

SCM-41 分子筛及其制备方法和应用

技术领域

本申请属于分子筛技术领域，具体涉及一种硅锆分子筛 SCM-41 及其制备方法和应用。

背景技术

分子筛是一类重要的微孔晶体材料，具有规则有序的分子尺度孔道结构、可调的化学组成、较强的酸性和高的水热稳定性，目前被广泛应用于催化、吸附和离子交换等领域中。分子筛的优异性能高度依赖于其骨架结构，因此，合成具有特殊骨架结构的分子筛一直是分子筛领域最重要的研究方向之一。

目前发现具有新型骨架结构的分子筛已有 250 多种。分子筛的骨架结构通常由配位四面体 (TO₄) 通过共顶点 (一般为氧原子) 连接而成，其中，沸石分子筛的骨架结构中的四面体为 SiO₄ 四面体和 AlO₄ 四面体。沸石分子筛中的两种四面体可以分别被其它类型的四面体替代，形成不同骨架结构的分子筛或类分子筛。例如，AlO₄ 四面体可以被 GaO₄ 或 ZnO₄ 四面体取代，从而与 SiO₄ 四面体一道构成杂原子分子筛的骨架；而 Ge 与 Si 具有相似的配位性质，也可以形成四面体配位结构，通过 GeO₄ 和 SiO₄ 的联接可以形成数量众多的新型含锆分子筛或类分子筛结构。

而截止目前，尚未发现具有与本申请公开的 SCM-41 分子筛相同 X-射线衍射晶体结构的材料。

发明内容

本申请的目的是提供一种新型硅锆分子筛 SCM-41 及其制备方法和应用，所述分子筛具有新颖的骨架结构和独特的 X 射线衍射图谱，可以用作吸附剂、催化剂或者其活性组分。

为了实现上述目的，一方面，本申请提供了一种硅锆分子筛，所述分子筛的 X-射线衍射谱图具有如下表所示的 X-射线衍射峰：

2θ (°)	晶面间距 (Å)
8.15 ±0.3	10.91 ±0.40

10.06 ±0.3	8.83 ±0.30
12.27 ±0.3	7.24 ±0.25
15.38 ±0.3	5.78 ±0.20
19.29 ±0.3	4.61 ±0.15
20.55 ±0.3	4.33 ±0.10
21.64 ±0.3	4.11 ±0.10

。优选地，所述硅锆分子筛具有如下表所示的 X-射线衍射峰：

2θ (°)	晶面间距 (Å)
8.15 ±0.3	10.91 ±0.40
10.06 ±0.3	8.83 ±0.30
12.27 ±0.3	7.24 ±0.25
13.05 ±0.3	6.68 ±0.25
15.38 ±0.3	5.78 ±0.20
19.29 ±0.3	4.61 ±0.15
20.55 ±0.3	4.33 ±0.10
21.64 ±0.3	4.11 ±0.10

。优选地，所述分子筛还包含选自硼、铝、镓、钛、锆、钪、锡、锌、铁、铬、铟，或者它们的组合的附加元素 X。

另一方面，提供了一种制备本申请的硅锆分子筛的方法，包括将硅源、锆源、氟源、有机模板剂 Q、水以及任选的附加元素 X 源混合，进行晶化反应，任选焙烧，得到所述硅锆分子筛的步骤，其中所述有机模板剂 Q 包含 1-[二[3-(二甲氨基)丙基]氨基]-2-丙醇或由其组成。

10 再一方面，提供了一种分子筛组合物，包含本申请的硅锆分子筛，以及活性组分和/或粘结剂。

又一方面，提供了本申请的分子筛或分子筛组合物作为吸附剂或催化剂的应用。

本申请的硅锆分子筛 SCM-41 具有全新的骨架结构，这种骨架结构是本领域之前从未获得过的。所述 SCM-41 分子筛具备规整的分子尺寸孔道结构，具有较强的酸性、离子交换性能和高的热稳定性，在吸附

分离和有机物化合物催化转化方面具有良好的应用前景。

本申请的制备 SCM-41 分子筛的方法,合成步骤简单、可操作性强,合成范围广,便于进行推广。

5 附图说明

图 1 为实施例 1 所得 SCM-41 分子筛的一种骨架拓扑结构自然拼接示意图 (a) 及其组成示意图 (b);

图 2 为实施例 1 所得 SCM-41 分子筛的另一种骨架拓扑结构自然拼接示意图 (a) 及其组成示意图 (b);

10 图 3 为实施例 1 所得 SCM-41 分子筛的一种骨架结构不同方向投影图;

图 4 为实施例 1 所得 SCM-41 分子筛的另一种骨架结构不同方向投影图;

15 图 5A 和 5B 分别为实施例 1 所得 SCM-41 分子筛和合成态分子筛的 X-射线衍射 (XRD) 谱图;

图 6 为实施例 1 所得 SCM-41 分子筛的扫描电子显微镜 (SEM) 图像;

图 7 为实施例 1 所得 SCM-41 分子筛的氮气吸附脱附等温线;

20 图 8A 和 8B 分布为实施例 2 所得 SCM-41 分子筛和合成态分子筛的 XRD 谱图;

图 9 为实施例 2 所得 SCM-41 分子筛的 SEM 图像;

图 10 为实施例 2 所得 SCM-41 分子筛的氮气吸附脱附等温线; 以及

图 11 为对比例 1 所得 BEC 分子筛的 XRD 谱图。

25

具体实施方式

以下对本申请的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本申请,并不用于限制本申请。

30 在本文中所披露的任何具体数值 (包括数值范围的端点) 都不限于该数值的精确值,而应当理解为还涵盖了接近该精确值的值,例如在该精确值 $\pm 5\%$ 范围内的所有可能的数值。并且,对于所披露的数值范围而

言,在该范围的端点值之间、端点值与范围内的具体点值之间,以及各具体点值之间可以任意组合而得到一个或多个新的数值范围,这些新的数值范围也应被视为在本文中具体公开。

除非另有说明,本文所用的术语具有与本领域技术人员通常所理解的相同的含义,如果术语在本文中有定义,且其定义与本领域的通常理解不同,则以本文的定义为准。

在本说明书的上下文中,所谓“比表面积”,是指单位质量样品所具有的总面积,包括内表面积和外表面积。非孔性样品只具有外表面积,如硅酸盐水泥、一些粘土矿物粉粒等;有孔和多孔样品具有外表面积和10 内表面积,如石棉纤维、硅藻土和分子筛等。有孔和多孔样品中孔径小于 2nm 的孔的表面积是内表面积,扣除内表面积后的表面积称为外表面积,单位质量样品具有的外表面积即外比表面积。

在本说明书的上下文中,所谓“SiO₂/GeO₂摩尔比”是指分子筛中以SiO₂计的硅和以GeO₂计的锗之间的摩尔比例。

15 在本说明书的上下文中,所谓“以氧化物计”,是指以相应元素的能够稳定存在的最高价态的氧化物形式来计算。例如,表述“以氧化物计”,对于硅是指以SiO₂计,对于锗是指以GeO₂计,对于铝是指以Al₂O₃计;对于钛是指以TiO₂计,对于硼是指以B₂O₃计,对于锆是指以ZrO₂计,对于锡是指以SnO₂计,对于铁是指以Fe₂O₃计。

20 在本说明书的上下文中,所谓“合成态”、“合成态形式”或者“合成态分子筛”,是指所述分子筛在合成步骤结束之后、后处理步骤(如焙烧步骤)开始之前的状态。作为所述合成态,具体举例而言,可以是合成步骤结束之后直接呈现的状态。鉴于此,处于所述合成态时,所述分子筛可能含有水和/或有机物(特别是有机模板剂)。

25 在本说明书的上下文中,所谓“焙烧后”、“焙烧后形式”或者“焙烧后分子筛”,是指所述分子筛在焙烧之后的状态。作为所述焙烧后状态,具体举例而言,可以是将合成态分子筛通过焙烧而进一步脱除其孔道中可能存在的有机物(特别是有机模板剂)和水等之后而呈现的状态。

在本说明书的上下文中,在分子筛的 XRD 数据中,符号 vw、w、30 m、s 和 vs 等代表基于衍射峰强度(以峰高计)计算得到的相应 2θ 角处的衍射峰相对于最强衍射峰(即强度最大的衍射峰)的相对强度 I/I₀,其中 I 表示相应衍射峰的峰强度而 I₀ 表示最强衍射峰的峰强度, vw 代

表非常弱，w 代表弱，m 代表中等，s 代表强，vs 代表非常强，这种表示方式是本领域技术人员所熟知的。一般而言，vw 代表小于 5，w 代表 5-20（不包括 20）；m 代表 20-40（不包括 40）；s 代表 40-70（不包括 70）；vs 代表大于等于 70。

- 5 根据本申请，分子筛的 XRD 衍射谱图中各衍射峰的晶面间距可以基于衍射峰的 2θ 值通过布拉格公式： $\lambda=2d\sin\theta$ （其中 λ 为入射波的波长， $\lambda=1.54\text{\AA}$ ， d 为晶面间距， θ 是入射光与散射平面间的夹角）计算得到。

- 10 在本说明书的上下文中，所谓“孔容”或“孔体积”，是指单位质量分子筛所具有的孔的容积。所谓“总孔容”和“总孔体积”，是指单位质量分子筛所具有的全部孔的容积（一般仅计入孔道直径小于 50nm 的孔）。所谓“微孔孔容”和“微孔体积”，是指单位质量分子筛所具有的全部微孔（一般指的是孔道直径小于 2nm 的孔）的容积。

- 15 在本申请中，分子筛材料的孔结构参数，如：总孔容、微孔孔容和比表面积是通过物理吸附仪测得分子筛的氮气物理吸附脱附等温线，再经 BET（Brunauer-Emmett-Teller）法和 t-plot 法计算得到，总孔容取相对压力 $P/P_0=0.99$ 对应的孔体积。具体测试和计算方法均是本领域技术人员所熟知的。

- 20 在本申请中，分子筛中 Si、Ge 和元素 X 的含量通过电感耦合等离子体-原子发射光谱（ICP-AES）测定，而 F、有机模板剂和水的含量通过热重分析法测定。

- 25 本申请中，除了明确说明的内容之外，未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合，由此形成的技术方案或技术思想均视为本申请原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容，除非本领域技术人员认为该结合明显不合理。

