.90	70-100
9.06	9.76	30-50
19.39	4.57	10-25
22.79	3.90	70-100

30

*ピークは複合的特徴を形成する。

【0076】

製造されたままの（例えば、S D A を除去するための処理が行われていない）E M M - 4 1 材料は、表 2 B から選択される度 2 及び d 間隔値を有する、少なくとも 6 個、又は 7 個、又は 8 個、又は好ましくはすべての X R D ピークを有することができ、ここで d 間隔値は、ブラッグの法則を用いて d 間隔の対応する値に変換する場合に、対応する偏差 ± 0 . 2 0 度 2 に基づいて求められる偏差を有する。

40

【0077】

50

【表 2 3】

表2B

度2θ (±0.2)	d間隔(Å)	相対積分強度 [100 x I/(I ₀)]
7.25*	12.19	15-30
7.42*	11.90	70-100
8.04	10.98	10-20
9.06	9.76	30-50
10.32	8.57	10-20
19.39	4.57	10-25
22.27	3.99	20-30
22.79	3.90	70-100
26.23	3.39	20-35

*ピークは複合的特徴を形成する。

【0078】

1つ以上の態様では、製造されたままの EMM - 41 材料は、場合により式 B :

(n) Q : (v) X₂O₃ : Y O₂ 式 B

で表すことができ、式中、0.01 ≤ n ≤ 0.1、0.000 ≤ v ≤ 0.005 又は 0.0005 ≤ v ≤ 0.005 であり、Q は有機構造指向剤 (SDA) であり、X は三価元素であり、Y は四価元素であり、O は酸素である。X は、B、Al、Fe、及び Ga、又はそれらの混合物から選択することができる。例えば、X は Al 若しくは B を含むことができる、又は Al 若しくは B であってよい。Y は、Si、Ge、Sn、Ti、及び Zr、又はそれらの混合物から選択することができる。例えば、Y は Si を含むことができる、又は Si であってよい。式 B は、SDA を有する典型的な製造されたままの EMM - 41 材料のフレームワークを表すことができるが、このような材料の唯一の表現であることを意味するものではない。製造されたままの EMM - 41 材料は、式 B によって表されていない不純物を含む場合がある。さらに、式 B は、製造されたままの EMM - 41 材料中に存在しうるプロトン及び電荷補償イオンを含まない。

【0079】

変数 v は、式 B 中の X₂O₃ のモルの関係を示している。式 A 中の変数 v の値は、式 B に関して本明細書に記載される値と同じである。変数 n は、式 B 中の SDA (Q) のモルの関係を示している。例えば、n が 0.1 である場合、Q の Y に対するモル比は 0.1 である。n が 0.3 である場合、Q の Y に対するモル比は 0.3 である。Q の Y に対するモル比は、0.01 ~ 0.5、又は 0.01 ~ 0.2、又は 0.15 ~ 0.3、又は 0.15 ~ 0.50、又は約 0.25 であってよい。

【0080】

EMM - 41 材料の製造方法

製造されたままの EMM - 41 材料の調製方法は：

(a) 以下の成分：

(i) 四価元素 (Y) の酸化物の供給源、好ましくは TMOS；

(ii) 場合により、三価元素 (X) の供給源、好ましくはアルミニウム；

(iii) 水酸化物イオン (OH) の供給源、好ましくは SDA (Q) の水酸化物；

(iv) フッ化物イオン (F) の供給源、好ましくはフッ化水素；

(v) ビスピロリジニウムジカチオンを含む有機構造指向剤 (Q)；

(vi) 水；及び

(vii) 場合により、四価元素 (X) の重量を基準として 0 ~ 10 重量% の量のゼオライト種結晶の供給源

10

20

30

40

50

を含む反応混合物を調製するステップであって、反応混合物が、モル比に関して、以下：
 $Y O_2 / X_2 O_3 = 10 \sim \text{無限大}$ 、好ましくは $20 \sim \text{無限大}$ 、より好ましくは $40 \sim \text{無限大}$ ；

$H_2 O / Y O_2 = 2 \sim 15$ 、好ましくは $2 \sim 10$ 、より好ましくは $3 \sim 8$ ；

$OH^- / Y O_2 = 0.25 \sim 2$ 又は $0.25 \sim 1$ 、好ましくは $0.8 \sim 1.2$ 又は $0.35 \sim 0.75$ ；

$F / Y O_2 = 0.35 \sim 1$ 、好ましくは $0.4 \sim 0.6$ ；

$Q / Y O_2 = 0.01 \sim 0.50$ 又は $0.10 \sim 0.5$ 、好ましくは $0.15 \sim 0.3$

の範囲内の組成を有するステップと；

(b) 約 $90 \sim 190$ 、好ましくは $90 \sim 175$ の温度を含む結晶化条件下でステップ (a) の上記反応混合物の混合及び / 又は加熱を行って、結果として得られた混合物の結晶を形成するステップと；

(c) ステップ (b) の上記結果として得られた混合物から上記結晶の少なくとも一部を、好ましくは、表 2 A、好ましくは表 2 B 中に示されるパターンの XRD ピークを有する上記製造されたままの EMM-41 材料として回収するステップと、
 を含むことができる。

【0081】

製造されたままの EMM-41 材料は、組成物から EMM-41 材料の種結晶を単離するステップを含む方法によって調製することができる。或いは、種結晶は、例えば ITQ-24 又は ITQ-33 からの種結晶などのヘテロ構造の種結晶であってよい。製造されたままの EMM-41 は、種結晶なしで製造することができる。反応混合物中のゼオライト種結晶の含有量は、四価元素 (X) の重量を基準として $0 \sim 10$ 重量% 又は $0 \sim 7$ 重量%、又は $0 \sim 1$ 重量% の $0 \sim 5$ 重量% である。

【0082】

(Q) と記載される構造指向剤 SDA は、例えば、水酸化物が一方又は両方の対イオンであるビスピロリジウムジカチオンなどの水酸化物イオンの供給源を含むこともできる。

【0083】

1つ以上の実施形態では、反応混合物は、少なくとも、水酸化物としての SDA (Q)、例えば、水酸化物ビスピロリジニウム、並びに四価元素 (Y) の酸化物の供給源、フッ化物イオンの供給源、及び水を含む。場合により、反応混合物は三価元素 (X) の供給源を含むことができる。

【0084】

別の実施形態では、水酸化ビスピロリジニウムなどの水酸化物形態の SDA (Q) の供給源の溶液を、テトラメチルオルトシリケート (TMOS) などの四価元素 (Y) の供給源の溶液と最初に混合し、凍結乾燥して水を除去して、反応混合物を調製する。凍結乾燥した生成物は、次に目標 $H_2 O / Si O_2$ モル比の目標まで水を加えて再スラリー化する。次に、フッ化物イオンの供給源を再スラリー化生成物に加えて、最終反応混合物を形成する。この反応混合物を、約 $90 \sim 175$ 又は約 $90 \sim 120$ の温度を含む結晶化条件で混合及び / 又は加熱して結晶を形成し、この結晶を回収する。

【0085】

四価元素 Y の酸化物の供給源は、例えば、沈降アルミノシリケートなどの三価元素 X の供給源を含むこともできる。

【0086】

反応混合物は、 $Y O_2$ の $H_3 X O_3$ (例えば、 $H_3 B O_3$) に対するモル比又は $Y O_2$ の $X_2 O_3$ (例えば、 $Al_2 O_3$) に対するモル比が $10 \sim \text{無限大}$ (例えば、 $10 \sim 30$) であってよい。反応混合物は、 $H_2 O$ の $Y O_2$ に対するモル比が $1 \sim 50$ (例えば、 $3 \sim 10$) であってよい。反応混合物は、 OH^- の $Y O_2$ に対するモル比が $0.25 \sim 1$ (例えば、 $0.35 \sim 0.75$) であってよい。反応混合物は、Q の $Y O_2$ に対するモル比が $0.01 \sim 0.5$ (例えば、 $0.01 \sim 0.5$ 、又は $0.15 \sim 0.3$ 、又は $0.05 \sim 0.2$) であってよい。反応混合物は、F の $Y O_2$ に対するモル比が $0.35 \sim 1$ (

例えば、0.4 ~ 0.6)であってよい。

【0087】

反応混合物中に使用される三価元素Xはホウ素Bであってよく、その結果、製造されたままの材料はボロシリケートとなる。反応混合物中に使用される三価元素はアルミニウムA1であってよく、その結果、製造されたままの材料はアルミノシリケートとなる。

【0088】

アンモニウムの交換によって、実際に、追加のフレームワークのアンモニウムカチオンが導入される。場合により、製造されたままのEMM-41材料は、三価元素X供給源とSDA水酸化物溶液とを含む反応混合物から調製することができ、続いて四価Y供給源を反応混合物に加えることができる。

10

【0089】

1つ以上の態様では、混合物は、反応混合物の適切な均一性を確実にするために、攪拌又は高剪断混合などの機械的方法によって、例えば二重非対称遠心分離混合(例えば、FlackTekスピードミキサー)を1000~3000rpm(例えば、2000rpm)の混合速度で用いて混合される。水などの溶媒の調節(例えば、所望の水対シリカの比率が実現される場合)の後に、混合を使用することができる。

