

基于硅和锗的 SCM-25 分子筛、其制备方法及其用途

技术领域

本发明涉及一种 SCM-25 分子筛、其合成方法及其用途。

技术背景

分子筛是一类多孔的结晶材料，目前发现的已知结构的分子筛种类已达 245 种，并且新结构的分子筛还在不断地涌现出来。因具有规整的分子尺寸孔道结构、较强的酸性和高的水热稳定性，分子筛被广泛应用于催化、吸附和离子交换等领域中，并起着不可替代的作用。分子筛的骨架通常由配位四面体 (TO_4) 通过共顶点（一般为氧原子）连接而成。对于分子筛来说，骨架中的四面体主要为 SiO_4 四面体和 AlO_4 四面体，这两种四面体可以分别被其它的四面体所取代，从而形成不同骨架结构的分子筛或类分子筛。例如， AlO_4 四面体可以被 GaO_4 或 ZnO_4 四面体取代，从而与 SiO_4 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 GeO_4 和 SiO_4 的联接可以形成数量众多的新型含锗分子筛或类分子筛结构。

1959 年 Barrer 等人首次尝试将 Ge 元素引入分子筛合成中，制备得到了与 A 型和 X 型分子筛具有类似结构的锗酸铝盐 (J. Chem. Soc., 1959, 195-208)。大约 40 年后, Yaghi 首次制备了含锗的新结构分子筛 ASU-7 (J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 10569-10570)，这种分子筛的骨架结构完全由 GeO_4 四面体构成。此后，众多研究者开始尝试合成含锗的新结构分子筛，其中以西班牙巴伦西亚理工大学 Corma 教授课题组的工作最为瞩目。研究较多的几种硅锗酸盐分子筛包括 UTL (US 7074385)、BEC (US 6896869)、STW (Nature Mater., 2008, 7, 381-385) 等。

发明内容

本发明提供一种基于硅和锗的分子筛以及该分子筛的合成方法。

本发明采取的技术方案如下：

1. 一种分子筛，所述分子筛具有基本上如下表所示的 X 射线衍射图谱：

2θ (°)
6.53 ± 0.3
7.05 ± 0.3
9.56 ± 0.3
10.77 ± 0.3
12.84 ± 0.3

18.80 ±0.3
22.60 ±0.3

优选地,所述X射线衍射图谱还包括基本上如下表所述的X-射线衍射峰:

2θ (°)
7.81 ±0.3
14.37 ± 0.3
14.76 ±0.3
15.45 ±0.3
16.35 ±0.3
17.52 ±0.3
19.79 ±0.3

更优选地,所述X-射线衍射图谱任选进一步包括基本上如下表所示的X-射线衍射峰,

2θ (°)
21.46 ±0.3
22.04 ±0.3
23.64 ±0.3
24.54 ±0.3
25.14 ±0.3
26.11 ±0.3。

2. 一种分子筛,所述分子筛具有基本上如下表所示的X射线衍射图谱:

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
6.53 ±0.3	13.53 ±0.40	m 或 s
7.05 ±0.3	12.53 ±0.35	vs
9.56 ±0.3	9.24 ±0.30	w 或 m
10.77 ±0.3	8.21 ±0.30	s
12.84 ±0.3	6.89 ±0.25	w 或 m
18.80 ±0.3	4.72 ±0.15	m 或 s
22.60 ±0.3	3.93 ±0.10	m 或 s

优选地,所述X射线衍射图谱还包括基本上如下表所述的X-射线衍射峰:

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
7.81 ±0.3	11.31 ±0.35	w
14.37 ± 0.3	6.16 ±0.25	w

14.76 $\pm$ 0.3	6.00 $\pm$ 0.25	w
15.45 $\pm$ 0.3	5.73 $\pm$ 0.20	w
16.35 $\pm$ 0.3	5.42 $\pm$ 0.20	w
17.52 $\pm$ 0.3	5.06 $\pm$ 0.15	w
19.79 $\pm$ 0.3	4.48 $\pm$ 0.15	w