在本文中提及的所有专利和非专利文献，包括但不限于教科书和期刊文章等，均通过引用方式全文并入本文。

- 30 如上所述，本申请的第一方面提供了一种硅锆分子筛，所述分子筛的 X-射线衍射谱图具有如下表所示的 X-射线衍射峰：

2θ (°)	晶面间距 (Å)
8.15 ± 0.3	10.91 ± 0.40
10.06 ± 0.3	8.83 ± 0.30
12.27 ± 0.3	7.24 ± 0.25
15.38 ± 0.3	5.78 ± 0.20
19.29 ± 0.3	4.61 ± 0.15
20.55 ± 0.3	4.33 ± 0.10
21.64 ± 0.3	4.11 ± 0.10

在某些优选实施方式中，所述硅锆分子筛具有如下表所示的 X-射线衍射峰：

2θ (°)	晶面间距 (Å)
8.15 ± 0.3	10.91 ± 0.40
10.06 ± 0.3	8.83 ± 0.30
12.27 ± 0.3	7.24 ± 0.25
13.05 ± 0.3	6.68 ± 0.25
15.38 ± 0.3	5.78 ± 0.20
19.29 ± 0.3	4.61 ± 0.15
20.55 ± 0.3	4.33 ± 0.10
21.64 ± 0.3	4.11 ± 0.10

。在此类优选实施方式中，所述硅锆分子筛为焙烧后的硅锆分子筛，
5 在本申请中也称为 SCM-41 分子筛。

在某些进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛的 X-射线衍射谱图还具有如下表所示的 X-射线衍射峰中的一个或多个：

2θ (°)	晶面间距 (Å)
8.78 ± 0.3	10.12 ± 0.35
11.53 ± 0.3	7.70 ± 0.30
14.19 ± 0.3	6.26 ± 0.20
16.35 ± 0.3	5.43 ± 0.20
17.34 ± 0.3	5.12 ± 0.15
23.22 ± 0.3	3.84 ± 0.08

在在某些进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛的 X-射线衍射谱图还具有如下表所示的 X-射线衍射峰中的一个或多个：

2θ (°)	晶面间距 (Å)
23.86 ± 0.3	3.73 ± 0.08
24.74 ± 0.3	3.60 ± 0.05
26.22 ± 0.3	3.40 ± 0.05
28.15 ± 0.3	3.17 ± 0.03
28.60 ± 0.3	3.12 ± 0.03
30.04 ± 0.3	2.98 ± 0.03

- 5 在在某些进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛的 X-射线衍射谱图显示出如下表所示的衍射峰相对强度特性：

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I_0) $\times 100$
8.15 ± 0.3	10.91 ± 0.40	vs
10.06 ± 0.3	8.83 ± 0.30	w-m
12.27 ± 0.3	7.24 ± 0.25	w-s
13.05 ± 0.3	6.68 ± 0.25	vw-w
15.38 ± 0.3	5.78 ± 0.20	vw-w
19.29 ± 0.3	4.61 ± 0.15	vw-w
20.55 ± 0.3	4.33 ± 0.10	vw-w
21.64 ± 0.3	4.11 ± 0.10	w-m

在在某些更进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛的 X-射线衍射谱图还显示出如下表中任意一行或多行所示的衍射峰相对强度

10 特性：

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I_0) $\times 100$
8.78 ± 0.3	10.12 ± 0.35	w-m
11.53 ± 0.3	7.70 ± 0.30	vw-w
14.19 ± 0.3	6.26 ± 0.20	vw-w
16.35 ± 0.3	5.43 ± 0.20	vw-w

17.34 ±0.3	5.12 ±0.15	VW-W
23.22 ±0.3	3.84 ±0.08	VW-W

在在某些更进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛的 X-射线衍射谱图还进一步显示出如下表中任意一行或多行所示的衍射峰相对强度特性：

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
23.86 ±0.3	3.73 ±0.08	VW-W
24.74 ±0.3	3.60 ±0.05	VW-W
26.22 ±0.3	3.40 ±0.05	VW-W
28.15 ±0.3	3.17 ±0.03	VW-W
28.60 ±0.3	3.12 ±0.03	VW-W
30.04 ±0.3	2.98 ±0.03	VW-W

5

在在某些进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛的骨架拓扑包含[4⁶]、[4⁴.6²]、[4².5⁴]、[4².5⁴.6²]、[4⁷.5⁶.6⁹.10⁴]自然拼接结构，如图 1a 所示。

10 在在某些更进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛的骨架拓扑最小重复单元可以由 2 个[4⁶]、2 个[4⁴.6²]、2 个[4².5⁴]、1 个[4².5⁴.6²]、2 个[4⁷.5⁶.6⁹.10⁴]自然拼接结构组成，如图 1b 所示。

在另一些进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛的骨架拓扑包含[4⁶]、[4⁴.6²]、[4².5⁴]、[4².6⁴]、[4¹⁴.5⁸.6¹⁶.10⁸]自然拼接结构，如图 2a 所示。

15 在在某些更具体的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛的骨架拓扑最小重复单元可以由 2 个[4⁶]、2 个[4⁴.6²]、2 个[4².5⁴]、1 个[4².6⁴]、2 个[4¹⁴.5⁸.6¹⁶.10⁸]自然拼接结构组成，如图 2b 所示。

在在某些进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛沿晶体[010]方向和[110]方向具有交叉的 10 元环开口直筒形孔道。

20 在在某些更进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛 10 元环开口直筒形孔道的平面投影是椭圆形。例如，所述椭圆形的长轴可以为 6.0-7.0 Å，优选 6.1-6.9 Å，更优选 6.2-6.8 Å；和/或所述椭圆形的短轴可以为 4.4-5.4 Å，优选 4.5-5.3 Å，更优选 4.6-5.2 Å。

在某些进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛属单斜晶系。

在某些更进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛的晶胞参数为 $a = 17.0\text{-}19.0 \text{ \AA}$ ，优选 $a = 17.2\text{-}18.8 \text{ \AA}$ ，更优选 $a = 17.4\text{-}18.6 \text{ \AA}$ 。

5 在某些更进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛的晶胞参数为 $b = 12.6\text{-}14.6 \text{ \AA}$ ，优选 $b = 12.8\text{-}14.4 \text{ \AA}$ ，更优选 $b = 13.0\text{-}14.2 \text{ \AA}$ 。

在某些更进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛的晶胞参数为 $c = 21.2\text{-}23.2 \text{ \AA}$ ，优选 $c = 21.4\text{-}23.0 \text{ \AA}$ ，更优选 $c = 21.6\text{-}22.8 \text{ \AA}$ 。

在某些更进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛的晶胞参数为 $\alpha = 90^\circ$ ， $\gamma = 90^\circ$ 。

在某些更进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛的晶胞参数为 $\beta = 96\text{-}106^\circ$ ，优选 $\beta = 97\text{-}105^\circ$ ，更优选 $\beta = 98\text{-}104^\circ$ 。

在某些进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛的晶粒为片状形式。

15 在某些进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛中以 SiO_2 计的硅和与以 GeO_2 计的锗的摩尔比，本文中也称为硅锗摩尔比或 $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ 摩尔比，为 $(0.25\text{-}25):1$ ，优选为 $(0.5\text{-}20):1$ ，更优选为 $(1\text{-}15):1$ ，进一步优选为 $(1.5\text{-}10):1$ 。作为具体实例，所述 $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ 摩尔比可以为 $0.25:1$ 、 $0.5:1$ 、 $1:1$ 、 $1.5:1$ 、 $2:1$ 、 $5:1$ 、 $10:1$ 、 $15:1$ 、 $20:1$ 、 $25:1$ 或它们之间的任意值。

在某些进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛具有如式“ $\text{SiO}_2 \cdot 1/n \text{ GeO}_2$ ”所示的示意性化学组成，其中 n 表示所述分子筛的硅锗摩尔比， $0.25 \leq n \leq 25$ ，优选 $0.5 \leq n \leq 20$ ，更优选 $1 \leq n \leq 15$ ，特别优选 $1.5 \leq n \leq 10$ 。作为具体实例， n 的取值可以为 0.25 、 0.5 、 1 、 1.5 、 2 、
25 5 、 10 、 15 、 20 、 25 或它们之间的任意值。本领域技术人员可以理解，分子筛中有时会（尤其是在刚合成之后）含有一定量的水分，但该水分的存在与否并不会实质上影响分子筛的 XRD 谱图，因此本申请中并未对该水分的含量进行限定。鉴于此，本申请给出的上述示意性化学组成代表的是该分子筛的无水化学组成。而且，显然的是，该示意性化学组成
30 成代表的是该 SCM-41 分子筛的骨架化学组成。

在某些进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛还可以包含附加元素 X，所述附加元素 X 选自硼、铝、镓、钛、锆、钪、锡、锌、

铁、铬、铟，或者它们的组合，优选选自铝和钛。优选地，所述附加元素的至少一部分以氧化物的形式存在。

在更进一步优选的实施方式中，以元素的摩尔含量计，所述分子筛中 Si 元素和 Ge 元素的总摩尔含量与所有附加元素 X 的总摩尔含量的比值 ≥ 5 ，优选 ≥ 10 ，更优选为 10-100。作为具体实例，以元素的摩尔含量计，所述分子筛中 Si 元素和 Ge 元素的总摩尔含量与所有附加元素 X 的总摩尔含量的比值可以为 5、10、20、40、60、80、100、150、200 或它们之间的任意值。

在某些更进一步优选的实施方式中，在所述 SCM-41 分子筛中，骨架上的硅和锗部分被所述附加元素 X 替代，替代率不超过 20%。在此，所述“替代率”无量纲，按照下式使用摩尔数计算：

$$\text{替代率} = X / (Si + Ge) \times 100\%.$$

特别优选地，所述替代硅和锗的附加元素 X 选自由硼、铝、锡、锆、钛，或者它们的组合，更优选选自铝和钛。

在某些进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛的比表面积（BET 法）为 250-1000 m²/g，优选 300-800 m²/g。

在某些进一步优选的实施方式中，所述 SCM-41 分子筛的微孔孔容（t-plot 法）为 0.1-0.4 cm³/g，优选 0.12-0.35 cm³/g。

在另一些优选的实施方式中，所述硅锗分子筛可以为合成态硅锗分子筛，具有式“kF·mQ·SiO₂·1/nGeO₂·pH₂O”或式“kF·mQ·SiO₂·1/nGeO₂·qXO_{y/2}·pH₂O”所示的示意性化学组成，Q 为有机模板剂，X 代表选自硼、铝、镓、钛、锆、铪、锡、锌、铁、铬、铟，或者它们的组合的元素，优选选自铝和钛，y 为元素 X 的化合价，并且在 1-7 的范围内，其中，