【0090】

ベース混合物中の試薬の性質によるが、溶媒のY₂O₃に対する所望のモル比が結果として得られる混合物で実現されるように、反応混合物のある量の溶媒(例えば、水酸化物溶液からの水、並びに場合によりシリカ源の加水分解によるメタノール及びエタノール)を除去することができる。溶媒含有量を減少させるための適切な方法としては、周囲空気、乾燥窒素、乾燥空気などの静止雰囲気又は流動雰囲気下での蒸発、又は噴霧乾燥若しくは凍結乾燥による方法を挙げることができる。溶媒除去プロセス中に除去される水が多すぎる場合、所望のH₂O/Y₂O₃モル比を実現するために得られた混合物に水を加えることができる。

20

【0091】

この方法は、反応混合物の混合をさらに含むことができる。混合された混合物は、次に、EMM-41材料の形成に適切な結晶化条件下に置かれる。

【0092】

この方法は、混合の前又は後のいずれかに、組成物の加熱をさらに含むことができる。

30

【0093】

EMM-41材料の結晶化は、静的又は攪拌条件下、例えば対流オープン中に入れられたポリプロピレンジャー又はTEFLON(登録商標)でライニングされた若しくはステンレス鋼(SS)のオートクレーブなどの適切な反応器中、約100~約200の温度において、結晶化が起こるのに十分な時間、例えば、約1日~約30日(例えば、1日~12日、若しくは14日若しくは16日、又は1日~7日)維持することで行うことができる。本明細書において別に示されなければ、測定される温度は、材料が加熱される周囲環境の温度であり、例えば材料が加熱される雰囲気温度である。その後、製造されたままのEMM-41材料の固体結晶が、液体から(例えば、濾過又は遠心分離)によって分離され、回収される。

40

【0094】

四価元素Yの供給源の例は、シリカ、沈降シリカ、ヒュームドシリカ、アルカリ金属ケイ酸塩、オルトケイ酸テトラアルキル、例えば、オルトケイ酸テトラエチル若しくはオルトケイ酸テトラメチルなど、及び酸化ゲルマニウム、又はそれらの混合物のコロイド懸濁液から選択することができる。好ましくは、四価元素の供給源はオルトケイ酸テトラメチル(TMOS)である。シリカの供給源の別の例としては、LUDOX(登録商標)(例えば、LUDOX(登録商標)LS-30、LUDOX(登録商標)AS-40)コロイダルシリカ、SIPERNAT(登録商標)又はULTRASIL(登録商標)沈降シリカ、CARBOSPERSER(商標)ヒュームドシリカ懸濁液、又はそれらの混合物を挙げることができる。

50

【 0 0 9 5 】

1つ以上の態様では、三価元素Xはホウ素又はアルミニウムであってよい。アルミニウムの適切な供給源は、アルミナ水和物、水酸化アルミニウム、アルカリ金属アルミン酸塩、アルミニウムアルコキシド、及び硝酸アルミニウムなどの水溶性アルミニウム塩、又はそれらの混合物から選択することができる。ホウ素の適切な供給源は、ホウ酸、四ホウ酸ナトリウム、及び四ホウ酸カリウム、又はそれらの混合物から選択することができる。例えば、ホウ素源はホウ酸であってよい。

【 0 0 9 6 】

1つ以上の態様では、EMM-41材料は、三価元素の供給源としてホウ酸を使用して調製することができる。ホウ素を含む製造されたままのEMM-41は、熱処理（例えば、

10

【 0 0 9 7 】

場合により、XがBでありYがSiである材料（一部又はすべてのSDAが除去されている）は、フレームワーク中のBをAlと交換するのに十分な条件下で、Al源と接触させることができる。例えば、ホウ素を含む熱処理されたEMM-41は、ホウ素を含む熱処理されたEMM-41材料をAl₂(SO₄)₃の溶液とともに（例えば、対流オープン中の封止されたオートクレーブ中で100に維持して終夜、又は開放系で沸騰温度で）加熱することによって、アルミノシリケートに変換することができる。アルミニウム処理されたEMM-41は、次に、濾過によって回収し、脱イオン水で洗浄することができる。

20

【 0 0 9 8 】

製造されたままのEMM-41材料の合成中に使用される一部又はすべてのSDAは、熱処理、オゾン処理、又はその他の処理によって除去されて、SDAを実質的に含まない（例えば、50%を超える、60%を超える、70%を超える、80%を超える、90%を超える、95%を超える、又は99%を超える（重量基準）SDAを含まない）EMM-41材料を形成することができる。

【 0 0 9 9 】

SDAの除去は、製造されたままのEMM-41材料が空気、窒素、又はそれらの混合物から選択される雰囲気中で一部又はすべてのSDAを除去するのに十分な温度に加熱される熱処理（例えば焼成）を用いて行うことができる。熱処理に減圧を使用することができるが、便宜上の理由で大気圧が望ましい。熱処理は、最高700、例えば400～700の温度で行うことができる。熱処理（例えば焼成）は、箱形炉中、空気から水を除去する乾燥剤が入れられた乾燥管に曝露された乾燥空気中で行うことができる。加熱は、400～700（例えば、540）において、数時間～14日行うことができる。加熱は最初に窒素雰囲気中で最高400まで行うことができ、次に400から600まで雰囲気を空気に切り替えることができる。

30

【 0 1 0 0 】

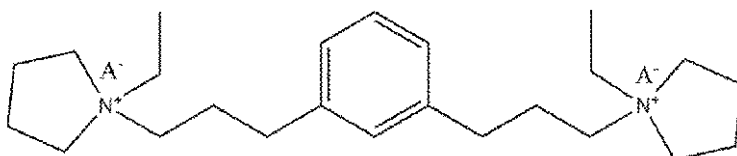
製造されたままのEMM-41材料は、構造指向剤（SDA）、例えばビスピロリジニウムジカチオンを含む。EMM-41材料の別の合成方法は、SDAを使用せずに行うことができる。構造指向剤の適切な供給源は、関連のジ第四級アンモニウム化合物の水酸化物及び/又は塩から選択することができる。

40

【 0 1 0 1 】

1つ以上の態様では、ゼオライト、例えば製造されたままのEMM-41材料の合成に有用な構造指向剤（SDA）は、以下の構造：

【 化 2 】



50

(式中、Aはイオンである)
を有する化合物Iであってよい。

【0102】

それぞれのAが水酸化物である場合、上記のSDAは、1, 1' - (3, 3' - (1, 3 - フェニレン)ビス(プロパン - 3, 1 - ジイル))ビス(1 - エチルピロリジニウム)である。

【0103】

1つ以上の実施形態では、一方又は両方のAが、化合物Iと同じ又は異なる。例えば、Aは、トシレート、水酸化物(OH)、又はI若しくはBrなどのハロゲン化物であってよい。例えば、両方のAイオンはOHであってよい。

【0104】

1つ以上の実施形態では、製造されたままのEMM - 41材料は、その細孔構造中に、前述の化合物Iの以下の構造を含むビスピロリジニウムジカチオンを有する。化合物Iの調製方法は、以下の有機構造指向剤(化合物I)の合成に記載される。

【0105】

EMM - 41材料の使用

(一部又はすべてのSDAが除去される)EMM - 41材料は、吸着剤として使用することができ、又はアルミノシリケート形態で、多種多様な有機化合物変換プロセスを触媒する触媒として使用することができる。本明細書に記載の改質されたEMM - 41材料単独、又は1つ以上の別の触媒活性物質(別の結晶性触媒など)との組み合わせによって有効に触媒される化学変換プロセスの例としては、酸活性を有する触媒を必要とするプロセスが挙げられる。本明細書に記載の改質されたEMM - 41材料によって触媒することができる有機変換プロセスの例としては、クラッキング、水素化分解、不均化、アルキル化、オリゴマー化、及び異性化が挙げられる。

【0106】

(一部又はすべてのSDAが除去される)EMM - 41材料は、吸着剤として又は触媒としてのいずれかで使用される場合に、少なくとも部分的に脱水することができる。このような脱水は、200 ~ 370 の範囲内の温度の周囲雰囲気中、この雰囲気は、空気、窒素、又はそれらの混合物から選択することができ、大気圧、減圧、又は過圧において、30分 ~ 48時間の間材料を加熱することによって行うことができる。脱水は、EMM - 41材料を真空中に配置することによって室温で行うこともできるが、十分な量の脱水を行うために、より長い時間が必要となる。

【0107】

1つ以上の実施形態では、EMM - 41材料は、供給材料の1つ以上の所望の成分を供給材料の残りの成分から選択的に分離する方法に使用することができる。この方法では、有効な収着条件で供給材料を収着剤に接触させ、それによって収着生成物と排出生成物とが形成される。収着剤は、本発明の合成多孔質結晶性材料のいずれか1つの活性形態を含む。1つ以上の所望の成分は、収着生成物又は排出生成物のいずれかから回収される。

【0108】

EMM - 41材料(一部又はすべてのSDAが除去される)は、水素化成分と組み合わせることができる。水素化成分は、水素化 - 脱水素機能が行われる、モリブデン、タングステン、レニウム、ニッケル、コバルト、クロム、マンガン、又は白金若しくはパラジウムなどの貴金属から選択することができる。このような水素化成分は、以下の方法: 共結晶化; IIIA族元素、例えばアルミニウムが構造中に存在する程度での組成物中への交換; その中への含浸、又はそれとの物理的混合の1つ以上によって組成物中に混入することができる。例えば、このような水素化成分は、EMM - 41材料中に含浸させることができる。白金の場合、EMM - 41材料に、白金金属含有イオンを含む溶液を含浸させることができる。含浸に適切な白金化合物は、クロロ白金酸、塩化第一白金、白金アミン錯体を含有する化合物、又はそれらの混合物から選択することができる。