更优选地, 所述 X-射线衍射图谱任选进一步包括基本上如下表所示的 X-射线衍射峰,

2 θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀) $\times$ 100
21.46 $\pm$ 0.3	4.14 $\pm$ 0.10	w 或 m
22.04 $\pm$ 0.3	4.03 $\pm$ 0.10	w 或 m
23.64 $\pm$ 0.3	3.76 $\pm$ 0.10	m
24.54 $\pm$ 0.3	3.62 $\pm$ 0.05	m
25.14 $\pm$ 0.3	3.54 $\pm$ 0.05	m
26.11 $\pm$ 0.3	3.41 $\pm$ 0.05	w 或 m。

3. 一种分子筛, 所述分子筛具有基本上如下表所示的 X 射线衍射图谱:

2 θ (°)
6.53 $\pm$ 0.15
7.05 $\pm$ 0.15
9.56 $\pm$ 0.15
10.77 $\pm$ 0.15
12.84 $\pm$ 0.15
18.80 $\pm$ 0.15
22.60 $\pm$ 0.15

优选地, 所述 X 射线衍射图谱还包括基本上如下表所述的 X-射线衍射峰:

2 θ (°)
7.81 $\pm$ 0.15
14.37 $\pm$ 0.15
14.76 $\pm$ 0.15
15.45 $\pm$ 0.15
16.35 $\pm$ 0.15
17.52 $\pm$ 0.15
19.79 $\pm$ 0.15

更优选地, 所述 X-射线衍射图谱任选进一步包括基本上如下表所示的 X-

射线衍射峰,

2θ (°)
21.46 ± 0.15
22.04 ± 0.15
23.64 ± 0.15
24.54 ± 0.15
25.14 ± 0.15
26.11 ± 0.15

4. 一种分子筛, 所述分子筛具有基本上如下表所示的 X 射线衍射图谱:

2θ (°)	相对强度(I/I_0) $\times 100$
6.53 ± 0.15	m 或 s
7.05 ± 0.15	vs
9.56 ± 0.15	w 或 m
10.77 ± 0.15	s
12.84 ± 0.15	w 或 m
18.80 ± 0.15	m 或 s
22.60 ± 0.15	m 或 s

优选地, 所述 X 射线衍射图谱还包括基本上如下表所述的 X-射线衍射峰:

2θ (°)	相对强度(I/I_0) $\times 100$
7.81 ± 0.15	w
14.37 ± 0.15	w
14.76 ± 0.15	w
15.45 ± 0.15	w
16.35 ± 0.15	w
17.52 ± 0.15	w
19.79 ± 0.15	w

更优选地, 所述 X-射线衍射图谱任选进一步包括基本上如下表所示的 X-射线衍射峰,

2θ (°)	相对强度(I/I_0) $\times 100$
21.46 ± 0.15	w 或 m
22.04 ± 0.15	w 或 m
23.64 ± 0.15	m

24.54±0.15	m
25.14±0.15	m
26.11±0.15	w 或 m。

5. 一种分子筛，所述分子筛具有基本上如下表所示的 X 射线衍射图谱：

2θ (°)
6.995±0.200
10.730±0.200
22.515±0.200
6.505±0.200
18.755±0.200

优选地，所述 X 射线衍射图谱还包括基本上如下表所述的 X-射线衍射峰：

2θ (°)
23.585±0.200
24.470±0.200
25.065±0.200
21.980±0.200
7.870±0.200
9.560±0.200

更优选地，所述 X-射线衍射图谱任选进一步包括基本上如下表所示的 X-射线衍射峰，

2θ (°)
12.845±0.200
14.320±0.200
14.725±0.200
15.380±0.200
16.295±0.200
17.490±0.200
19.745±0.200
21.400±0.200
26.055±0.200。

6. 一种分子筛，所述分子筛具有基本上如下表所示的 X 射线衍射图谱：

2θ (°)	相对强度
--------	------

6.995±0.200	vs
10.730±0.200	s
22.515±0.200	s
6.505±0.200	m 或 s
18.755±0.200	m 或 s

优选地,所述X射线衍射图谱还包括基本上如下表所述的X-射线衍射峰:

2θ (°)	相对强度
23.585±0.200	m
24.470±0.200	m
25.065±0.200	m
21.980±0.200	w 或 m
7.870±0.200	w
9.560±0.200	w

更优选地,所述X-射线衍射图谱任选进一步包括基本上如下表所示的X-射线衍射峰,

2θ (°)	相对强度
12.845±0.200	w
14.320±0.200	w
14.725±0.200	w
15.380±0.200	w
16.295±0.200	w
17.490±0.200	w
19.745±0.200	w
21.400±0.200	w
26.055±0.200	w。