0.25 $\leq$ n $\leq$ 25，优选 0.5 $\leq$ n $\leq$ 20，更优选 1 $\leq$ n $\leq$ 15，特别优选 1.5 $\leq$ n $\leq$ 10；

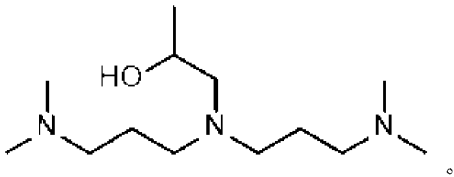
0.05 $\leq$ k $\leq$ 1.0，优选 0.05 $\leq$ k $\leq$ 0.5，更优选 0.1 $\leq$ k $\leq$ 0.5，特别优选 0.1 $\leq$ k $\leq$ 0.4；

0.01 $\leq$ m $\leq$ 1.0，优选 0.02 $\leq$ m $\leq$ 0.5，更优选 0.05 $\leq$ m $\leq$ 0.5，特别优选 0.05 $\leq$ m $\leq$ 0.3；

0.005 $\leq$ p $\leq$ 0.5，优选 0.01 $\leq$ p $\leq$ 0.4，更优选 0.01 $\leq$ p $\leq$ 0.3，特别优选 0.02 $\leq$ p $\leq$ 0.2；

$0 \leq q \leq (1+1/n)/5$, 优选 $0 \leq q \leq (1+1/n)/10$, 更优选 $(1+1/n)/100 \leq q \leq (1+1/n)/10$ 。

根据本申请, 所述有机模板剂 Q 包含 1-[二[3-(二甲氨基)丙基]氨基]-2-丙醇或由其组成。所述 1-[二[3-(二甲氨基)丙基]氨基]-2-丙醇的物质, 或称 1-[双(3-二甲基氨基丙基)氨基]-2-丙醇, 或称 1-[Bis[3-(dimethylamino)propyl]amino]-2-propanol, 的结构式如下所示:



在某些进一步优选的实施方式中, 所述合成态硅锆分子筛的 X-射线衍射谱图还具有如下表所示的 X-射线衍射峰中的一个或多个:

2θ (°)	晶面间距 (Å)
8.78 ± 0.3	10.12 ± 0.35
11.53 ± 0.3	7.70 ± 0.30
16.35 ± 0.3	5.43 ± 0.20
17.34 ± 0.3	5.12 ± 0.15
23.22 ± 0.3	3.84 ± 0.08

10 。

在某些更进一步优选的实施方式中, 所述合成态硅锆分子筛的 X-射线衍射谱图还进一步具有如下表所示的 X-射线衍射峰中的一个或多个:

2θ (°)	晶面间距 (Å)
23.86 ± 0.3	3.73 ± 0.08
24.74 ± 0.3	3.60 ± 0.05
26.22 ± 0.3	3.40 ± 0.05
28.15 ± 0.3	3.17 ± 0.03
28.60 ± 0.3	3.12 ± 0.03
30.04 ± 0.3	2.98 ± 0.03

15 在某些进一步优选的实施方式中, 所述合成态硅锆分子筛的 X-射线衍射谱图显示出如下表所示的衍射峰相对强度特性:

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
8.15 ±0.3	10.91 ±0.40	vs
10.06 ±0.3	8.83 ±0.30	w-m
12.27 ±0.3	7.24 ±0.25	m-s
15.38 ±0.3	5.78 ±0.20	vw-w
19.29 ±0.3	4.61 ±0.15	w-m
20.55 ±0.3	4.33 ±0.10	vw-w
21.64 ±0.3	4.11 ±0.10	w-s

在在某些更进一步优选的实施方式中，所述合成态硅锆分子筛的 X-射线衍射谱图还显示出如下表中任意一行或多行所示的衍射峰相对强度特性：

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
8.78 ±0.3	10.12 ±0.35	vw-w
11.53 ±0.3	7.70 ±0.30	vw-w
16.35 ±0.3	5.43 ±0.20	vw-w
17.34 ±0.3	5.12 ±0.15	vw-w
23.22 ±0.3	3.84 ±0.08	vw-w

5 在在某些特别优选的实施方式中，所述合成态硅锆分子筛的 X-射线衍射谱图还进一步显示出如下表中任意一行或多行所示的衍射峰相对强度特性：

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
23.86 ±0.3	3.73 ±0.08	vw-w
24.74 ±0.3	3.60 ±0.05	vw-w
26.22 ±0.3	3.40 ±0.05	vw-w
28.15 ±0.3	3.17 ±0.03	vw-w
28.60 ±0.3	3.12 ±0.03	vw-w
30.04 ±0.3	2.98 ±0.03	vw-w

本领域技术人员可以理解，合成态分子筛在组成中一般还可能含有
10 有机物（特别是有机模板剂）和水等，比如填充在其孔道中的那些。因

此，本申请的 SCM-41 分子筛在合成态时可能具有如式
“ $kF \cdot mQ \cdot SiO_2 \cdot 1/nGeO_2 \cdot pH_2O$ ” 或式 “ $kF \cdot mQ \cdot SiO_2 \cdot 1/nGeO_2 \cdot q$
 $XO_{y/2} \cdot pH_2O$ ”所示的示意性化学组成。显然，通过焙烧具有所述示意性
化学组成的合成态分子筛，脱除其孔道中存在的任何有机模板剂和至
少部分水（如果存在的话）等，就可以获得 SCM-41 分子筛。

根据本申请，所述焙烧可以按照本领域常规已知的任何方式进行，
比如焙烧温度一般为从 300°C 至 750°C，优选从 400°C 至 600°C，而焙
烧时间一般为从 1 小时至 10 小时，优选从 3 小时至 6 小时。另外，所
述焙烧一般在含氧气氛下进行，比如空气或者氧气气氛下。

10 第二方面，提供了一种制备本申请的硅锆分子筛的方法，包括将硅
源、锆源、氟源、有机模板剂 Q、水以及任选的附加元素 X 源混合，
进行晶化反应，任选地焙烧，得到所述硅锆分子筛的步骤，其中所述有
机模板剂 Q 包含 1-[二[3-(二甲氨基)丙基]氨基]-2-丙醇或由其组成。

本领域技术人员可以理解，在本申请的方法中，在晶化反应之后不
15 进行焙烧则得到的是本申请第一方面中所述的合成态硅锆分子筛，而
在晶化反应之后进行焙烧则得到的是本申请第一方面中所述的 SCM-
41 分子筛。

在本申请中，对所述硅源并没有严格的限制，常规用于分子筛制备
的各种硅源均可采用。在优选的实施方式中，所述硅源选自水玻璃、硅
20 溶胶、固体硅胶、气相白炭黑、无定形二氧化硅、硅藻土、沸石分子筛、
正硅酸四乙酯，或者它们的组合，更优选选自硅溶胶、气相白炭黑、正
硅酸四乙酯，或者它们的组合。这些硅源可以单独使用一种，或者以需
要的比例组合使用多种。

在本申请中，对所述锆源并没有严格的限制，常规用于硅锆分子筛
25 制备的各种锆源均可采用。在优选的实施方式中，所述锆源选自氧化锆、
硝酸锆、四烷氧基锆，或者它们的组合。

在本申请中，对所述氟源并没有严格的限制，常规采用的各种可溶
性氟化物或其水溶液均可使用。在优选的实施方式中，所述氟源选自氢
氟酸、氟化铵、氟化钠、氟化钾，或者它们的组合，优选选自氢氟酸和
30 氟化铵。

根据本申请，当需要所述硅锆分子筛中包含附加元素 X，例如用该
附加元素 X 替代分子筛骨架中的部分硅和锆时，在分子筛制备原料中

还包括附加元素 X 源。在优选的实施方式中，所述附加元素 X 源选自硼源、铝源、镓源、钛源、锆源、铪源、锡源、锌源、铁源、铬源、铟源，或者它们的组合；优选选自氧化硼源、氧化铝源、氧化镓源、氧化钛源、氧化锆源、氧化铪源、氧化锡源、氧化锌源、氧化铁源、氧化铬源、氧化铟源，或者它们的组合。例如，作为所述氧化铝源，包括但不限于氢氧化铝、铝酸钠、铝盐、高岭土和蒙脱土，或者它们的组合；作为所述氧化硼源，包括但不限于氧化硼、硼砂、偏硼酸钠和硼酸，或者它们的组合；作为所述氧化锡源，包括但不限于四氯化锡、氯化亚锡、烷基锡、烷氧基锡和有机锡酸酯，或者它们的组合。作为所述氧化锆源，
10 包括但不限于锆盐（如硝酸锆、硫酸锆）、烷基锆、烷氧基锆和有机锆酸酯，或者它们的组合。作为所述氧化钛源，包括但不限于四烷基钛酸酯（如钛酸四甲酯、钛酸四乙酯、钛酸四丙酯、钛酸四正丁酯）、四氯化钛、六氟钛酸、硫酸钛以及它们的水解产物中的一种或多种。作为所述氧化镓源，包括但不限于硝酸镓、氧化镓、卤化镓（如氯化镓、溴化镓）、
15 硫酸镓、异丙醇镓、醋酸镓、乙氧基镓，或者它们的组合；作为所述氧化铪源，包括但不限于氧化铪、卤化铪（如氯化铪、溴化铪）、硫酸铪、叔丁醇铪、氧氯化铪、乙氧基铪，或者它们的组合；作为所述氧化锌源，包括但不限于氧化锌、卤化锌（如氯化锌）、乙酸锌、碱式碳酸锌、硫酸锌、硝酸锌、乳酸锌、葡萄糖酸锌组成的组，或者它们的
20 组合；作为所述氧化铁源，包括但不限于硫酸铁、硝酸铁、卤化铁（如三氯化铁）、二茂铁、柠檬酸铁，或者它们的组合；作为所述氧化铬源，包括但不限于三氧化二铬、氯化铬、硝酸铬、乙酸铬、硫酸铬钾，或者它们的组合；作为所述氧化铟源，包括但不限于：氧化铟、硫酸铟、卤化铟（如三氯化铟）、醋酸铟，或者它们的组合。