【0109】

10

20

30

40

50

EMM - 41 材料（一部又はすべての SDA が除去される）は、有機変換プロセス中に使用される温度及びその他の条件に対して耐性である別の材料と併用することができる。このような耐性材料は、活性材料、不活性材料、合成ゼオライト、天然ゼオライト、無機材料、又はそれらの混合物から選択することができる。このような耐性材料の例は、クレ-、シリカ、アルミナなどの金属酸化物、又はそれらの混合物から選択することができる。無機材料は、天然、又はシリカ及び金属酸化物の混合物などのゼラチン状沈殿物若しくはゲルの形態のいずれかであってよい。EMM - 41 材料とともに耐性材料を使用すること、すなわち、それらが組み合わされる、又は結晶が活性である製造されたままの EMM - 41 結晶の合成中に存在すると、特定の有機変換プロセス中の触媒の変換及び / 又は選択性が変化する傾向にある。不活性耐性材料は、適切には、特定のプロセスにおける変換の量を制御するための希釈剤として機能し、それによって、反応速度を制御するための別の手段を使用せずに経済的で規則的な方法で生成物を得ることができる。これらの材料は、商業的な操作条件下で触媒の粉砕強度を改善するために、天然クレ-、例えば、ベントナイト及びカオリンの中に混入することができる。上記不活性耐性材料、すなわち、クレ-、酸化物などは、触媒のバインダーとして機能する。商業的使用において、触媒が粉砕されて粉末状材料となるのを防止するのに望ましいので、良好な粉砕強度を有する触媒は有益となりうる。

10

【0110】

EMM - 41 材料との複合材料を形成することができる天然クレ-としては、モンモリロナイト及びカオリンのファミリー（これらのファミリーは、サブベントナイトと、Dixieクレ-、McNameeクレ-、Georgiaクレ-、及びFloridaクレ-として一般に知られているカオリンとを含む）、又は主要無機成分がハロイサイト、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、又はアナウキサイトであるその他のものが挙げられる。このようなクレ-は、最初に採掘されたときの未処理の状態で使用することができる、又は最初に焼成、酸処理、若しくは化学改質を行うことができる。EMM - 41 材料との複合材料の形成に有用なバインダーとしては、シリカ、ジルコニア、チタニア、マグネシア、ベリリア、アルミナ、又はそれらの混合物から選択される無機酸化物も挙げられる。

20

【0111】

EMM - 41 材料（一部又はすべての SDA が除去される）は、シリカ - アルミナ、シリカ - マグネシア、シリカ - ジルコニア、シリカ - トリア、シリカ - ベリリア、シリカ - チタニアなどの多孔質マトリックス材料、並びにシリカ - アルミナ - トリア、シリカ - アルミナ - ジルコニア、シリカ - アルミナ - マグネシア、及びシリカ - マグネシア - ジルコニアなどの三元組成物と、複合材料を形成することができる。

30

【0112】

EMM - 41 材料及び無機酸化物マトリックスの相対比率は、広範囲で変動することができ、EMM - 41 材料含有量は、複合材料の約 1 ~ 約 90 重量パーセントの範囲となり、又は複合材料がピース形態で調製される場合は複合材料の約 2 ~ 約 80 重量パーセントの範囲内である。

【0113】

本明細書において使用される場合で、他に明記されなければ、数値又は値の範囲は、関連技術の当業者が妥当であると考えられる程度まで逸脱することができる。機器のばらつき及びその他の要因が数値に影響を与えうることがよく知られている。他に明記されなければ、このような逸脱は、示される数値又は値の範囲の $\pm 2\%$ 、 5% 、 10% 、 15% 、 20% 、 25% 、又は 30% となりうる。

40

【0114】

（例えば、関連ピーク（ $7.2 \sim 7.4$ 度の 2° 範囲内の複合ピークとなるために正規化することができる）の面積又は相対強度を測定することによって、又はそのような測定に適切な他の周知の方法によって、XRD 又は NMR 分光法を用いた定量によると、本明細書に記載の EMM - 41 材料は、組成物の全重量を基準として少なくとも 50 重量%、少

50

なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、少なくとも90重量%、少なくとも95重量%、少なくとも97重量%、又は少なくとも99重量%（例えば、99.5重量%又は99.9重量%）の純粋なEMM-41材料であってよい。残りの材料は、EMM-41ではない材料であり、構造指向剤、非晶質材料、その他の不純物、又はそれらの混合物であってよい。

【0115】

本明細書に記載のEMM-41材料は実質的に結晶性である。本明細書において使用される場合、「結晶性」という用語は、限定するものではないが、単一成分又は多成分結晶形態、例えば溶媒和物、水和物、及び共結晶などを含む材料の結晶性固体形態を意味する。結晶性は、原子の規則的な繰り返し及び/又は規則的な配列を有し、区別可能な結晶格子を有することを意味することができる。例えば、結晶性EMM-41は、異なる水又は溶媒の含有量を有することができる。異なる結晶格子は、XRD（例えば、粉末XRD）などによる固体特性決定方法によって決定することができる。関連技術の当業者に周知のその他の特性決定方法は、結晶形の特定にさらに役立てたり、安定性及び溶媒/水の含有量の測定に役立てたりすることができる。

10

【0116】

本明細書において使用される場合、「実質的に結晶性」という用語は、記載の固体材料の試料の重量の過半量（50%を超える）が結晶性であり、試料の残りが非結晶性形態であることを意味する。1つ以上の態様では、実質的に結晶性の試料は、少なくとも95%の結晶化度（例えば、5%の非結晶性形態）、少なくとも96%の結晶化度（例えば、4%の非結晶性形態）、少なくとも97%の結晶化度（例えば、3%の非結晶性形態）、少なくとも98%の結晶化度（例えば、約2%の非結晶性形態）、少なくとも99%の結晶化度（例えば、1%の非結晶性形態）、及び100%の結晶化度（例えば、0%の非結晶性形態）を有する。

20

【0117】

本明細書に記載の改質されたEMM-41材料の微細孔容積は、関連技術において周知の方法を用いて測定することができる。例えば、材料は窒素物理吸着を用いて測定することができ、それらのデータは、微細孔容積方法が記載され参照により本明細書に援用されるLippens, B. C. et al., "Studies on pore systems in catalysts: V. The t method", J. Catal., 4, 319 (1965)に記載のt-プロット法によって分析することができる。

30

【0118】

本明細書において使用される場合、「アルキル」という用語は、直鎖又は分岐であってよい飽和炭化水素基を意味する。アルキル基は、1つのC-H結合が、化合物の残りの部分へのアルキル基の結合点によって置換されたアルカンに対応する。アルキル基は、1~6個の炭素原子、1~4個の炭素原子、1~3個の炭素原子、又は1~2個の炭素原子を含むことができる。アルキル部分の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、イソブチル、sec-ブチルなどの基が挙げられる。

40

【0119】

本開示の態様が、特定の実施例によってより詳細に記載される。以下の実施例は、説明を目的として提供されるが、いかなる方法によっても本開示が限定されることを意図するものではない。本質的に同じ結果を得るために種々のパラメータを変更又は修正できることは、関連分野の当業者は容易に認識されよう。

【実施例】

【0120】

以下の非限定的な実施例及び添付の図面を参照しながら、これより本発明がより詳細に説明される。

【0121】

本明細書の実施例において報告されるX線回折データは、0.01796度のステップサ

50

イズでCuK α 放射線を使用し50mm \times 16mmの活性領域を有するVANTEC-1気体検出器を使用して連続モードでBruker D4 Endeavor測定器を用いて収集した。格子面間隔のd間隔は、オングストロームの単位で計算し、線の相対強度I/I₀は、ピーク強度の、バックグラウンドの上の最も強い線の強度のものに対する比である。強度は、ローレンツ効果及び分極効果に関して補正していない。2における回折ピークの位置、及び線の相対ピーク面積強度I/I₀(ここで、I₀は、バックグラウンド衾衣の最も強い線の強度である)は、MDI Jadeピーク検索アルゴリズムを用いて求めた。単一の線として示される回折データは、結晶学的変化の差などの特定の条件下で、分離した線又は部分的に分離した線として現れうる複数の重なり合う線からなることができることを理解されたい。典型的には、結晶学的変化は単位セルパラメータの小さな変化、及び/又は結晶対称の変化を含むことができるが、構造の変化は含まない。相対強度の変化を含むこれらの小さな影響は、カチオン含有量、フレームワーク組成、細孔の充填の性質及び程度、結晶のサイズ及び形状、好ましい配向、並びに熱及び/又は水熱履歴の差の結果として生じることもある。

10

【0122】

有機構造指向剤(化合物I)の合成

前述の議論のように、EMM-28の合成に有用な有機構造指向剤、Q、又は化合物Iは、1,3-ビス(ハロメチル)ベンゼンから生成することができる。

【0123】

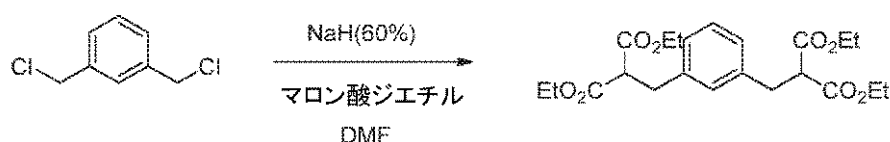
1,3-ビス(クロロメチル)ベンゼンからの化合物Iの化合物の適切な(机上の)合成計画を以下に記載する。