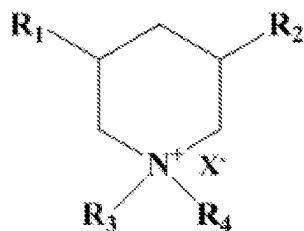
7. 根据上述技术方案中任一项的分子筛,其中所述分子筛是基于硅和锆的。

8. 根据上述技术方案中任一项的分子筛,其中所述分子筛的在77K温度下的N₂吸附-脱附等温线中不存在滞后环。

9. 根据上述技术方案中任一项的分子筛,所述分子筛焙烧后的形式中具有如式“SiO₂·1/n GeO₂”所示的示意性化学组成,其中硅锆摩尔比0.1≤n≤30,优选0.25≤n≤20,更优选0.5≤n≤15,更优选1≤n≤5。

10. 根据上述技术方案中任一项的分子筛,所述分子筛合成态的形式中

具有如式“ $kF \cdot mQ \cdot SiO_2 \cdot 1/nGeO_2 \cdot pH_2O$ ”所示的示意性化学组成，其中，硅锆摩尔比 $0.1 \leq n \leq 30$ ，优选 $0.25 \leq n \leq 20$ ，更优选 $0.5 \leq n \leq 15$ ，更优选 $1 \leq n \leq 5$ ； $0.05 \leq k \leq 1.0$ ，优选 $0.05 \leq k \leq 0.5$ ，更优选 $0.1 \leq k \leq 0.5$ ，更优选 $0.1 \leq k \leq 0.4$ ；Q 为有机模板剂， $0.01 \leq m \leq 1.0$ ，优选 $0.02 \leq m \leq 0.5$ ，更优选 $0.05 \leq m \leq 0.5$ ，更优选 $0.05 \leq m \leq 0.3$ ；所述有机模板剂选自含 1,1,3,5-四烷基哌啶鎓离子或者如下结构式所示的季铵形式，优选 1,1,3,5-四甲基哌啶氢氧化物；



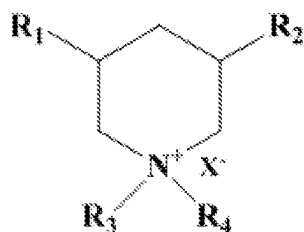
在上式中， R_1 - R_4 各自独立地为 H 或者 C_{1-4} 烷基，优选 C_{1-2} 烷基，更优选 $-CH_3$ ，X 为卤素离子（比如 Cl^- 、 Br^- 和 I^- ）和氢氧根离子（ OH^- ），优选氢氧根离子（ OH^- ）； $0.005 \leq p \leq 0.5$ ，优选 $0.01 \leq p \leq 0.4$ ，更优选 $0.01 \leq p \leq 0.3$ ，更优选 $0.02 \leq p \leq 0.2$ 。

11. 根据上述技术方案中任一项的分子筛，所述分子筛中不超过 10% 的 Ge 原子被至少一种非硅和锆的元素的原子取代。

12. 根据上述技术方案中任一项的分子筛，所述非硅和锆的元素选自由硼、铝、镓、钛、锆、钪、锡、锌、铁、铬和铟组成的组中的至少一种，优选选自由铝和钛组成的组中的至少一种。

13. 一种基于硅和锆的分子筛的制备方法，包括将包含硅源、锆源、氟源、有机模板剂 Q 和水或者由硅源、锆源、氟源、有机模板剂 Q 和水形成的混合物晶化以获得所述分子筛的步骤；和任选地，焙烧所述获得的分子筛的步骤；

其中所述有机模板剂 Q 选自含 1,1,3,5-四烷基哌啶鎓离子或者如下结构式所示的季铵形式，优选 1,1,3,5-四甲基哌啶氢氧化物；



在式中， R_1 - R_4 各自独立地为 H 或者 C_{1-4} 烷基，优选 C_{1-2} 烷基，更优选 $-CH_3$ ，X 为卤素离子（比如 Cl^- 、 Br^- 和 I^- ）和氢氧根离子（ OH^- ），优选氢氧