25 在优选的实施方式中，所述有机模板剂 Q、所述硅源（以 SiO_2 计）、所述锆源（以 GeO_2 计）、所述氟源（以 F 计）与水的用量的摩尔比为 $(0.15-4) : (0.2-0.97) : (0.03-0.8) : (0.2-4) : (0.5-30)$ ，优选为 $(0.15-4) : (0.2-0.9615) : (0.0385-0.8) : (0.2-4) : (0.5-30)$ ，更优选为 $(0.25-3.5) : (0.3-0.96) : (0.04-0.7) : (0.35-3.5) : (1-25)$ ，进一步优选为 $(0.3-2.5) : (0.5-0.94) : (0.06-0.5) : (0.4-2.5) : (2-20)$ ，更进一步优选为 $(0.35-1.5) : (0.6-0.91) : (0.09-0.4) : (0.45-2) : (3-15)$ ，其中所述硅源和所述锆源的摩尔总量为 1 份。

在优选的实施方式中，所述附加元素 X 源（以元素 X 计）的摩尔

总量与所述硅源（以 SiO_2 计）和锗源（以 GeO_2 计）的摩尔总量的比值为(0-0.2):1, 优选为(0-0.1):1, 更优选为(0.01-0.01):1。

在优选的实施方式中, 所述晶化反应在 100-200°C 下进行 24-360 小时, 优选在 110-190°C 下进行 48-300 小时, 更优选在 120-180°C 下进行 72-240 小时。根据本申请, 所述晶化反应可以按照本领域常规已知的任何方式进行, 比如可以举出使所述硅源、所述锗源、所述氟源、所述有机模板剂 Q、水以及任选的附加元素 X 源按照预定的比例混合, 并使所获得的混合物在晶化条件下进行水热晶化。任选地, 根据需要可以在搅拌下进行晶化。

10 根据本申请, 在所述分子筛的制备方法中, 在晶化反应完成之后, 可以通过常规已知的任何分离方式从所获得的反应混合物中分离出所得分子筛, 由此获得合成态硅锗分子筛。作为所述分离方式, 比如可以举出对所述获得的反应混合物进行过滤、洗涤和干燥的方法。根据本申请, 所述过滤、洗涤和干燥可以按照本领域常规已知的任何方式进行。

15 具体举例而言, 作为所述过滤, 比如可以简单地抽滤所述获得的反应混合物。作为所述洗涤, 比如可以举出使用去离子水进行洗涤。作为所述干燥温度, 比如可以为 40 至 250°C, 优选 60 至 150°C, 作为所述干燥的时间, 比如可以为 8 至 30 小时, 优选 10 至 20 小时。该干燥可以在常压下进行, 也可以在减压下进行。

20 根据本申请, 在所述分子筛的制备方法中, 根据需要, 可以对晶化反应得到的分子筛, 例如所述合成态硅锗分子筛, 进行焙烧, 以脱除其中存在的有机模板剂和至少部分水(如果存在的话)等, 由此获得焙烧后的分子筛, 即本申请的硅锗分子筛 SCM-41。所述焙烧可以按照本领域常规已知的任何方式进行, 比如焙烧温度一般为 300 至 800°C, 优选

25 400 至 650°C, 而焙烧时间一般为 1 至 10 小时, 优选 3 至 6 小时。在优选的实施方式中, 所述焙烧在 300-750°C 下进行 1-10 小时, 更优选在 400-600°C 下进行 3-6 小时。另外, 所述焙烧一般在含氧气氛下进行, 比如空气或者氧气气氛下。

根据本申请, 所述硅锗分子筛 SCM-41 或合成态硅锗分子筛可以呈

30 现为任何的物理形式, 比如粉末状、颗粒状或者模制品状(比如条状、三叶草状等)。可以按照本领域常规已知的任何方式获得这些物理形式, 并没有特别的限定。

第三方面，本申请提供了一种分子筛组合物，包含本申请第一方面的硅锆分子筛，如合成态硅锆分子筛和/或 SCM-41 分子筛，以及活性材料和/或粘结剂。

根据本申请，所述 SCM-41 分子筛或合成态硅锆分子筛可以与其他材料复合使用，由此获得分子筛组合物。作为这些其他材料，比如可以举出活性材料和非活性材料。作为所述活性材料，比如可以举出合成沸石和天然沸石等，作为所述非活性材料（一般称为粘结剂），比如可以举出粘土、白土、硅胶和氧化铝等。这些其他材料可以单独使用一种，或者以任意的比例组合使用多种。作为所述其他材料的用量，可以直接参照本领域的常规用量，并没有特别的限制。

第四方面，提供了本申请第一方面所述的硅锆分子筛，如合成态硅锆分子筛和/或 SCM-41 分子筛，或者第三方面所述的分子筛组合物作为吸附剂或催化剂的应用。

根据本申请，所述 SCM-41 分子筛、合成态硅锆分子筛或分子筛组合物可用作吸附剂，例如用来在气相或液相中从多种组分的混合物中分离出至少一种组分，使得该至少一种组分部分或基本全部从所述混合物中分离出来。具体分离方法可以是让混合物与所述分子筛或分子筛组合物相接触，有选择地吸附这一组分。作为吸附剂，比如可以举出选择性地吸附环己烷中的水。

根据本申请，所述 SCM-41 分子筛、合成态硅锆分子筛或分子筛组合物还可直接或者经过本领域常规针对分子筛进行的必要处理或转化（比如离子交换等）之后用作催化剂（或作为其催化活性组分）。在某些具体实施方式中，比如可以使反应物（比如烃类）在所述催化剂的存在下进行预定反应，并由此获得目标产物。作为催化剂，比如可以举出使苯与乙烯反应生成乙苯。

实施例

下面通过实施例进一步详细地说明本申请的技术方案，但本申请的保护范围并不限于这些实施例。

在以下实施例和对比例中，分子筛的比表面积、孔容和微孔孔容是通过氮气物理吸附确定的，比表面积的计算采用 BET 法，取点范围为相对压力 $p/p_0 = 0.01-0.1$ ；采用相对压力 $p/p_0 = 0.99$ 处对应的吸附量计

算总孔容；采用 t-plot 法计算微孔孔容。氮气物理吸脱附实验条件为：使用 MicrotracBEL 公司 Belsorp Max-II 型物理吸附仪进行测试，测量温度 77K，测量前将分子筛在 350 °C 真空预处理 6 小时，以氮气为吸附质。

5 在以下实施例和对比例中，分子筛产品的 X-射线衍射谱图 (XRD) 测量方法是：采用 Panalytical X PERPRO 型 X-射线粉末衍射仪，分析样品的物相，使用 CuK α 射线源，K α 1 波长 $\lambda=1.5405980$ 埃 (Å)，镍滤光片，2 θ 扫描范围 2-50°，操作电压 40KV，电流 40mA，扫描速率 10°/min。

10 在以下实施例和对比例中，扫描电子显微镜 (SEM) 图的测试采用日本日立公司 Hitachi S-4800II 型场发射扫描电镜，测试电压为 3KV，测试电流为 10 mA。

在以下实施例和对比例中，分子筛的骨架拓扑自然拼接结构利用 TOPOS 软件得到，结构模型利用 3dt 软件绘制；分子筛的晶胞参数利用粉末 XRD 谱图指标化和模拟软件获得；分子筛的晶体结构通过三维电
15 子衍射数据解析和精修确定，所述三维电子衍射由 JEOL JEM2100 型透射电子显微镜内置的 Instamatic 软件自动收集。结构解析和精修分别是通 SHELXT 和 SHELXL 软件进行。

在以下实施例和对比例中，分子筛中 Si、Ge 和元素 X 的含量通过
20 电感耦合等离子体-原子发射光谱 (ICP-AES) 测定，F、有机模板剂 Q 和水的含量通过热重分析法测定。

以下实施例和对比例中，如无明确说明，所用试剂和原料均为市售产品，纯度为分析纯。

以下实施例和对比例中未注明具体条件的操作步骤和方法，按照常
25 规方式和条件进行，或按照相关设备的商品说明书进行。

实施例 1

将 4.91 g 1-[二[3-(二甲氨基)丙基]氨基]-2-丙醇与 1.57 g 水混合均匀，加入 1.2 g 氧化锆，在搅拌下缓慢加入 4.29 g Ludox 硅溶胶 (SiO₂
30 40 wt%)，继续在常温下搅拌 4 h，最后加入 1.5 g 氢氟酸 (40 wt%)，继续搅拌 1 小时后将上述混合物装入带有聚四氟乙烯内衬的晶化釜中，置于 155°C 烘箱中晶化 168 小时。反应后固体经过滤、用蒸馏水洗涤、

100℃干燥后得到合成态分子筛（示意性化学组成为 0.09 F•0.09 Q•SiO₂•0.4 GeO₂•0.14 H₂O）原粉固体，将该原粉固体置于马弗炉中在 550℃温度下焙烧 5 小时得到最终产品 SCM-41 分子筛。

最终产品 SCM-41 分子筛的一种骨架拓扑包含[4⁶]₂、[4⁴.6²]₂、[4².5⁴]₂、
5 [4².5⁴.6²]₂、[4⁷.5⁶.6⁹.10⁴]₂的自然拼接结构，参见图 1a；SCM-41 分子筛的骨架拓扑最小重复单元由 2 个[4⁶]₂、2 个[4⁴.6²]₂、2 个[4².5⁴]₂、1 个[4².5⁴.6²]₂、2 个[4⁷.5⁶.6⁹.10⁴]₂自然拼接结构组成，拼接方式参见图 1b。该 SCM-41 分子筛的另一种骨架拓扑包含[4⁶]₂、[4⁴.6²]₂、[4².5⁴]₂、[4².6⁴]₂、[4¹⁴.5⁸.6¹⁶.10⁸]₂自然拼接结构，参见图 2a；SCM-41 分子筛的骨架拓扑最小重复单元由
10 2 个[4⁶]₂、2 个[4⁴.6²]₂、2 个[4².5⁴]₂、1 个[4².6⁴]₂、2 个[4¹⁴.5⁸.6¹⁶.10⁸]₂自然拼接结构组成，拼接方式参见图 2b。

该 SCM-41 分子筛沿晶体[010]方向和[110]方向具有交叉的 10 元环开口直筒形孔道，参见图 3、图 4。该 SCM-41 分子筛 10 元环开口孔道平面投影是椭圆形，椭圆形孔的长轴为 6.0-7.0 Å；短轴为 4.4-5.4 Å。