20

【0124】

3,3'-(1,3-フェニレン)ジプロピオン酸の調製

【化3】



30

オープン乾燥させた2Lの3口ジャケット付きフラスコに機械的攪拌機を取り付けたものを高温で組み立て、N₂流下で冷却し、次に67.2g(1680mmol)の鉍油中の60%水素化ナトリウムを投入する。循環するグリコール-水で内容物を0 $^{\circ}$ Cまで冷却し、670mLの無水DMFをカニューレによって加える。360mL(2.37mol)のジエチルマロネートをフラスコに40分にわたって滴下する。約半分の滴下が過ぎてから、冷却器の排水を行い、温度を35 $^{\circ}$ Cまで上昇させる。すべてのNaHが溶解して、溶液は透明になる。これに、102.1g(582mmol)の1,3-ビス(クロロメチル)ベンゼンの全量を1回で加える。温度が65 $^{\circ}$ Cまで上昇し、固体が形成された。蒸気で1時間加熱した後、フラスコ0 $^{\circ}$ Cまで冷却し、1000mLのH₂O中37mLの濃HClの溶液を加える。次にフラスコの内容物を分液漏斗に移し、そこで粘稠な下層を生成物として抜き取る。揮発分をロータリーエバポレーター上で除去した後、生成物を125 $^{\circ}$ Cにおいて250mTorrで蒸留すると、228g(86%)の白色液体生成物が生成される。

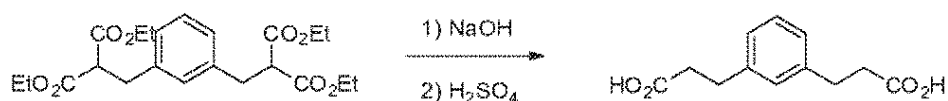
40

【0125】

2,2'-(1,3-フェニレンビス(メチレン))ジマロン酸テトラエチルの調製

50

【化4】



3,3'-(1,3-フェニレン)ジプロピオン酸を、640 mLのH₂O中の121 g (3.02 mol)のNaOHの中に注ぎ、25 mLのエタノールで洗浄する。混合物を45分間加熱還流し(還流に到達すると均一になる)、次に325 mLを6インチのVigreuxカラムで蒸留する。最後の100 mLの沸点は100~101 である。溶液を冷却し、還流がちょうど維持される速度で152 gの濃H₂SO₄を滴下する。パプラーを取り付け、CO₂が発生しなくなるまで(終夜)混合物を加熱還流する。フラスコ中に黄色油が浮かび、一部固形分が存在する。混合物を2 LのH₂O中に注ぎ、2×200 mLのジエチルエーテルで抽出し、次にその抽出物を1×200 mLの飽和NaClで洗浄し、4 モレキュラーシーブで濾過する。溶媒をロータリーエバポレーター上で除去し、残留する揮発分を120 において260 mTorrで蒸留すると、110.5 g (100%)の淡黄褐色ワックスが得られる。生成物は、¹³C NMR及び¹H NMRスペクトルによって確認することができる。生成物は、予想される¹³C NMR及び¹H NMRスペクトルを有した。

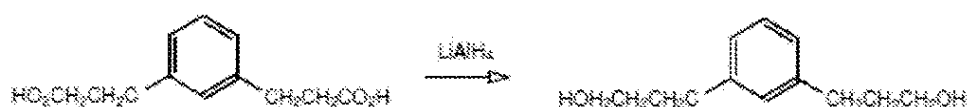
10

20

【0126】

3,3'-(1,3-フェニレン)ビス(プロパン-1-オール)の調製

【化5】



オープン乾燥させた3 Lの3口ジャケット付きフラスコに均圧滴下漏斗、還流冷却器、及び機械的攪拌機を取り付けたものを高温で組み立て、N₂流下で冷却し、次に920 gの無水THF及び30.55 g (805 mmol)のLiAlH₄ペレットを入れる。混合物を30分間攪拌し、次に250 gの無水THF中の110 g (498 mmol)のテトラエチル2,2'-(1,3-フェニレンビス(メチレン))ジマロン酸テトラエチルを1時間かけて滴下する。添加の4分の3が過ぎると、固体の攪拌が非常に困難となった。300 mLの無水THFを加えると、スラリーが再び攪拌可能になった。添加の間中、反応は発熱であり、添加の間中、ガス(H₂)が生成する。混合物を20分間還流し、0 まで冷却し、150 mLの1:1 v/vのH₂O:THF、次いで427 gのH₂O中の42.7 gのNaOHでクエンチする。生成物をブフナー漏斗で濾過し、固体残留物を500 mLのジエチルエーテルで洗浄する。溶媒をロータリーエバポレーター上で除去した後、残留する揮発分を100 において2 mTorrで減圧蒸留することで除去すると、70.2 g (74%)の白色半固体が得られる。生成物は¹³C NMR及び¹H NMRスペクトルによって確認することができる。

30

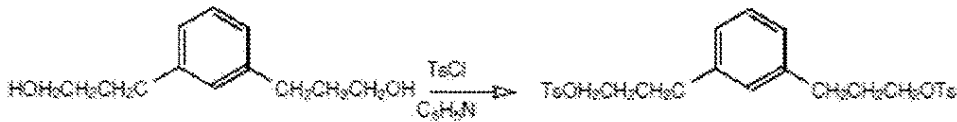
40

【0127】

1,3-フェニレンビス(プロパン-3,1-ジイル)ビス(4-メチルベンゼンスルホネート)の調製

50

【化6】



70.2 g (362 mmol) の 3,3'-(1,3-フェニレン)ビス(プロパン-1-オール)、260 mL のピリジン、及び 480 mL の CHCl_3 (アミレンで安定化される) が入った 1 L のジャケット付きフラスコを、循環するグリコール-水で -5°C まで冷却し、138 g (723 mmol) の塩化 p-トルエンスルホニルの全量を 1 回で加える。温度が 25°C に上昇し、冷却を停止し、45 分間攪拌した後、混合物を 1000 mL の H_2O + 212 mL の濃 HCl の中に注ぐ。その下層を分離し、100 mL の飽和 NaCl 溶液で洗浄する。残留する溶媒をロータリーエバポレーター上で除去し、残留する揮発分を 60°C において 650 Torr で減圧蒸留することによって除去すると、171 g (94%) の褐色樹脂が得られる。生成物は ^{13}C NMR 及び ^1H NMR によって確認することができる。

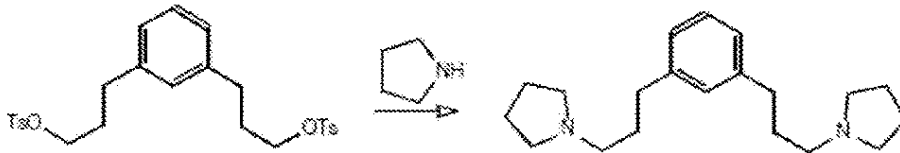
10

【0128】

1,3-ビス(3-(ピロリジン-1-イル)プロピル)ベンゼンの調製

20

【化7】



116 g (231 mmol) の 1,3-フェニレンビス(プロパン-3,1-ジイル)ビス(4-メチルベンゼンスルホネート)を 160 mL (1.92 mol) のピロリジンで処理する。混合物は暗色化し、発熱によって沸騰温度まで上昇した。高温の混合物を、80 g の NaOH を含む 800 mL の H_2O 中に注ぐ。層が分離し、その水層を 1×350 mL のジエチルエーテルで抽出する。有機層を 1 つにまとめ、 1×200 mL の H_2O で洗浄し、揮発分をロータリーエバポレーター上で除去した後、生成物を 220°C において 180 Torr で蒸留すると、54.9 g の黄色油及び固体が得られる。GCMS によると、 $m/z = 300$ (大きな M-1 ピーク) を有する予想される生成物が示されるが、1-トシルピロリジンで非常に汚染されている。生成物は ^{13}C NMR 及び ^1H NMR によって確認することができる。

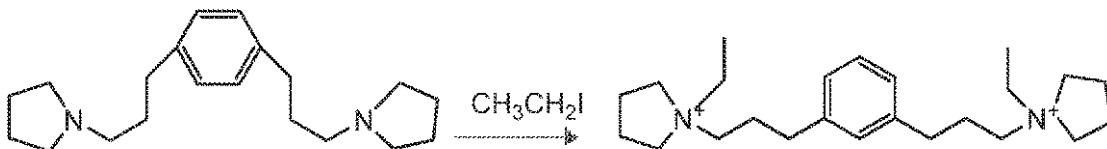
30

【0129】

水酸化 1,1'-(1,3-フェニレンビス(プロパン-3,1-ジイル))ビス(1-エチルピロリジン-1-イウム)の調製

40

【化8】



1,3-ビス(3-(ピロリジン-1-イル)プロピル)ベンゼンを三角フラスコ中で 1

50

50 mLのアセトン中に溶解させ、40 mL (680 mmol)のヨードエタンを約15分間かけて徐々に加える。溶液は穏やかな還流に到達し、多量の固体が沈殿した。フラスコにストッパーを取り付け、A1箔で覆い、室温で2日間静置し、濾過し、ジエチルエーテルで洗浄し、65において一定重量となるまで乾燥させると、77.3 gのピンク色の固体(推定されるジアミンの純度を基準として94%)が得られる。これに対してバッチ方式でイオン交換を行うと371 gの淡黄色溶液が得られる。この溶液2.62 mLを25 mLまで希釈して滴定すると、91.1 mgのフタル酸カリウムを滴定するために6.19 mLを要した。これはジヒドロキッドとして12.5%と計算される。水のシグナルに対して¹H NMRの有機水素シグナルを積分すると、ジヒドロキッドとして12.7%が得られた。生成物は¹³C NMR及び¹H NMRによって確認することができる。