根离子 (OH^-)。

14. 根据上述技术方案中任一项的分子筛的制备方法, 所述硅源选自由水玻璃、硅溶胶、固体硅胶、气相白炭黑、无定形二氧化硅、硅藻土、沸石、正硅酸四乙酯组成的组中的至少一种; 所述锆源选自由氧化锆、硝酸锆和四烷氧基锆 (其中烷氧基是指 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷氧基) 组成的组中的至少一种。

上述技术方案中, 所述有机模板剂 Q、所述硅源 (以 SiO_2 为计)、所述锆源 (以 GeO_2 为计)、所述氟源 (以 F 为计) 和水的摩尔比为 $\text{Q: SiO}_2: \text{GeO}_2: \text{F: H}_2\text{O} = 0.15\text{-}4: 1: 0.033\text{-}10: 0.2\text{-}4: 0.5\text{-}50$, 优选 $\text{Q: SiO}_2: \text{GeO}_2: \text{F: H}_2\text{O} = 0.25\text{-}3.5: 1: 0.05\text{-}4: 0.35\text{-}3.5: 1\text{-}35$, 更优选 $\text{Q: SiO}_2: \text{GeO}_2: \text{F: H}_2\text{O} = 0.3\text{-}2.5: 1: 0.067\text{-}2: 0.4\text{-}2.5: 1.5\text{-}25$, 更优选 $\text{Q: SiO}_2: \text{GeO}_2: \text{F: H}_2\text{O} = 0.35\text{-}1.5: 1: 0.2\text{-}1: 0.45\text{-}2: 2\text{-}15$ 。

15. 根据上述技术方案中任一项的分子筛的制备方法, 所述氟源包括选自由氢氟酸、氟化铵、氟化钠、氟化钾组成的组中的至少一种, 优选为氢氟酸、氟化铵组成的组中的至少一种。

16. 根据上述技术方案中任一项的分子筛的制备方法, 所述晶化条件包括在 $100\text{-}200^\circ\text{C}$ 晶化 30-400 小时; 优选 $110\text{-}190^\circ\text{C}$ 晶化 48-360 小时; 更优选 $120\text{-}180^\circ\text{C}$ 晶化 72-320 小时。

17. 根据上述技术方案中任一项的分子筛的制备方法, 所述混合物中还包括含非硅和锆的元素源, 优选选自由硼源、铝源、镓源、钛源、锆源、铪源、锡源、锌源、铁源、铬源和铟源组成的组中的至少一种; 更优选选自由氧化硼源、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、氧化铬源和氧化铟源组成的组中的至少一种氧化物源; 所述氧化物源 (以相应的氧化物为计) 与所述锆源 (以 GeO_2 为计) 的摩尔比为 $(0.01\text{-}0.1):1$, 优选 $(0.015\text{-}0.08):1$ 。

18. 一种分子筛组合物, 包含上述技术方案中任一项的分子筛或者按照上述技术方案中任一项的分子筛的制备方法合成的分子筛, 以及粘结剂。

19. 一种上述技术方案中任一项的分子筛、按照上述技术方案中任一项的分子筛的制备方法合成的分子筛、或者上述技术方案中任一项的分子筛组合物作为吸附剂或催化剂的应用。

根据本发明, 所涉及的基于硅和锆的分子筛, 其骨架结构是本领域之前从未获得过的。

根据本发明, 所涉及的基于硅和锆的分子筛, 具备规整的分子尺寸孔道结构、较强的酸性、离子交换性能和高的热稳定性。

根据本发明，所涉及的基于硅和锗的分子筛的制备方法，合成步骤简单、可操作性强，合成范围广，便于进行推广。

在本发明的一个方面中，本发明还提供了下列实施方案：

1、一种分子筛 SCM-25，所述 SCM-25 分子筛具有基本上如下表所示的 X 射线衍射图谱：

2 θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
6.53 ±0.3	13.53 ±0.40	m-s
7.05 ±0.3	12.53 ±0.35	vs
9.56 ±0.3	9.24 ±0.30	w-m
10.77 ±0.3	8.21 ±0.30	s
12.84 ±0.3	6.89 ±0.25	w-m
18.80 ±0.3	4.72 ±0.15	m-s
22.60 ±0.3	3.93 ±0.10	m-s