15 该 SCM-41 分子筛的 XRD 谱图如图 5A 所示，谱图数据如表 1A 所示；实施例 1 所得合成态分子筛的 XRD 谱图如图 5B 所示，谱图数据如表 1B 所示。合成态分子筛原粉样品三维电子衍射数据参数、解析以及精修结果如表 2-4 所示。

该 SCM-41 分子筛的 SEM 图如图 6 所示，由图 6 可知 SCM-41 分
20 子筛为片状晶体；氮气吸附-脱附等温线如图 7 所示，由图 7 可知 SCM-41 分子筛具有 I 型等温线，比表面积为 507 m²/g，微孔孔容为 0.19 cm³/g。合成该分子筛的原料配比见表 8。

表 1 A 实施例 1 所得 SCM-41 分子筛的 XRD 谱图

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (%) (I/I ₀)×100
8.06	10.96	100
8.76	10.08	13.2
9.97	8.87	23.1
11.44	7.73	1.5
12.17	7.27	19.9
12.96	6.82	4.4
14.14	6.26	2.6
15.31	5.78	1.6

16.28	5.44	0.6
17.22	5.15	2.2
19.23	4.61	5.7
20.52	4.32	5.5
21.57	4.12	19.1
23.15	3.89	0.8
23.73	3.75	4.9
24.61	3.61	4.7
26.15	3.41	9.5
28.09	3.17	6.7
28.48	3.13	8.3
29.95	2.98	2.2

表 1B 实施例 1 所得合成态分子筛的 XRD 谱图

2 θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (%) (I/I ₀)×100
8.24	10.72	100
8.91	9.92	9
10.13	8.73	26.6
11.63	7.60	2.9
12.35	7.16	41.8
15.44	5.73	4.5
16.39	5.40	3.7
17.51	5.06	1.7
19.40	4.57	15.3
20.66	4.30	7.1
21.79	4.08	32.6
23.36	3.80	2.3
23.87	3.73	4.1
24.85	3.58	9.2
26.22	3.40	16.5
28.24	3.16	11.1

28.69	3.11	13.6
30.05	2.97	4.1

表 2 实施例 1 所得合成态分子筛的分析结果

Space group (空间群)	C2/m			
Unit cell parameters (晶胞参数)	a= 18.0150 Å, b= 13.5950 Å, c= 22.1850 Å, β= 100.96°			
Atomic coordinates (原子坐标, T 表示骨架原子)				
Atom (原子)	x	y	z	Occupancy (占位率)
T1	0.8825	0.6136	0.5467	1.0
T2	0.7387	0.6113	0.4430	1.0
T3	0.7776	0.6952	0.6344	1.0
T4	0.8050	0.6139	0.7699	1.0
T5	0.6367	0.6143	0.5465	1.0
T6	1.0000	0.7503	0.5000	1.0
T7	0.7061	0.6142	0.8729	1.0
T8	0.4484	0.8870	0.8704	1.0
T9	0.6519	0.8865	1.0247	1.0
T10	0.5839	0.7460	0.9182	1.0
T11	0.4703	0.6172	0.9784	0.5
O1	0.5420	0.6707	0.9573	1.0
O2	0.7368	0.6402	0.8068	1.0
O3	0.9583	0.6827	0.5452	1.0
O4	0.7333	0.5000	0.4102	1.0
O5	0.5615	0.6811	0.5455	1.0
O6	0.7946	0.6834	0.7068	1.0
O7	0.8449	0.6425	0.6071	1.0
O8	0.7751	0.8107	0.6187	1.0
O9	0.6980	0.6434	0.6070	1.0
O10	0.9129	0.5000	0.5533	1.0
O11	0.6698	0.6383	0.4824	1.0

O12	0.6111	0.5000	0.5524	1.0
O13	0.7997	0.5000	0.7422	1.0
O14	0.8229	0.6380	0.4820	1.0
O15	0.4848	1.0000	0.8644	1.0
O16	0.6304	0.6849	0.8728	1.0
O17	0.5208	0.8089	0.8716	1.0
O18	0.6703	0.5000	0.8700	1.0
O19	0.8915	0.6423	0.8058	1.0
O20	0.7342	0.8609	1.0636	1.0
O21	0.6408	0.8157	0.9631	1.0
O22	0.5825	0.8613	1.0652	1.0
O23	0.6415	1.0000	0.9993	1.0
O24	0.3949	0.6370	0.9260	0.5
O25	0.5176	0.5000	1.0133	0.5

表 3 实施例 1 所得合成态分子筛的分析结果

Space group （空间群）	C2/m			
Unit cell parameters （晶胞参数）	$a=18.0150\text{ \AA}$, $b=13.5950\text{ \AA}$, $c=22.1850\text{ \AA}$, $\beta=100.96^\circ$			
Atomic coordinates （原子坐标，T表示骨架原子）				
Atom （原子）	x	y	z	Occupancy （占位率）
T1	0.8825	0.6136	0.5467	1.00
T2	0.7387	0.6113	0.4430	1.00
T3	0.7776	0.6952	0.6344	1.00
T4	0.8050	0.6139	0.7699	1.00
T5	0.6367	0.6143	0.5465	1.00
T6	1.0000	0.7503	0.5000	1.00
T7	0.7061	0.6142	0.8729	1.00
T8	0.4484	0.8870	0.8704	1.00
T9	0.6519	0.8865	1.0247	1.00
T10	0.5839	0.7460	0.9182	1.00

O1	0.5420	0.6707	0.9573	1.00
O2	0.7368	0.6402	0.8068	1.00
O3	0.9583	0.6827	0.5452	1.00
O4	0.7333	0.5000	0.4102	1.00
O5	0.5615	0.6811	0.5455	1.00
O6	0.7946	0.6834	0.7068	1.00
O7	0.8449	0.6425	0.6071	1.00
O8	0.7751	0.8107	0.6187	1.00
O9	0.6980	0.6434	0.6070	1.00
O10	0.9129	0.5000	0.5533	1.00
O11	0.6698	0.6383	0.4824	1.00
O12	0.6111	0.5000	0.5524	1.00
O13	0.7997	0.5000	0.7422	1.00
O14	0.8229	0.6380	0.4820	1.00
O15	0.4848	1.0000	0.8644	1.00
O16	0.6304	0.6849	0.8728	1.00
O17	0.5208	0.8089	0.8716	1.00
O18	0.6703	0.5000	0.8700	1.00
O19	0.8915	0.6423	0.8058	1.00
O20	0.7342	0.8609	1.0636	1.00
O21	0.6408	0.8157	0.9631	1.00
O22	0.5825	0.8613	1.0652	1.00
O23	0.6415	1.0000	0.9993	1.00

表 4 实施例 1 所得合成态分子筛的分析结果

晶体数据 Crystal data	
化学式 Formula	[F ⁻ _{8.0}][Si _{55.10} Ge _{24.9} O _{162.0}]
晶系 Crystal System	单斜晶系 Monoclinic
空间群 Space group	C2/m (No. 12)
a, b, c (Å)*	18.0150, 13.5950, 22.1850
α, β, γ (°)	90, 100.96, 90

$V(\text{\AA}^3)$	5334.1
$\rho(\text{g/cm}^3)$	1.903
数据细节 Data details	
温度 Temperature (K)	293
射线源 Radiation ($\text{\AA}$)	电子 electrons, 0.0251
分辨率 Resolution ($\text{\AA}$)	0.80
完整度 Completeness (%)	98.4
信噪比 I/σ	4.73
强度关联系数 $CC_{1/2}$	97.6
晶体数目 Number of Crystals	6
总衍射点数 Total, 独立衍射点数 Unique reflection, R_{int}	49382, 5615, 0.2704
Observed Data [$I > 2.0\sigma(I)$]	4091
精修 Refinement	
$N_{\text{reflections}}, N_{\text{parameters}}, N_{\text{restraints}}$	5616, 320, 37
$R1, wR2 [F^2 > 2.0\sigma(F^2)]$	0.2363, 0.5412
$R1, wR2$ (all data)	0.2627, 0.5543
$N_{\text{restraints}} = 1 \text{ DFIX} + 3 \text{ DANG} + 15 \text{ RIGU} + 18 \text{ ISOR}$	

实施例 2

将 4.91 g 1-[二[3-(二甲氨基)丙基]氨基]-2-丙醇与 0.24 g 水混合均匀，加入 0.7 g 氧化锆，在搅拌下缓慢加入 5 g Ludox 硅溶胶（SiO₂ 40 wt%），继续在常温下搅拌 4 h，最后加入 3 g 氢氟酸（40 wt%），继续搅拌 1 小时后将上述混合物装入带有聚四氟乙烯内衬的晶化釜中，置于 155℃烘箱中晶化 192 小时。反应后固体经过滤、洗涤和干燥得到合成态分子筛，再经焙烧后得到最终分子筛产品。

所得分子筛产品的 XRD 谱图如图 8A 所示，由图 8A 可知该产品为 SCM-41 分子筛，谱图数据如表 5A 所示；所得合成态分子筛的 XRD 谱图如图 8B 所示，谱图数据如表 5B 所示。

所得 SCM-41 分子筛的 SEM 照片如图 9 所示，由图 9 可知该 SCM-41 分子筛为片状晶体；氮气吸附-脱附等温线如图 10 所示，由图 10 可

知该 SCM-41 分子筛具有 I 型等温线，比表面积为 414 m²/g，微孔孔容为 0.15 cm³/g。合成该分子筛的原料配比见表 8。

表 5A 实施例 2 所得 SCM-41 分子筛的 XRD 谱图

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (%) (I/I0)×100
8.07	10.95	100
8.70	10.15	7.9
9.99	8.84	16.7
11.43	7.74	1.4
12.17	7.27	20.7
12.96	6.82	3
14.06	6.30	3.3
15.36	5.77	1
16.37	5.41	0.5
17.29	5.13	1.5
19.26	4.60	4.3
20.47	4.34	2.9
21.57	4.12	15
23.19	3.81	1.4
23.74	3.75	3.2
24.64	3.61	5.6
26.18	3.40	7.6
28.06	3.18	5.5
28.49	3.13	6.8
29.91	2.98	1.9

5 表 5B 实施例 2 所得合成态分子筛的 XRD 谱图

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (%) (I/I0)×100
8.09	10.92	100
8.66	10.20	3.3
9.97	8.87	9.9
11.51	7.68	1.5