10

【0130】

化合物Iのジカチオンの上記(机上の)合成計画の変形の1つでは、1,3-フェニレンビス(プロパン-3,1-ジイル)ビス(4-メチルベンゼンスルホネート)を1-エチルピロリジンと、クロロホルム又はアセトニトリル中で反応させることで、ジアミンの中間生成なしに、直接ジカチオンが生成される。

【0131】

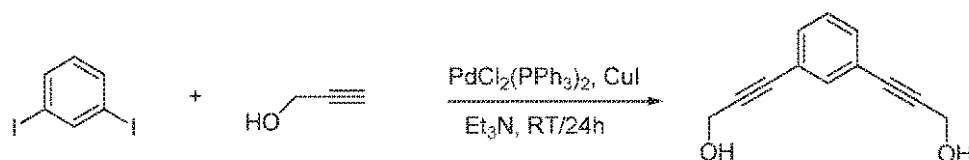
さらに、これとは別に、1,3-ジヨードベンゼンからの化合物Iの化合物の別の適切な(机上の)合成計画を以下に記載する。

【0132】

20

3,3'-(1,3-フェニレン)ビス(プロパン-2-イン-1-オール)の調製

【化9】



オープン乾燥させた2 Lの3口丸底フラスコを機械的攪拌機に取り付けたものに、225 mLの乾燥トリエチルアミンへの1,3-ジヨードベンゼン(36.0 g; 109.1 mmol)を窒素下で加える。その淡褐色溶液に、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)ジクロリド(4.2 g; 6.0 mmol、0.05 mol%)を加え、続いてヨウ化銅(I)(0.33 g; 1.74 mmol、0.015 mol%)を加える。その暗緑色混合物を5分間攪拌する。プロパルギルアルコール(21.5 mL; 371.2 mmol)を添加漏斗で滴下する。添加後にわずかな発熱が認められる。その暗褐色混合物を室温で3時間攪拌する。TLC(5%酢酸エチル/ヘキサン UV検出)によって、出発物質が残存していないことが示された。反応を終夜攪拌し、1,500 mLの酢酸エチルを加え、これをさらに24時間攪拌する。反応混合物を濾過し、その濾液を減圧濃縮して、30.4 gの褐色油を回収する。その粗生成物に対して、40~100%の酢酸エチル/ヘキサンの連続グラジエントを用いてシリカゲル上での精製を行って、15.0 g(74%)の所望の生成物を回収する。生成物は¹³C NMR及び¹H NMRスペクトルによって確認することができる。

30

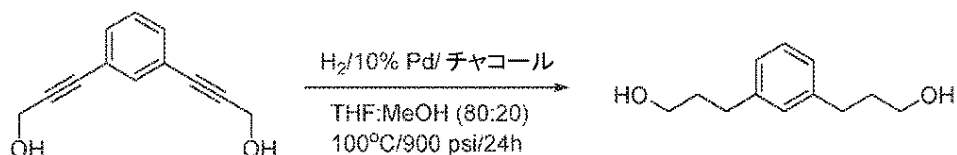
40

【0133】

3,3'-(1,3-フェニレン)ビス(プロパン-1-オール)の調製

50

【化10】



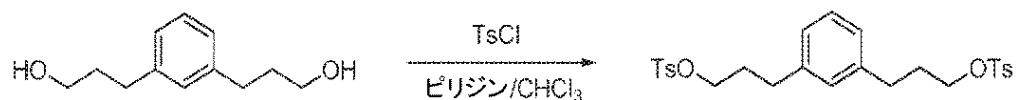
3,3'-(1,3-フェニレン)ビス(プロパ-2-イン-1-オール) (2.0 g ; 10.7 mmol) を 11 mL の無水メタノール中に溶解させ、T E F L O N (登録商標) でライニングされたオートクレーブの中に入れる。40 mL の乾燥 T H F 中のチャコール上パラジウム (0.4 g ; チャコール上 10% のパラジウム) のスラリーを窒素ブランケット上で上記ライナーに加える。オートクレーブを閉じ、H₂ で加圧する。24 時間後、反応溶液を C e l i t e のパッドで濾過する。濾液を減圧濃縮して、2.1 g (100%) の所望の粗生成物を回収する。この生成物は精製せずに次に使用される。生成物は ¹³C N M R 及び ¹H N M R スペクトルによって確認することができる。

10

【0134】

1,3-フェニレンビス(プロパン-3,1-ジイル)ビス(4-メチルベンゼンスルホネート)の調製

【化11】



20

隔壁を有する乾燥した 25 mL のバイアル中に、2.0 mL の無水クロロホルム中に溶解させた 3,3'-(1,3-フェニレン)ビス(プロパン-1-オール) (0.2 g ; 1.0 mmol) を室温において窒素下に加える。ピリジン (0.17 mL ; 2.1 mmol) を加え、その溶液を 0 °C まで冷却する (氷浴)。塩化 p-トルエンシルホニル (0.43 g ; 2.2 mmol) を加え、その淡オレンジ色溶液を室温まで温める。24 時間後、10 mL の 5% H C l で反応を希釈し、層を分離させる。有機層を 10 mL のブラインで洗浄し、あらかじめシリカ上に吸着させる。0 ~ 100% の酢酸エチル/ヘキサンの連続グラジエントを用いて、粗生成物をシリカ上で精製して、0.28 g (55%) の所望の化合物を回収する。生成物は ¹³C N M R 及び ¹H N M R によって確認することができる。

30

【0135】

4-メチルベンゼンスルホネート 1,1'-(1,3-フェニレン)ビス(プロパン-3,1-ジイル)ビス(1-エチルピロリジン-1-イウム)の調製

【化12】



40

リリースキャップ及び攪拌子を有する乾燥した 20 mL のバイアル中に、1.0 g (1.9 mmol) の 1,3-フェニレンビス(プロパン-3,1-ジイル)ビス(4-メチルベンゼンスルホネート) を窒素下に加える。2 mL の乾燥アセトニトリルを加え、その淡黄色溶液を 5 分間攪拌する。エチルピロリジン (0.64 mL ; 6.0 mmol) を滴下

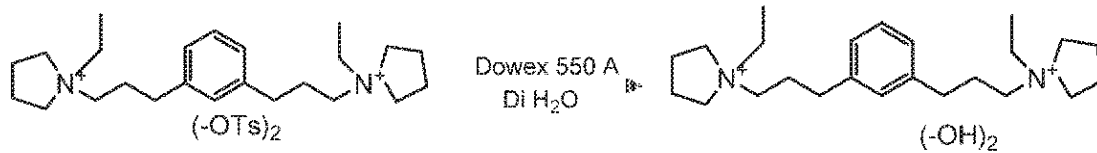
50

し、その溶液を室温で1時間攪拌する。TLC(2:1ヘキサン:酢酸エチル、UV検出)によって、出発物質の残存が示された。溶液を80℃まで加熱する。1時間後、TLCによって、出発物質が消費されることが示された。反応を室温まで冷却し、終夜保管する。反応溶液を45℃で減圧濃縮して、1.2g(96%)の所望の生成物を回収する。生成物は¹³C NMR及び¹H NMRによって確認することができる。

【0136】

水酸化1,1'-((1,3-フェニレンビス(プロパン-3,1-ジイル))ビス(1-メチルピロリジン-1-イウム)の調製

【化13】



545gのDowex Monosphere 550A樹脂を500mLのNaIgeneねじ口びんの中に入れる。樹脂を3×500mLの脱イオン水で洗浄して微粉を除去する。27.3g(40.5mmol)の4-メチルベンゼンスルホネート1,1'-((1,3-フェニレンビス(プロパン-3,1-ジイル))ビス(1-メチルピロリジン-1-イウム)を100mLの脱イオン水中に溶解させ、上記のNaIgene容器に加える。80%が満たされるまで脱イオン水を容器に加える。容器上部を閉じ、テープを取り付ける。アニオン交換を促進するために、容器を機械的ローラー上に終夜配置する。スラリーをブフナー漏斗で濾過し、pH9になるまで脱イオン水で洗浄する。水溶液を40℃において所望の濃度まで減圧濃縮して、ジヒドロキシドを得る。生成物は¹³C NMR及び¹H NMRスペクトルによって確認することができる。