2、根据实施方案 1 所述的分子筛 SCM-25，其特征在于，所述 X 射线衍射图谱还包括基本上如下表所述的 X-射线衍射峰：

2 θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/I ₀)×100
7.81 ±0.3	11.31 ±0.35	w
14.37 ±0.3	6.16 ±0.25	w
14.76 ±0.3	6.00 ±0.25	w
15.45 ±0.3	5.73 ±0.20	w
16.35 ±0.3	5.42 ±0.20	w
17.52 ±0.3	5.06 ±0.15	w
19.79 ±0.3	4.48 ±0.15	w

所述 X-射线衍射图谱任选进一步包括基本上如下表所示的 X-射线衍射峰，

2 θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度 (I/I ₀)×100
21.46 ±0.3	4.14 ±0.10	w-m
22.04 ±0.3	4.03 ±0.10	w-m
23.64 ±0.3	3.76 ±0.10	m
24.54 ±0.3	3.62 ±0.05	m
25.14 ±0.3	3.54 ±0.05	m
26.11 ±0.3	3.41 ±0.05	w-m

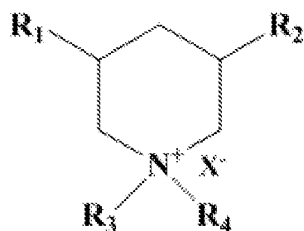
3、根据实施方案 1 所述的分子筛 SCM-25，其特征在于，所述分子筛焙烧后的形式中具有如式“SiO₂·1/nGeO₂”所示的示意性化学组成，其中硅锗摩尔比 0.1≤n≤30，优选 0.25≤n≤20，更优选 0.5≤n≤15，更优选 1≤n≤5。

4、根据实施方案 1 所述的分子筛 SCM-25，其特征在于，所述分子筛合态的形式中具有如式“ $kF \cdot mQ \cdot SiO_2 \cdot 1/nGeO_2 \cdot pH_2O$ ”所示的示意性化学组成，其中，

硅锆摩尔比 $0.1 \leq n \leq 30$ ，优选 $0.25 \leq n \leq 20$ ，更优选 $0.5 \leq n \leq 15$ ，更优选 $1 \leq n \leq 5$ ；

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

Q 为有机模板剂， $0.01 \leq m \leq 1.0$ ，优选 $0.02 \leq m \leq 0.5$ ，更优选 $0.05 \leq m \leq 0.5$ ，更优选 $0.05 \leq m \leq 0.3$ ；所述有机模板剂选自含 1,1,3,5-四烷基哌啶鎓离子或者如下结构式所示的季铵形式，优选 1,1,3,5-四甲基哌啶氢氧化物；



在上式中， R_1 - R_4 各自独立地为 H 或者 C_{1-4} 烷基，优选 C_{1-2} 烷基，更优选 $-CH_3$ ，X 为卤素离子（比如 Cl^- 、 Br^- 和 I^- ）和氢氧根离子（ OH^- ），优选氢氧根离子（ OH^- ）；

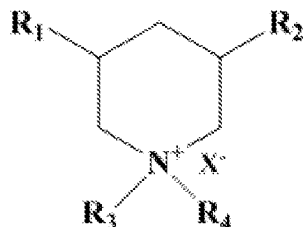
$0.005 \leq p \leq 0.5$ ，优选 $0.01 \leq p \leq 0.4$ ，更优选 $0.01 \leq p \leq 0.3$ ，更优选 $0.02 \leq p \leq 0.2$ 。

5、根据实施方案 1 所述的分子筛 SCM-25，其特征在于，所述分子筛中不超过 10% 的 Ge 原子被至少一种非硅和锆的元素的原子取代。

6、根据实施方案 5 所述的分子筛 SCM-25，其特征在于，所述非硅和锆的元素选自自由硼、铝、镓、钛、锆、铪、锡、锌、铁、铬和钨组成的组中的至少一种，优选选自自由铝和钛组成的组中的至少一种。

7、一种 SCM-25 分子筛的制备方法，包括将包含硅源、锆源、氟源、有机模板剂 Q 和水或者由硅源、锆源、氟源、有机模板剂 Q 和水形成的混合物晶化以获得所述分子筛的步骤；和任选地，焙烧所述获得的分子筛的步骤；