12.20	7.25	40
15.29	5.79	2
16.20	5.47	1.6
17.35	5.11	1.2
19.20	4.62	7.8
20.50	4.33	4.3
21.60	4.11	16.3
23.22	3.84	5.1
23.86	3.73	1.4
24.64	3.61	7.3
26.14	3.41	6.2
28.05	3.18	5.6
28.49	3.13	6
29.90	2.99	1.5

实施例 3

将 4.91 g 1-[二[3-(二甲氨基)丙基]氨基]-2-丙醇与 2.65 g 水混合均匀，加入 1.4 g 氧化锆，在搅拌下缓慢加入 4 g Ludox 硅溶胶（SiO₂ 40 wt%），继续在常温下搅拌 4 h，最后加入 4 g 氟化铵溶液（37 wt%），继续搅拌 1 小时后将上述混合物装入带有聚四氟乙烯内衬的晶化釜中，置于 150℃烘箱中晶化 144 小时。反应后固体经过滤、洗涤、干燥、焙烧后得到最终 SCM-41 分子筛产品，比表面积为 445 m²/g，微孔孔容为 0.16 cm³/g，XRD 谱图与图 5 相似。合成该分子筛的原料配比见表 8。

10

实施例 4

将 7.36 g 1-[二[3-(二甲氨基)丙基]氨基]-2-丙醇与 4.3 g 水混合均匀，加入 0.84 g 氧化锆，在搅拌下缓慢加入 2.02 g 白炭黑（SiO₂ 95 wt%），继续在常温下搅拌 4 h，最后加入 3 g 氢氟酸（40 wt%），继续搅拌 1 小时后将上述混合物装入带有聚四氟乙烯内衬的晶化釜中，置于 160℃烘箱中晶化 120 小时。反应后固体经过滤、洗涤和干燥得到合成态分子筛，再经焙烧后得到最终 SCM-41 分子筛产品，比表面积为 477 m²/g，

15

微孔孔容为 0.17 cm³/g, XRD 谱图数据如表 6A 所示, 合成该分子筛的原料配比见表 8。合成态分子筛的 XRD 谱图的衍射峰位置与所得 SCM-41 分子筛基本相同, 只是在 2θ 为 13.05° 和 14.19° 处未观察到明显的衍射峰, 谱图数据如表 6B 所示。

5 表 6 A 实施例 4 所得 SCM-41 分子筛的 XRD 谱图

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (%) (I/I0)×100
8.13	10.87	100
8.80	10.04	8.7
10.01	8.83	26.9
11.36	7.79	4.1
12.21	7.25	19.3
13.03	6.79	7.5
14.22	6.22	4.2
15.40	5.75	1.1
16.40	5.40	1.4
17.42	5.09	2.7
19.39	4.57	7.4
20.63	4.30	8.1
21.73	4.09	17.5
23.31	3.81	2.7
23.88	3.72	6
24.72	3.60	5.1
26.35	3.38	9.4
28.22	3.16	7.1
28.59	3.12	7.3
30.05	2.97	2.5

表 6 B 实施例 4 所得合成态分子筛的 XRD 谱图

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (%) (I/I0)×100
8.07	10.95	100
8.75	10.09	4.2

9.94	8.89	29.2
11.41	7.75	1.8
12.18	7.26	44.8
15.26	5.80	3.6
16.23	5.46	5.1
17.41	5.09	2.9
19.22	4.61	24.4
20.48	4.33	7.1
21.57	4.12	40.6
23.15	3.84	6.1
23.91	3.72	4.5
24.61	3.61	11.8
26.18	3.40	14.7
28.08	3.18	16.3
28.55	3.12	15.8
29.89	2.99	5.4

实施例 5

将 9.82 g 1-[二[3-(二甲氨基)丙基]氨基]-2-丙醇与 0.7 g 水混合均匀，加入 0.38 g 氧化锆，在搅拌下缓慢加入 3 g Ludox 硅溶胶 (SiO₂ 40 wt%)、
 5 1.04 g 白炭黑 (SiO₂ 95 wt%)，继续在常温下搅拌 4 h，最后加入 0.051 g 实施例 1 得到的 SCM-41 分子筛作晶种和 3 g 氢氟酸 (40 wt%)，继续搅拌 1 小时后将上述混合物装入带有聚四氟乙烯内衬的晶化釜中，置于 165℃烘箱中晶化 216 小时。反应后固体经过滤、洗涤、干燥、焙烧后得到最终 SCM-41 分子筛产品，比表面积为 423 m²/g，微孔孔容为
 10 0.16 cm³/g，XRD 谱图与图 5 相似，合成该分子筛的原料配比见表 8。

实施例 6

将 7.85 g 1-[二[3-(二甲氨基)丙基]氨基]-2-丙醇与 0.6 g 水混合均匀，加入 1.05 g 氧化锆，在搅拌下缓慢加入 4.5 g Ludox 硅溶胶 (SiO₂ 40
 15 wt%)，继续在常温下搅拌 4 h，最后加入 2.4 g 氢氟酸 (40 wt%)、1.6

g 氟化铵溶液 (37 wt%), 继续搅拌 1 小时后将上述混合物装入带有聚四
氟乙烯内衬的晶化釜中, 置于 145°C 烘箱中晶化 192 小时。反应后固
体经过滤、洗涤、干燥、焙烧后得到最终 SCM-41 分子筛产品, 比表面
积为 488 m²/g, 微孔孔容为 0.18 cm³/g, XRD 谱图与图 5 相似, 合成该
5 分子筛的原料配比见表 8。

实施例 7

将 5.89 g 1-[二[3-(二甲氨基)丙基]氨基]-2-丙醇与 0.6 g 水混合均匀,
加入 0.49 g 氧化锆, 在搅拌下缓慢加入 3 g Ludox 硅溶胶 (SiO₂ 40 wt%)、
10 0.96 g 白炭黑 (SiO₂ 95 wt%), 继续在常温下搅拌 4 h, 最后加入 2.4 g
氢氟酸 (40 wt%)、2.4 g 氟化铵溶液 (37 wt%), 继续搅拌 1 小时后将
上述混合物装入带有聚四氟乙烯内衬的晶化釜中, 置于 160°C 烘箱中晶
化 192 小时。反应后固体经过滤、洗涤、干燥、焙烧后得到最终 SCM-
41 分子筛产品, 比表面积为 435 m²/g, 微孔孔容为 0.16 cm³/g, XRD 谱
15 图与图 5 相似, 合成该分子筛的原料配比见表 8。

实施例 8

将 4.91 g 1-[二[3-(二甲氨基)丙基]氨基]-2-丙醇与 3.1 g 水混合均匀,
加入 1.2 g 氧化锆、0.204 g 硫酸钛, 在搅拌下缓慢加入 4.29 g Ludox 硅
20 溶胶 (SiO₂ 40 wt%), 继续在常温下搅拌 4 h, 最后加入 2 g 氢氟酸 (40
wt%), 继续搅拌 1 小时后将上述混合物装入带有聚四氟乙烯内衬的晶
化釜中, 置于 160°C 烘箱中晶化 168 小时。反应后固体经过滤、洗涤、
干燥、焙烧后得到最终 SCM-41 分子筛产品, 比表面积为 490 m²/g, 微
孔孔容为 0.18 cm³/g, XRD 谱图与图 5 相似, 合成该分子筛的原料配
25 比见表 8。

实施例 9

将 4.91 g 1-[二[3-(二甲氨基)丙基]氨基]-2-丙醇与 0.55 g 水混合均
匀, 加入 0.7 g 氧化锆, 在搅拌下依次缓慢加入 0.34 g Al₂(SO₄)₃ 溶液
30 (20 wt%) 和 5 g Ludox 硅溶胶 (SiO₂ 40 wt%), 继续在常温下搅拌 4
h, 最后加入 3 g 氢氟酸 (40 wt%), 继续搅拌 1 小时后将上述混合物装
入带有聚四氟乙烯内衬的晶化釜中, 置于 155°C 烘箱中晶化 192 小时。

反应后固体经过滤、洗涤、干燥、焙烧后得到最终 SCM-41 分子筛产品，比表面积为 482 m²/g，微孔孔容为 0.18 cm³/g，XRD 谱图与图 5 相似，合成该分子筛的原料配比见表 8。

5 **实施例 10**

将 4.91 g 1-[二[3-(二甲氨基)丙基]氨基]-2-丙醇与 4.3 g 水混合均匀，加入 1.2 g 氧化锆，在搅拌下依次缓慢加入 3.42 g Al₂(SO₄)₃ 溶液（20 wt%）和 4.29 g Ludox 硅溶胶（SiO₂ 40 wt%），继续在常温下搅拌 4 h，最后加入 2 g 氢氟酸（40 wt%），继续搅拌 1 小时后将上述混合物装入
10 带有聚四氟乙烯内衬的晶化釜中，置于 155℃烘箱中晶化 168 小时。反应后固体经过滤、洗涤和干燥得到合成态分子筛（示意性化学组成为 0.11 F•0.11 Q•SiO₂•0.38 GeO₂•0.023 Al₂O₃•0.20 H₂O），再经焙烧后得到最终 SCM-41 分子筛产品，比表面积为 462 m²/g，微孔孔容为 0.17 cm³/g，XRD 谱图数据如表 7A 所示，合成该分子筛的原料配比见表 8。合成态
15 分子筛的 XRD 谱图的衍射峰位置与所得 SCM-41 分子筛基本相同，只是在 2θ 为 13.05° 和 14.19° 处未观察到明显的衍射峰，谱图数据如表 7B 所示。

表 7 A 实施例 10 所得 SCM-41 分子筛的 XRD 谱图

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (%) (I/I ₀)×100
8.16	10.82	100
8.86	9.98	3.2
10.07	8.78	13.7
11.64	7.60	1.3
12.27	7.21	18
13.08	6.76	2.5
14.21	6.23	2
15.45	5.73	1.8
16.39	5.40	0.7
17.43	5.08	1.7
19.41	4.57	4.8
20.57	4.32	3.4

21.76	4.08	11.1
23.23	3.83	1.9
23.94	3.71	2.6
24.70	3.60	3.4
26.34	3.38	6.1
28.31	3.15	4.8
28.72	3.11	4.8
30.11	2.97	3.5