【0137】

実施例1: EMM-41の合成

SDA(その水酸化物形態)、フッ化水素の存在下、並びにITQ-24、ITQ-33のゼオライト種結晶の存在下、又は種結晶の非存在下で、低水合成(low water synthesis)において、150℃で10日及び28日間転動させた1.5mLのステンレス鋼反応器中で行った合成で、最初にEMM-41が確認された。テトラメチルオルトシリケート(TMOS)がシリカ源であった。SDA(OH)₂は、両方のアニオンが水酸化物である水酸化物形態の化合物Iであった。SDAは、水酸化物源も提供した。合成混合物の組成を以下の表11中に示す。生成物は、遠心分離、脱イオン水中への再懸濁をさせ、次にさらなる遠心分離によって単離した。これを3回繰り返した。実施例1A~1Fでは、あらゆる周知のゼオライトと一致させることができない粉末XRDパターンが得られた。このXRDパターンを純粋なEMM-41と呼んだ。図1は、純粋相のEMM-41のXRDパターンを示している。

【0138】

10

20

30

40

50

【表 2 4】

表11

実施例	成分/反応条件					
	OH/Si (モル)	H ₂ O/Si (モル)	F/Si (モル)	SDA(OH) ₂ /Si (モル)	種結晶	結晶化 温度/時間
1A	0.5	4	0.5	0.25	なし	150°C/672h
1B	0.5	4	0.5	0.25	ITQ-24	150°C/672h
1C	0.5	4	0.5	0.25	ITQ-33	150°C/672h
1D	0.5	4	0.5	0.25	なし	150°C/240h
1E	0.5	4	0.5	0.25	ITQ-24	150°C/240h
1F	0.5	4	0.5	0.25	ITQ-33	150°C/240h

10

【0139】

実施例 2：反応混合物中の種々の H₂O / SiO₂ モル比での EMM - 41 の合成
 4.38 グラムの SDA の 23.81 重量% 溶液 (その水酸化物形態) を 1.62 g のテ
 トラメチルオルトシリケート (TMOS) に加え、10 mL の Teflon ライナー中で
 終夜激しく攪拌した。上記の 10 mL の TEF LON (登録商標) 反応器を、凍結乾燥機
 中に入れ、すべての水を除去した。乾燥させた生成物を次に、種々の量の蒸留水及び 20
 重量% のフッ化水素酸溶液で再スラリー化した。反応器を 150 のタンブリングオーブ
 ン中に 12 日間入れた。次に生成物の遠心分離 / 洗浄 (3 回) 及び乾燥を行った。この実
 施例 2 の合成混合物の組成及び結果を以下の表 12 中に示す。表 12 から分かるように、
 H₂O / SiO₂ が 5 及び 7 の場合の合成ではどちらも EMM - 41 が得られ、一方、H
 2 O / SiO₂ モル比が 10、14、及び 18 の場合の合成では、EMM - 41 相は形成
 されず、非晶質となった。実施例 2 A 1、2 A 2、及び 2 B 1 の粉末 XRD パターンは、
 EMM - 41 (図示せず) と一致し、EMM - 41 と一致した。

20

30

【0140】

40

50

【表 2 5】

表12

成分/生成物の形態	実施例					
	2A1	2A2	2B1	2B2	2C1	2C2
SDA	4.38g	4.38g	4.38g	4.38g	4.38g	4.38g
TMOS	1.62g	1.62g	1.62g	1.62g	1.62g	1.62g
EMM-41種結晶	6.38mg	6.38 mg	6.38 mg	6.38 mg	6.38 mg	6.38 mg
H ₂ O/SiO ₂	5	5 (繰り返し)	7	10	14	18
H ₂ O	0.53	0.53	0.91	4.50	2.25	3
HF 20%	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53
生成物の形態	EMM-41	EMM-41	EMM-41	非晶質	非晶質	非晶質

10

20

【0141】

実施例3：種々のシリカ源及びSi/Alモル比を用いたEMM-41の合成
シリカ源（TMOS、LUDOX（登録商標）LS-30、又はCABOSPERSSE（登録商標））及びSi/Alモル比を混合物中で同時に変化させて、EMM-41の種結晶の存在下で実験を行った（10ml規模）。合成混合物の組成及びSi/Alモル比を以下の表13中に示す。テトラメチルオルトシリケート（tetramethyl orthosilicate）（TMOS）を用いた実施例ではEMM-41が生成され、一方、他のシリカ源では生成されなかった。実施例3A1及び3A2の粉末XRDパターン（図示せず）はEMM-41と一致した。

【0142】

30

【表 2 6】

表13

反応混合物の成分								
実施例	シリカ源	SDA-(OH) ₂ の量	硝酸Al 15重量% (g)	Si源 (g)	加えた実際の逆流水(g)	20wt% HF (g)	EMM-41種結晶 (g)	Si/Al比 (モル)
3A1	TMOS	4.040	0.460	1.490	1.24	0.50	0.006	30
3A2	TMOS	4.170	0.290	1.540	1.37	0.50	0.006	50
3B1	LUDOX® LS-30	3.760	0.430	1.800	0.78	0.46	0.006	30
3B2	LUDOX® LS-30	3.870	0.270	1.850	0.91	0.47	0.006	50
3C1	CABOSPERSSE™	3.040	0.350	2.610	0.05	0.37	0.004	30
3C2	CABOSPERSSE™	3.110	0.210	2.670	1.05	0.38	0.004	50

40

【0143】

50

実施例 4 : シリカ源のみを変化させた E M M - 4 1 の合成

この実施例 4 では、シリカ源 (T M O S、 L U D O X (登録商標) L S - 3 0、又は C A B O S P E R S E (登録商標)) のみを反応混合物中で使用した (すなわち、アルミニウムの供給源なし) ことを除けば、前述の実施例 3 を繰り返した。合成混合物の組成及び S i / A l モル比を以下の表 1 4 中に示す。この実施例 4 では、それぞれの実験の S D A 及びシリカ源を含む反応混合物を室温で 3 日間静置及び温浸し、次に凍結乾燥機中に入れて水を除去した。実施例 4 中のすべての実験の粉末 X R D パターン (図示せず) は E M M - 4 1 と必置した。

【 0 1 4 4 】

【 表 2 7 】

10

表14

実施例	Si源	SDAの量	Si源 (g)	加えられる実際の逆流水 (g)	加えるHF 20重量% (g)	種結晶 (mg)
5A1	ULTRASIL®	5.160	0.830	0.45	0.63	7.5
5A2	ULTRASIL®	5.160	0.830	0.06	0.63	7.5
5B1	LUDOX® LS-30	4.050	1.940	1.14	0.50	5.9
5B2	LUDOX® LS-30	4.050	1.940	0.09	0.50	5.9
5C1	CABOSPERSE™	3.230	2.770	-0.81	0.40	4.7
5C2	CABOSPERSE™	3.230	2.770	-0.21	0.40	4.7

20

【 0 1 4 5 】

実施例 5 : 製造されたままの E M M - 4 1 及び焼成された E M M - 4 1 の特性決定

この実施例 5 では、使用したゼオライト種結晶が I T Q - 2 4 であることを除けば、前述の実施例 2 A 2 を繰り返した。標準的な焼成プロトコルを用いて、製造されたままの材料を 6 0 0 まで焼成して有機 S D A (Q) を除去した。表 1 5 A 及び 1 5 B は、謹んで (r e s p e c t f u l l y) 製造されたままの生成物及び焼成された生成物の X R D のピーク位置及びそれらの強度の一覧を示している。製造されたままの生成物及び焼成された生成物の粉末 X R D パターンは図 2 中にグラフで示されており、合成された材料が E M M - 4 1 であることを裏付けている。

30

【 0 1 4 6 】

【 表 2 8 】

表15A-製造されたままのEMM-41

2θ 度	d間隔 (Å)	面積%
3.69	23.96	5
7.25	12.19	22
7.42	11.90	87
8.04	10.98	13
9.06	9.76	40
10.11	8.74	8

40

【 0 1 4 7 】

50

【表 2 9】

10.32	8.57	13
10.78	8.20	3
11.15	7.93	2
14.32	6.18	1
14.44	6.13	1
14.87	5.95	3
15.06	5.88	1
16.02	5.53	2
16.14	5.49	1
16.51	5.36	7
17.03	5.20	3
17.10	5.18	3
18.25	4.86	2
18.62	4.76	4
19.39	4.57	17
19.99	4.44	11
20.67	4.29	11
21.54	4.12	2
21.77	4.08	6
22.27	3.99	25
22.79	3.90	100
23.50	3.78	20
24.30	3.66	6
25.24	3.53	4
26.23	3.39	27
26.67	3.34	11
27.41	3.25	10
27.63	3.23	2
28.31	3.15	3
28.62	3.12	5
28.87	3.09	6
29.97	2.98	4
30.64	2.92	2
31.02	2.88	3
31.73	2.82	2
32.13	2.78	3
32.58	2.75	2
32.81	2.73	1
33.42	2.68	2
34.21	2.62	1
34.93	2.57	1
36.35	2.47	3
36.73	2.45	1
37.08	2.42	2

10

20

30

40

【 0 1 4 8 】

50

【表 3 0】

表15
B-焼成されたEMM-41

2θ	d間隔 (Å)	面積 (%)
3.68	24.02	8
7.35	12.03	100
7.38	11.97	81
8.02	11.01	18
9.04	9.78	47
10.10	8.75	9
10.28	8.60	22
10.75	8.22	1
11.09	7.97	1
13.22	6.69	1
14.39	6.15	12
15.35	5.77	4
16.05	5.52	5
16.48	5.38	2
17.05	5.20	1
18.21	4.87	1
18.59	4.77	2
19.37	4.58	5
19.94	4.45	5
20.65	4.30	7
21.73	4.09	6
22.25	3.99	12
22.77	3.90	47
23.48	3.79	10
24.29	3.66	3
25.22	3.53	3
26.20	3.40	14
26.64	3.34	6
27.42	3.25	5
28.42	3.14	3
28.64	3.11	0
28.87	3.09	5
29.95	2.98	4
30.64	2.92	2
30.99	2.88	2
32.63	2.74	3
33.45	2.68	1
34.41	2.60	2
36.50	2.46	6