其中所述有机模板剂 Q 选自含 1,1,3,5-四烷基哌啶鎓离子或者如下结构式所示的季铵形式，优选 1,1,3,5-四甲基哌啶氢氧化物；



在式中， R_1 - R_4 各自独立地为 H 或者 C_{1-4} 烷基，优选 C_{1-2} 烷基，更优选 $-CH_3$ ，

X⁻为卤素离子(比如Cl⁻、Br⁻和I⁻)和氢氧根离子(OH⁻),优选氢氧根离子(OH⁻)。

8、根据实施方案7所述分子筛SCM-25的合成方法,其特征在于,所述硅源选自由水玻璃、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、正硅酸四乙酯组成的组中的至少一种;所述锆源选自由氧化锆、硝酸锆和四烷氧基锆组成的组中的至少一种;

所述有机模板剂Q、所述硅源(以SiO₂为计)、所述锆源(以GeO₂为计)、所述氟源(以F为计)和水的摩尔比为 Q:SiO₂:GeO₂:F:H₂O = 0.15~4:1:0.033~10:0.2~4:0.5~50, 优选 Q:SiO₂:GeO₂:F:H₂O = 0.25~3.5:1:0.05~4:0.35~3.5:1~35, 更优选 Q:SiO₂:GeO₂:F:H₂O = 0.3~2.5:1:0.067~2:0.4~2.5:1.5~25, 更优选 Q:SiO₂:GeO₂:F:H₂O = 0.35~1.5:1:0.2~1:0.45~2:2~15。

9、根据实施方案7所述分子筛SCM-25的合成方法,其特征在于,所述氟源包括选自由氢氟酸、氟化铵、氟化钠、氟化钾组成的组中的至少一种,优选为氢氟酸、氟化铵组成的组中的至少一种。

10、根据实施方案7所述的SCM-25分子筛的合成方法,其特征在于,所述晶化条件包括在100~200°C晶化30~400小时;优选110~190°C晶化48~360小时;更优选120~180°C晶化72~320小时。

11、根据实施方案7所述分子筛SCM-25的合成方法,其特征在于,所述混合物中还包括含非硅和锆的元素源,优选选自由硼源、铝源、镓源、钛源、锆源、钪源、锡源、锌源、铁源、铬源和铈源组成的组中的至少一种;更优选选自由氧化硼源、氧化铝源、氧化镓源、氧化钛源、氧化锆源、氧化钪源、氧化锡源、氧化锌源、氧化铁源、氧化铬源和氧化铈源组成的组中的至少一种氧化物源;

所述氧化物源(以相应的氧化物为计)与所述锆源(以GeO₂为计)的摩尔比为(0.01~0.1):1,优选(0.015~0.08):1。

12、一种分子筛组合物,包含实施方案1至6任一所述的分子筛SCM-25或者按照实施方案7至11任一所述分子筛SCM-25的合成方法合成的分子筛SCM-25,以及粘结剂。

13、实施方案1至6任一所述的分子筛SCM-25、按照实施方案7至11任一所述分子筛SCM-25的合成方法合成的分子筛SCM-25、或者实施方案12所述分子筛组合物作为吸附剂或催化剂的应用。

附图说明

- 图 1 为实施例 1 所获得样品焙烧前的 X 射线衍射 (XRD) 图;
图 2 为实施例 1 所获得样品焙烧后的 X 射线衍射 (XRD) 图;
图 3 为实施例 1 所获得样品的扫描电子显微镜 (SEM) 照片;
图 4 为实施例 1 所获得样品在 77 K 条件下的 N₂ 吸-脱附等温线;

具体实施方式

为了便于理解本发明, 本发明列举实施例如下。但是本领域技术人员应该明了, 所述实施例仅仅是帮助理解本发明, 不应该视为对本发明的具体限制。在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值, 这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。

本说明书提到的所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献全都引于此供参考。除非另有定义, 本说明书所用的所有技术和科学术语都具有本领域人员常规理解的含义。在有冲突的情况下, 以本说明书的定义为准。

在本说明书的上下文中, 本发明的基于硅和锆的分子筛有时也称为本发明的分子筛, 或者 SCM-25 分子筛, 或者基于硅和锆的 SCM-25 分子筛。

在本说明书的上下文中, 表述“所述分子筛是基于硅和锆的”或类似表述是指所述分子筛的骨架包含硅和锆。在一种特殊的情况中, 这类表述可以是指所述分子筛的骨架仅仅由硅和锆组成。