表 7B 实施例 10 所得合成态分子筛的 XRD 谱图

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (%) (I/I ₀)×100
8.07	10.95	100
8.93	9.89	5.8
9.94	8.90	26.2
11.40	7.76	2.3
12.21	7.24	44.7
15.31	5.78	3.2
16.23	5.46	3.4
17.30	5.12	2.8
19.17	4.63	19.4
20.39	4.35	8.4
21.63	4.11	34.3
23.24	3.82	4.5
23.99	3.71	2.2
24.64	3.61	13.6
26.11	3.41	10.4
27.98	3.19	14.1
28.49	3.13	13.8
29.98	2.98	4.9

表 8 各实施例所用的分子筛制备原料的摩尔配比

项目	SiO ₂ /GeO ₂	Q/(Si+Ge)	F/(Si+Ge)	H ₂ O/(Si+Ge)	X	X/(Si+Ge)
实施例 1	2.5	0.5	0.75	7	/	/
实施例 2	5	0.5	1.5	7	/	/
实施例 3	2	0.5	1	10.5	/	/
实施例 4	4	0.75	1.5	8.5	/	/
实施例 5	10	1	1.5	6	/	/
实施例 6	3	0.8	1.6	8	/	/
实施例 7	7.5	0.6	1.8	7.5	/	/
实施例 8	2.5	0.5	1	9.5	Ti	0.025
实施例 9	5	0.5	1.5	7.8	Al	0.01
实施例 10	2.5	0.5	1	15	Al	0.1

对比例 1

将 5.45 g 三(二甲胺基丙基)胺与 1.57 g 水混合均匀，加入 1.2 g 氧化锆，在搅拌下缓慢加入 4.29 g Ludox 硅溶胶（SiO₂ 40 wt%），继续在
 5 常温下搅拌 4 h，最后加入 1.5 g 氢氟酸（40 wt%），继续搅拌 1 小时后
 将上述混合物装入带有聚四氟乙烯内衬的晶化釜中，置于 155℃烘箱中
 晶化 168 小时。反应后固体经过滤、用蒸馏水洗涤、100℃干燥后得到
 合成态分子筛原粉固体，将该原粉固体置于马弗炉中在 550℃温度下焙
 烧 5 小时得到 BEC 分子筛。所得 BEC 分子筛的 XRD 谱图如图 11 所
 10 示。

应用实施例 1

取 2 克实施例 1 合成的 SCM-41 分子筛，与 1.6 克拟薄水铝石、0.2
 克田菁粉充分混合，加入 5 毫升 5wt%硝酸捏合、挤条成型为 φ1.6×2 毫
 15 米的条状物，然后在 120℃烘干，550℃空气氛围焙烧 3 小时，制备成
 SCM-41 分子筛组合物。

测试实施例 1

向 100 ml 称量瓶中倒入 2 克实施例 1 合成的 SCM-41 分子筛或实
 20 施例 12 制备的 SCM-41 分子筛组合物，立即盖上瓶盖称重，然后打开

瓶盖，将瓶置于盛有氯化钠饱和水溶液(约 1000ml)的干燥器中，在 30-35℃的恒温下吸附 24h，打开干燥器盖，立即盖上称量瓶盖进行称量(准确至 0.2mg)。按照如下公式计算分子筛的静态水吸附量，所得结果列于表 9 中：

5 吸附量 = (样品吸附后的重量 - 样品初始重量)/样品初始重量 ×100%。

参照上述方法对 4A、ZSM-5、Beta 和 NaY 分子筛进行了测试，所得的静态水吸附量也一并列于表 9 中。

10 测试实施例 2

向 100 ml 称量瓶中倒入 2 克实施例 1 合成的 SCM-41 分子筛或实施例 12 制备的 SCM-41 分子筛组合物，立即盖上瓶盖称重，然后打开瓶盖，将瓶置于干燥器中，连接真空泵，将干燥器内压力抽至低于 1000Pa，关上真空泵阀门，打开有机物吸附质阀门，将有机物吸附质与干燥器联通，在 30-35℃下有机物吸附质的饱和蒸汽压下吸附 24h，关闭有机物吸附质阀门，放空后打开干燥器盖，立即盖上称量瓶盖进行称量(准确至 0.2mg)。按照如下公式计算分子筛的静态有机物吸附量，所得结果列于表 9 中：

15 吸附量 = (样品吸附后的重量 - 样品初始重量)/样品初始重量 ×100%。

参照上述方法对 4A、ZSM-5、Beta 和 NaY 分子筛进行了测试，所得的静态有机物吸附量也一并列于表 9 中。

表 9 不同吸附剂的静态水及有机物吸附量

吸附剂	吸附量，%				
	H ₂ O	甲醇	正己烷	环己烷	甲苯
SCM-41 分子筛	15.1	12.6	1.2	0.8	3.3
SCM-41 分子筛组合物	17.6	16.4	1.1	1.0	3.8
4A 分子筛	12.5	7.2	0.9	0.6	2.3
ZSM-5 分子筛	13.2	11.8	1.5	0.7	2.9
Beta 分子筛	16.4	13.5	1.9	1.8	4.4
NaY 分子筛	17.2	13.9	2.2	2.5	4.9

从上表 9 可以看出,本发明的 SCM-41 分子筛及其组合物可以用作诸多有机小分子和水的吸附剂,特别是对 H₂O 具有较好的吸附性能。

以上详细描述了本申请的优选实施方式,但是,本申请并不限于此。

- 5 在本申请的技术构思范围内,可以对本申请的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本申请所公开的内容,均属于本申请的保护范围。

权 利 要 求

1. 一种硅锆分子筛，所述分子筛的 X-射线衍射谱图具有如下表所示的 X-射线衍射峰：

2θ (°)	晶面间距 (Å)
8.15 ±0.3	10.91 ±0.40
10.06 ±0.3	8.83 ±0.30
12.27 ±0.3	7.24 ±0.25
15.38 ±0.3	5.78 ±0.20
19.29 ±0.3	4.61 ±0.15
20.55 ±0.3	4.33 ±0.10
21.64 ±0.3	4.11 ±0.10

5 。

2. 根据权利要求 1 所述的硅锆分子筛，具有如下表所示的 X-射线衍射峰：

2θ (°)	晶面间距 (Å)
8.15 ±0.3	10.91 ±0.40
10.06 ±0.3	8.83 ±0.30
12.27 ±0.3	7.24 ±0.25
13.05 ±0.3	6.68 ±0.25
15.38 ±0.3	5.78 ±0.20
19.29 ±0.3	4.61 ±0.15
20.55 ±0.3	4.33 ±0.10
21.64 ±0.3	4.11 ±0.10

。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的硅锆分子筛，其中所述分子筛的 X-
10 射线衍射谱图还具有如下表所示的 X-射线衍射峰中的一个或多个：

2θ (°)	晶面间距 (Å)
8.78 ±0.3	10.12 ±0.35
11.53 ±0.3	7.70 ±0.30
14.19 ±0.3	6.26 ±0.20

16.35 ±0.3	5.43 ±0.20
17.34 ±0.3	5.12 ±0.15
23.22 ±0.3	3.84 ±0.08

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的硅锆分子筛，其中所述分子筛的 X-射线衍射谱图还具有如下表所示的 X-射线衍射峰中的一个或多个：

2θ (°)	晶面间距 (Å)
23.86 ±0.3	3.73 ±0.08
24.74 ±0.3	3.60 ±0.05
26.22 ±0.3	3.40 ±0.05
28.15 ±0.3	3.17 ±0.03
28.60 ±0.3	3.12 ±0.03
30.04 ±0.3	2.98 ±0.03

5

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的硅锆分子筛，其中所述分子筛的 X-射线衍射谱图显示出如下表所示的衍射峰相对强度特性：

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/I ₀)×100
8.15 ±0.3	10.91 ±0.40	vs
10.06 ±0.3	8.83 ±0.30	w-m
12.27 ±0.3	7.24 ±0.25	w-s
13.05 ±0.3	6.68 ±0.25	vw-w
15.38 ±0.3	5.78 ±0.20	vw-w
19.29 ±0.3	4.61 ±0.15	vw-w
20.55 ±0.3	4.33 ±0.10	vw-w
21.64 ±0.3	4.11 ±0.10	w-m

6. 根据权利要求 5 所述的硅锆分子筛，其中所述 X-射线衍射谱图还显示出如下表中任意一行或多行所示的衍射峰相对强度特性：

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/I ₀)×100
8.78 ±0.3	10.12 ±0.35	w-m

11.53 ±0.3	7.70 ±0.30	VW-W
14.19 ±0.3	6.26 ±0.20	VW-W
16.35 ±0.3	5.43 ±0.20	VW-W
17.34 ±0.3	5.12 ±0.15	VW-W
23.22 ±0.3	3.84 ±0.08	VW-W

。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的硅锆分子筛，其中所述 X-射线衍射谱图还显示出如下表中任意一行或多行所示的衍射峰相对强度特性：

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/I ₀)×100
23.86 ±0.3	3.73 ±0.08	VW-W
24.74 ±0.3	3.60 ±0.05	VW-W
26.22 ±0.3	3.40 ±0.05	VW-W
28.15 ±0.3	3.17 ±0.03	VW-W
28.60 ±0.3	3.12 ±0.03	VW-W
30.04 ±0.3	2.98 ±0.03	VW-W

。

5 8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的硅锆分子筛，其中所述分子筛满足如下条件 (a) - (h) 中的至少一者：

(a) 所述分子筛的骨架拓扑包含[4⁶]、[4⁴.6²]、[4².5⁴]、[4².5⁴.6²]、[4⁷.5⁶.6⁹.10⁴]的自然拼接结构；

10 (b)所述分子筛的骨架拓扑最小重复单元由 2 个[4⁶]、2 个[4⁴.6²]、2 个[4².5⁴]、1 个[4².5⁴.6²]、2 个[4⁷.5⁶.6⁹.10⁴]自然拼接结构组成；

(c) 所述分子筛的骨架拓扑包含[4⁶]、[4⁴.6²]、[4².5⁴]、[4².6⁴]、[4¹⁴.5⁸.6¹⁶.10⁸]的自然拼接结构；

(d)所述分子筛的骨架拓扑最小重复单元由 2 个[4⁶]、2 个[4⁴.6²]、2 个[4².5⁴]、1 个[4².6⁴]、2 个[4¹⁴.5⁸.6¹⁶.10⁸]自然拼接结构组成；