10

20

30

40

【0 1 4 9】

本明細書に記載されるものに加えて、本開示の種々の修正は、以上の説明から当業者には明らかとなるであろう。このような修正は、添付の請求項の範囲内となることも意図される。限定するものではないがすべての特許、特許出願、及び刊行物などの本出願に引用される各参考文献は、その全体が参照により本明細書に援用される。

【 図 面 】

【 図 1 】

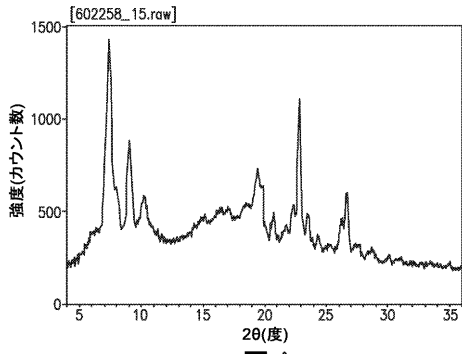


図 1

【 図 2 】

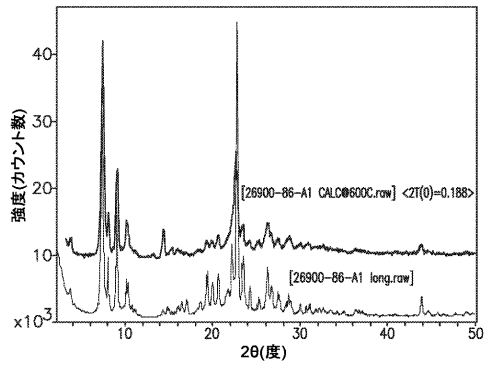


図 2

10

20

【 図 3 A - 3 B 】

【 図 4 A - 4 B 】

図 3B

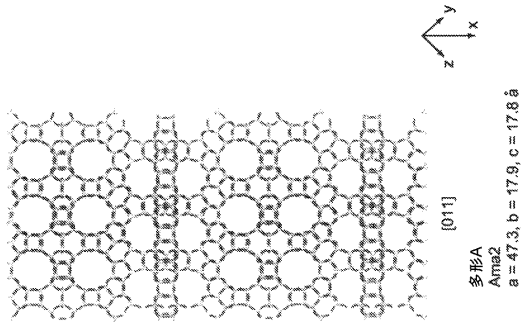


図 3A

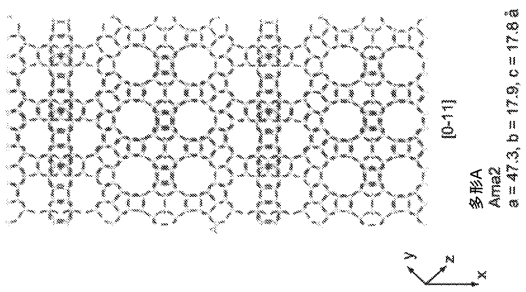


図 4B

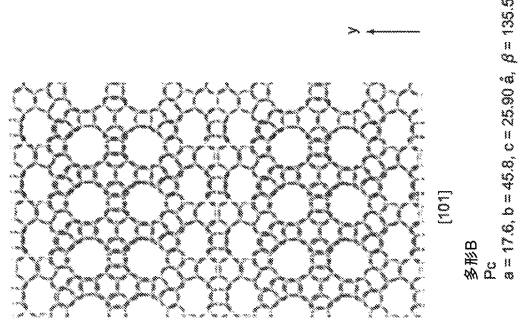
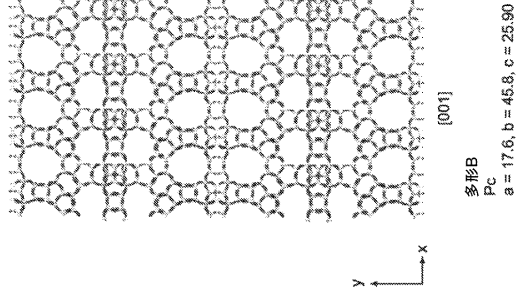