在本说明书的上下文中, 表述“所述分子筛中不超过 10% 的 Ge 原子被至少一种非硅和锆的元素的原子取代”或类似表述是指分子筛骨架中的 Ge 原子被至少一种非硅和锆的元素的原子取代, 而这种取代元素占据了 Ge 原子之前的位置。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, 所谓孔容, 指单位质量多孔材料所具有的孔的容积。所谓总孔容, 是指单位质量分子筛所具有的全部孔 (一般仅计入孔道直径小于 50nm 的孔) 的容积。所谓微孔孔容, 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。

在本说明书的上下文中, 在分子筛的 XRD 数据中, w、m、s、vs 代表

衍射峰强度，w 为弱，m 为中等，s 为强，vs 为非常强，这为本领域技术人员所熟知的。一般而言，w 为小于 20%；m 为 20%-40%（不包括 40%）；s 为 40%-70%；vs 为大于 70%，其中所述百分数是相对于 XRD 谱图中最强峰，即 XRD 谱图中最强峰的强度定义为 100%。

在本说明书的上下文中，分子筛的结构是由 X-射线衍射谱图（XRD）确定的，所述分子筛的 X-射线衍射谱图（XRD）由 X-射线粉末衍射仪测定，使用 Cu-K α 射线源，K α 1 波长 $\lambda=1.5405980$ 埃（Å）、镍滤光片。

需要特别说明的是，在本说明书的上下文中公开的两个或多个方面（或实施方式）可以彼此任意组合，由此而形成的技术方案（比如方法或系统）属于本说明书原始公开内容的一部分，同时也落入本发明的保护范围之内。

在没有明确指明的情况下，本说明书内所提到的所有百分数、份数、比率等都是以重量为基准的，除非以重量为基准时不符合本领域技术人员的常规认识。

根据本发明的一个方面，涉及一种基于硅和锆的分子筛，所述分子筛具有基本上如下表所示的 X 射线衍射图谱：

2 θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
6.53 ±0.3	13.53 ±0.40	m 或 s
7.05 ±0.3	12.53 ±0.35	vs
9.56 ±0.3	9.24 ±0.30	w 或 m
10.77 ±0.3	8.21 ±0.30	s
12.84 ±0.3	6.89 ±0.25	w 或 m
18.80 ±0.3	4.72 ±0.15	m 或 s
22.60 ±0.3	3.93 ±0.10	m 或 s

根据本发明的一个方面，所述 X 射线衍射图谱还包括基本上如下表所述的 X-射线衍射峰：

2 θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
7.81 ±0.3	11.31 ±0.35	w
14.37 ± 0.3	6.16 ±0.25	w
14.76 ±0.3	6.00 ±0.25	w
15.45 ±0.3	5.73 ±0.20	w
16.35 ±0.3	5.42 ±0.20	w
17.52 ±0.3	5.06 ±0.15	w
19.79 ±0.3	4.48 ±0.15	w

根据本发明的一个方面，所述 X-射线衍射图谱任选进一步包括基本上如下表所示的 X-射线衍射峰，

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I_0)×100
21.46 ± 0.3	4.14 ± 0.10	w 或 m
22.04 ± 0.3	4.03 ± 0.10	w 或 m
23.64 ± 0.3	3.76 ± 0.10	m
24.54 ± 0.3	3.62 ± 0.05	m
25.14 ± 0.3	3.54 ± 0.05	m
26.11 ± 0.3	3.41 ± 0.05	w 或 m

根据本发明的一个方面，本发明的分子筛具有如式“ $\text{SiO}_2 \cdot 1/n\text{GeO}_2$ ”所示的示意性化学组成 I。已知的是，分子筛中有时会（尤其是在刚合成之后）含有一定量的水分，但本发明认为并没有必要对该水分的量进行限定，因为该水分的存在与否并不会实质上影响该分子筛的 XRD 谱图。鉴于此，所述示意性化学组成实际上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 I 代表的是本发明的分子筛的骨架化学组成。

根据本发明的一个方面，在所述示意性化学组成 I 中，硅锗摩尔比 $0.1 \leq n \leq 30$ ，优选 $0.25 \leq n \leq 20$ ，更优选 $0.5 \leq n \leq 15$ ，更优选 $1 \leq n \leq 5$ 。