15 (e) 所述分子筛沿晶体[010]方向和[110]方向具有交叉的 10 元环开口直筒形孔道，

优选地，所述 10 元环开口直筒形孔道的平面投影为椭圆形；
更优选地，所述椭圆形的长轴为 6.0-7.0 Å，优选 6.1-6.9 Å，更优选 6.2-6.8 Å；

更优选地,所述椭圆形的短轴为 4.4-5.4 Å,优选 4.5-5.3 Å,更优选 4.6-5.2 Å;

(f) 所述分子筛属单斜晶系;

优选地,所述分子筛的晶胞参数包括 $a = 17.0-19.0 \text{ Å}$,优选 $a = 17.2-18.8 \text{ Å}$,更优选 $a = 17.4-18.6 \text{ Å}$;

优选地,所述分子筛的晶胞参数包括 $b = 12.6-14.6 \text{ Å}$,优选 $b = 12.8-14.4 \text{ Å}$,更优选 $b = 13.0-14.2 \text{ Å}$;

优选地,所述分子筛的晶胞参数包括 $c = 21.2-23.2 \text{ Å}$,优选 $c = 21.4-23.0 \text{ Å}$,更优选 $c = 21.6-22.8 \text{ Å}$;

10 优选地,所述分子筛的晶胞参数包括 $\alpha = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$;

优选地,所述分子筛的晶胞参数为 $\beta = 96-106^\circ$,优选 $\beta = 97-105^\circ$,更优选 $\beta = 98-104^\circ$;

(g) 所述分子筛的比表面积为 $250-1000 \text{ m}^2/\text{g}$,优选 $300-800 \text{ m}^2/\text{g}$;

(h) 所述分子筛的微孔孔容为 $0.1-0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$,优选 $0.12-0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

15 9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的硅锆分子筛,其中所述分子筛的 $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ 摩尔比为 $(0.25-25):1$,优选为 $(0.5-20):1$,更优选为 $(1-15):1$,进一步优选为 $(1.5-10):1$ 。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的硅锆分子筛,其中所述分子筛还包含选自硼、铝、镓、钛、锆、钪、锡、锌、铁、铬、铟,或者它们的组合,优选选自铝和钛,的附加元素 X,优选地所述附加元素 X 的至少一部分以氧化物的形式存在;

优选地,以元素的摩尔含量计,所述分子筛中 Si 元素和 Ge 元素的总摩尔含量与所有附加元素 X 的总摩尔含量的比值大于等于 5,优选大于等于 10,更优选为 10-100。

25 11. 根据权利要求 1 所述的硅锆分子筛,具有式 " $kF \cdot mQ \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1/n\text{GeO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ " 或式 " $kF \cdot mQ \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1/n\text{GeO}_2 \cdot q\text{XO}_{y/2} \cdot p\text{H}_2\text{O}$ " 所示的示意性化学组成, Q 为有机模板剂, X 代表选自硼、铝、镓、钛、锆、钪、锡、锌、铁、铬、铟,或者它们的组合的元素,优选选自铝和钛, y 为元素 X 的化合价,并且在 1-7 的范围内,其中,
30 $0.25 \leq n \leq 25$, 优选 $0.5 \leq n \leq 20$, 更优选 $1 \leq n \leq 15$, 特别优选 $1.5 \leq n \leq 10$;

$0.05 \leq k \leq 1.0$, 优选 $0.05 \leq k \leq 0.5$, 更优选 $0.1 \leq k \leq 0.5$, 特别优选

$0.1 \leq k \leq 0.4$;

$0.01 \leq m \leq 1.0$, 优选 $0.02 \leq m \leq 0.5$, 更优选 $0.05 \leq m \leq 0.5$, 特别优选 $0.05 \leq m \leq 0.3$;

$0.005 \leq p \leq 0.5$, 优选 $0.01 \leq p \leq 0.4$, 更优选 $0.01 \leq p \leq 0.3$, 特别优选 $0.02 \leq p \leq 0.2$;

$0 \leq q \leq (1+1/n)/5$, 优选 $0 \leq q \leq (1+1/n)/10$, 更优选 $(1+1/n)/100 \leq q \leq (1+1/n)/10$;

所述有机模板剂 Q 包含 1-[二[3-(二甲氨基)丙基]氨基]-2-丙醇或由

其组成,

10 优选地, 所述硅锆分子筛的 X-射线衍射谱图还具有如下表所示的 X-射线衍射峰中的一个或多个:

$2\theta (^{\circ})$	晶面间距 ($\text{\AA}$)
8.78 ± 0.3	10.12 ± 0.35
11.53 ± 0.3	7.70 ± 0.30
16.35 ± 0.3	5.43 ± 0.20
17.34 ± 0.3	5.12 ± 0.15
23.22 ± 0.3	3.84 ± 0.08

,

进一步优选地, 所述硅锆分子筛的 X-射线衍射谱图还进一步具有如下表所示的 X-射线衍射峰中的一个或多个:

$2\theta (^{\circ})$	晶面间距 ($\text{\AA}$)
23.86 ± 0.3	3.73 ± 0.08
24.74 ± 0.3	3.60 ± 0.05
26.22 ± 0.3	3.40 ± 0.05
28.15 ± 0.3	3.17 ± 0.03
28.60 ± 0.3	3.12 ± 0.03
30.04 ± 0.3	2.98 ± 0.03

15

。

12. 根据权利要求 11 所述的硅锆分子筛, 其中所述分子筛的 X-射线衍射谱图显示出如下表所示的衍射峰相对强度特性:

$2\theta (^{\circ})$	晶面间距 ($\text{\AA}$)	相对强度 $(I/I_0) \times 100$
----------------------	-----------------------	---------------------------

8.15 ±0.3	10.91 ±0.40	vs
10.06 ±0.3	8.83 ±0.30	w-m
12.27 ±0.3	7.24 ±0.25	m-s
15.38 ±0.3	5.78 ±0.20	vw-w
19.29 ±0.3	4.61 ±0.15	w-m
20.55 ±0.3	4.33 ±0.10	vw-w
21.64 ±0.3	4.11 ±0.10	w-s

,

优选地，所述分子筛的 X-射线衍射谱图还显示出如下表中任意一行或多行所示的衍射峰相对强度特性：

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/I ₀)×100
8.78 ±0.3	10.12 ±0.35	vw-w
11.53 ±0.3	7.70 ±0.30	vw-w
16.35 ±0.3	5.43 ±0.20	vw-w
17.34 ±0.3	5.12 ±0.15	vw-w
23.22 ±0.3	3.84 ±0.08	vw-w

,

5 进一步优选地，所述分子筛的 X-射线衍射谱图还进一步显示出如下表中任意一行或多行所示的衍射峰相对强度特性：

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/I ₀)×100
23.86 ±0.3	3.73 ±0.08	vw-w
24.74 ±0.3	3.60 ±0.05	vw-w
26.22 ±0.3	3.40 ±0.05	vw-w
28.15 ±0.3	3.17 ±0.03	vw-w
28.60 ±0.3	3.12 ±0.03	vw-w
30.04 ±0.3	2.98 ±0.03	vw-w

。

10 13. 权利要求 1-12 中任一项所述的硅锆分子筛的制备方法，包括将硅源、锆源、氟源、有机模板剂 Q、水以及任选的附加元素 X 源混合，进行晶化反应，任选焙烧，得到所述硅锆分子筛的步骤，其中所述有机模板剂 Q 包含 1-[二[3-(二甲氨基)丙基]氨基]-2-丙醇或由其组成。

14. 根据权利要求 13 所述的制备方法, 具有以下特征中的一项或多项:

所述硅源选自水玻璃、硅溶胶、固体硅胶、气相白炭黑、无定形二氧化硅、硅藻土、沸石分子筛、正硅酸四乙酯, 或者它们的组合;

5 所述锆源选自氧化锆、硝酸锆、四烷氧基锆, 或者它们的组合;

所述氟源选自氢氟酸、氟化铵、氟化钠、氟化钾, 或者它们的组合, 优选选自氢氟酸和氟化铵; 以及

所述附加元素 X 源选自硼源、铝源、镓源、钛源、锆源、铪源、锡源、锌源、铁源、铬源、铟源, 或者它们的组合; 优选选自氧化硼源、氧化铝源、氧化镓源、氧化钛源、氧化锆源、氧化铪源、氧化锡源、氧化锌源、氧化铁源、氧化铬源、氧化铟源, 或者它们的组合。

15. 根据权利要求 13 或 14 所述的制备方法, 具有以下特征中的一项或多项:

所述有机模板剂 Q、所述硅源 (以 SiO_2 计)、所述锆源 (以 GeO_2 计)、所述氟源 (以 F 计) 与水的用量的摩尔比为 $(0.15-4):(0.2-0.97):(0.03-0.8):(0.2-4):(0.5-30)$, 优选为 $(0.15-4):(0.2-0.9615):(0.0385-0.8):(0.2-4):(0.5-30)$, 更优选为 $(0.25-3.5):(0.3-0.96):(0.04-0.7):(0.35-3.5):(1-25)$, 进一步优选为 $(0.3-2.5):(0.5-0.94):(0.06-0.5):(0.4-2.5):(2-20)$, 更进一步优选为 $(0.35-1.5):(0.6-0.91):(0.09-0.4):(0.45-2):(3-15)$;

20 所述附加元素 X 源 (以元素 X 计) 的摩尔总量与所述硅源 (以 SiO_2 计) 和锆源 (以 GeO_2 计) 的摩尔总量的比值为 $(0-0.2):1$, 优选为 $(0-0.1):1$, 更优选为 $(0.01-0.01):1$;

所述晶化反应的条件包括: 晶化温度 $100-200^\circ\text{C}$ 、优选 $110-190^\circ\text{C}$ 、更优选 $120-180^\circ\text{C}$; 晶化时间 24-360 小时、优选 48-300 小时、更优选 25 72-240 小时;

所述焙烧的条件包括: 焙烧温度 $300-750^\circ\text{C}$ 、优选 $400-600^\circ\text{C}$; 焙烧时间 1-10 小时, 优选 3-6 小时。

16. 一种分子筛组合物, 包含权利要求 1-12 中任一项所述的硅锆分子筛, 以及活性组分和/或粘结剂, 优选地所述活性组分选自天然或合成沸石, 所述粘结剂选自粘土、白土、硅胶、氧化铝, 或者它们的组合。

17. 权利要求 1-12 中任一项所述的硅锆分子筛或者权利要求 16 所

述的分子筛组合物作为吸附剂或催化剂的应用。