図 4A

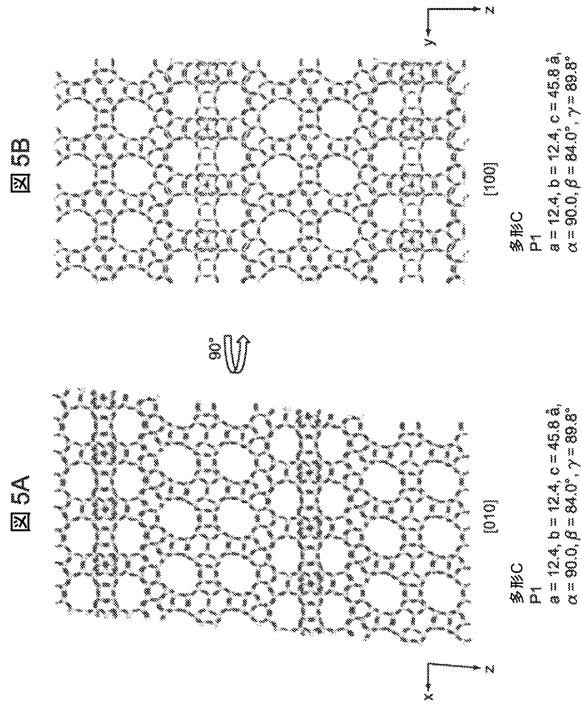


30

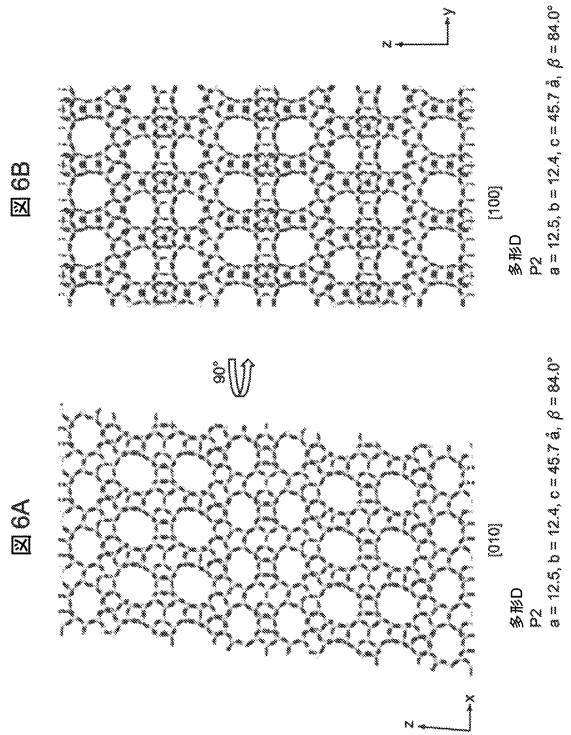
40

50

【 図 5 A - 5 B 】



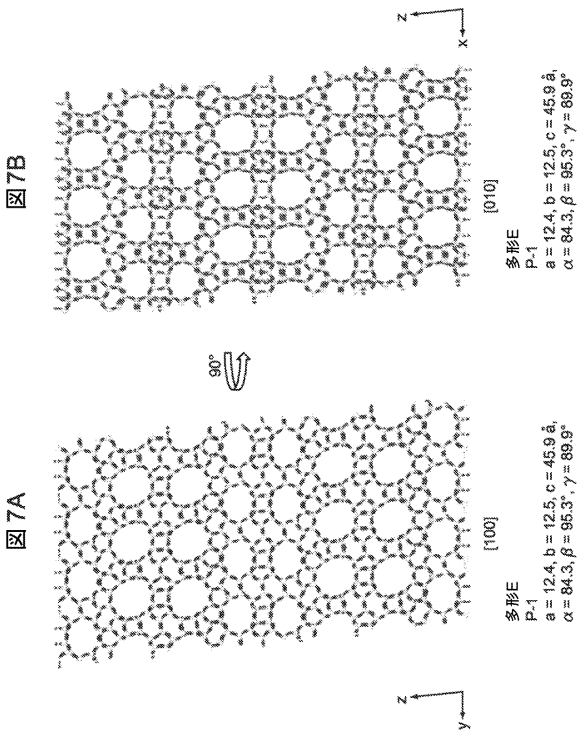
【 図 6 A - 6 B 】



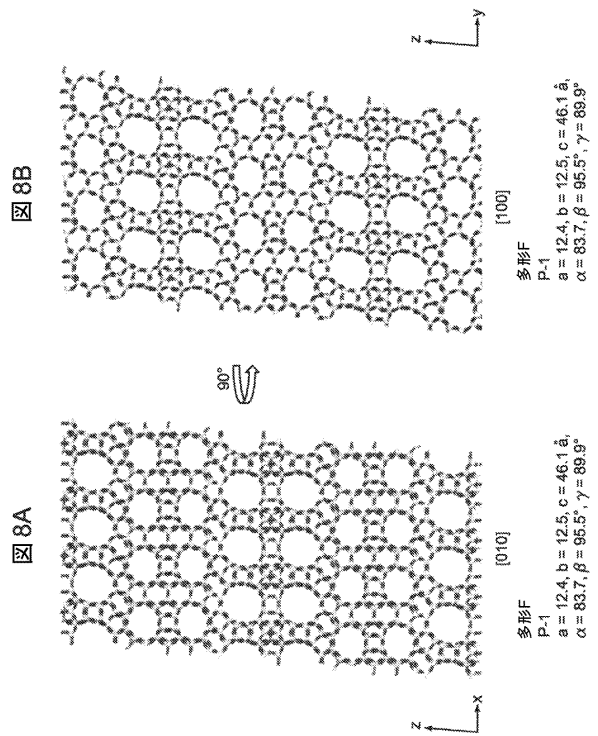
10

20

【 図 7 A - 7 B 】



【 図 8 A - 8 B 】

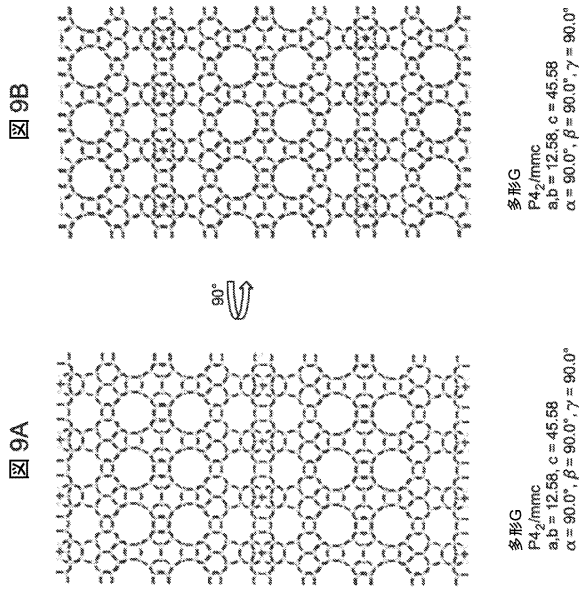


30

40

50

【 図 9 A - 9 B 】



【 図 1 0 A 】

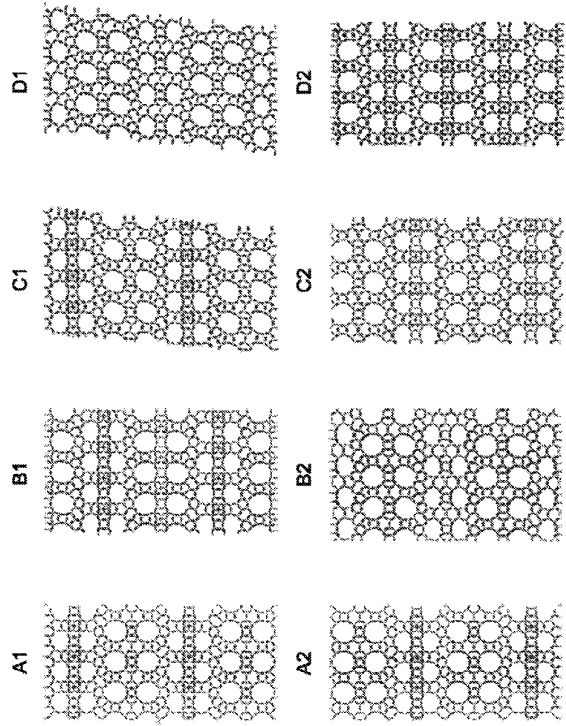


FIG. 10A

10

20

【 図 1 0 B 】

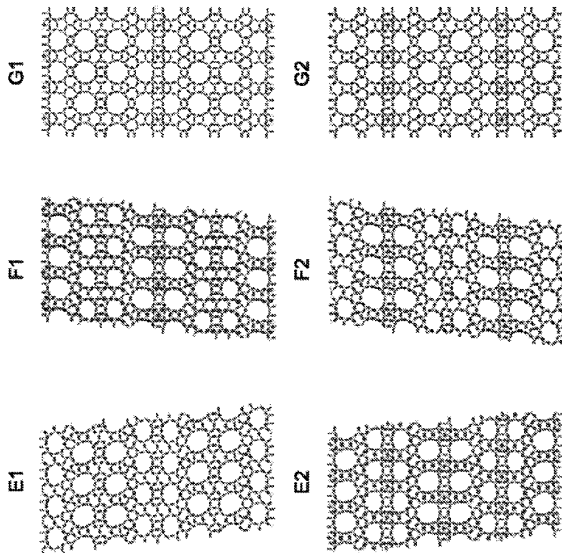


FIG. 10B

30

40

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2019/060849

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B39/48 C01B37/02 B01D15/00 B01J20/18 C07D207/06 ADD.												
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC												
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B G01N B01D B01J C07D												
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched												
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
A	WO 2017/095705 A1 (EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]) 8 June 2017 (2017-06-08) paragraph [0023] - paragraph [0048]; claims 1-15; examples 1-26 the whole document ----- -/--	1,2,5-21										
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents : <table border="0"> <tr> <td>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>*E* earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>*Z* document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	*E* earlier application or patent but published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*Z* document member of the same patent family	*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention											
E earlier application or patent but published on or after the international filing date	*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone											
L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art											
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*Z* document member of the same patent family											
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 13 February 2020		Date of mailing of the international search report 23/06/2020										
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Follens, Lana										

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

page 1 of 2

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2019/060849

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>Jiyang Li ET AL: "Synthesis of new zeolite structures Chemical Society Reviews Synthesis of New Zeolite Structures", J. Name, 1 January 2013 (2013-01-01), pages 1-3, XP055666771, Retrieved from the Internet: URL:https://pubs.rsc.org/tr/content/getaut horversionpdf/C5CS00023H 2.2 Diquaternary SDAs; page 3 - page 5; figure 3; tables 2,4 the whole document</p> <p>-----</p>	1,2,5-21
A	<p>WO 2017/200607 A1 (CHEVRON USA INC [US]) 23 November 2017 (2017-11-23) paragraphs [0015] - [0038]; claims 1-8; examples 1-18 the whole document</p> <p>-----</p>	1,2,5-21

10

20

30

40

2

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2019/060849

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2017095705 A1	08-06-2017	BR 112018010271 A2	27-11-2018
		CA 3007214 A1	08-06-2017
		CN 108290749 A	17-07-2018
		EP 3383796 A1	10-10-2018
		JP 2019503959 A	14-02-2019
		KR 20180091029 A	14-08-2018
		RU 2018121988 A	13-01-2020
		SG 11201804012W A	28-06-2018
		US 2017158521 A1	08-06-2017
		US 2019218106 A1	18-07-2019
		WO 2017095705 A1	08-06-2017
WO 2017200607 A1	23-11-2017	US 2017334732 A1	23-11-2017
		US 2018111838 A1	26-04-2018
		WO 2017200607 A1	23-11-2017

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2019/060849

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

- 2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

- 3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

10

20

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

- 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

- 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

- 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

- 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1, 2, 11-20(completely); 5-10, 21(partially)

30

40

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ US2019/ 060849

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1, 2, 11-20(completely); 5-10, 21(partially)

a crystalline material, characterized by X-ray diffraction peaks, method of its preparation and use.

2. claims: 3, 4(completely); 5-10, 21(partially)

a crystalline material having a disordered framework of members of different polymorph structures and its use.

3. claims: 22, 23

a bispyrrolidinium dication

10

20

30

40

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,K
G,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,N
I,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,
TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

ア州ホワイトホール、ノース・ポプラー・ストリート 1 0 4 3

(72)発明者 マレラ, マイケル エイ

アメリカ合衆国 1 8 0 4 2 ペンシルベニア州イーストン、ノース・サード・ストリート 1 0 9、ア
パートメント 4 1 0

(72)発明者 パートン, アレン ダブリュー

アメリカ合衆国 0 8 8 8 6 ニュージャージー州スチュワーツビル、フェアビュー・サークル 1 2 3
8

(72)発明者 ウェストン, サイモン シー

アメリカ合衆国 0 8 8 0 1 ニュージャージー州アナンデイル、スプリング・ブルック・ドライブ 3

(72)発明者 ブローマン, ヒルダ ビー

アメリカ合衆国 0 8 8 5 4 ニュージャージー州ピスカタウェイ、マディソン・アベニュー 3 2

(72)発明者 シュミット, カーク デイ

アメリカ合衆国 0 8 5 3 4 ニュージャージー州ペニントン、ダブリン・ロード 8

(72)発明者 ウィルハマー, トム

スウェーデン 1 7 0 6 7 ソルナ、ドロットニング・クリスティナス・エスプラナード 6 3

(72)発明者 ゾウ, シャオドン

スウェーデン 1 1 7 5 7 ストックホルム、フェーヴィクスヴェーゲン 1 4 8、レーゲンヘット 2
1 0 4

(72)発明者 シュー, ホンイー

スウェーデン 1 8 3 7 8 タビー、マルクナッツヴェーゲン 9 3

F ターム (参考) 4C069 AA02 BB08 BB36

4G073 BA63 BA75 BB05 BB13 BB16 BB24 BB43 BB44 BB48 BB58

CZ41 FC04 FC12 FC19 FC25 FC30 FD01 GA01 GA03 GA05 GA12

GA14 UA03 UA06