根据本发明的一个方面，在刚合成后，所述分子筛在组成中一般还可能进一步含有有机物（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，本发明的分子筛还可能具有如式“ $kF \cdot mQ \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1/n\text{GeO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ ”所示的示意性化学组成 II。在此，通过焙烧具有所述示意性化学组成 II 的分子筛，以便脱除其孔道中存在的任何有机模板剂和水等，就可以获得具有所述示意性化学组成 I 的分子筛。另外，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，所述焙烧可以在含氧气氛下进行，比如空气或者氧气气氛下，焙烧也可以原位进行。鉴于此，所述示意性化学组成 I 有时也称为焙烧后示意性化学组成，而所述示意性化学组成 II 有时也称为合成态示意性化学组成。

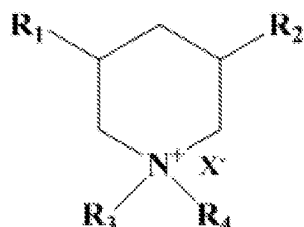
根据本发明的一个方面，在所述示意性化学组成 II 中，硅锗摩尔比 $0.1 \leq n \leq 30$ ，优选 $0.25 \leq n \leq 20$ ，更优选 $0.5 \leq n \leq 15$ ，更优选 $1 \leq n \leq 5$ 。

根据本发明的一个方面，在所述示意性化学组成 II 中，F 为氟， $0.05 \leq k \leq 1.0$ ，优选 $0.05 \leq k \leq 0.5$ ，更优选 $0.1 \leq k \leq 0.5$ ，更优选 $0.1 \leq k \leq 0.4$ 。

根据本发明的一个方面，在所述示意性化学组成 II 中，Q 为有机模板剂，

$0.01 \leq m \leq 1.0$, 优选 $0.02 \leq m \leq 0.5$, 更优选 $0.05 \leq m \leq 0.5$, 更优选 $0.05 \leq m \leq 0.3$ 。

根据本发明的一个方面, 在所述示意性化学组成 II 中, 所述有机模板剂选自含 1,1,3,5-四烷基哌啶鎓离子或者如下结构式所示的季铵形式, 优选 1,1,3,5-四甲基哌啶氢氧化物。这些有机模板剂可以单独使用一种, 或者以需要的比例组合使用多种。



在上式中, R_1 - R_4 各自独立地为 H 或者 C_{1-4} 烷基, 优选 C_{1-2} 烷基, 更优选 $-CH_3$, X^- 为卤素离子 (比如 Cl^- 、 Br^- 和 I^-) 和氢氧根离子 (OH^-), 优选氢氧根离子 (OH^-);

根据本发明的一个方面, 在所述示意性化学组成 II 中, $0.005 \leq p \leq 0.5$, 优选 $0.01 \leq p \leq 0.4$, 更优选 $0.01 \leq p \leq 0.3$, 更优选 $0.02 \leq p \leq 0.2$ 。

根据本发明的一个方面, 在本发明的分子筛中, 骨架锆可以部分被非硅和锆的三价或四价元素替代, 替代率不超过 10%。在此, 该参数“替代率”无量纲。所述非硅和锆的元素选自由硼、铝、镓、钛、锆、铪、锡、锌、铁、铬和铟组成的组中的至少一种, 优选选自由铝和钛组成的组中的至少一种。锆被三价元素, 例如三价硼、三价铝等替代时, 替代率 = $2X_2O_3 / (2X_2O_3 + GeO_2) \times 100\%$, 其中 X 为三价元素; 锆被四价元素, 例如四价锡、四价锆、四价钛等替代时, 替代率 = $YO_2 / (YO_2 + GeO_2) \times 100\%$, 其中 Y 为四价元素。在计算替代率时, 使用相应氧化物的摩尔数。

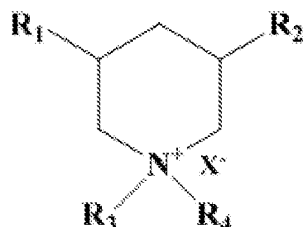
根据本发明的一个方面, 本发明的分子筛的比表面积 (BET 法) 为 200-800 米²/克, 优选 250-700 米²/克。

根据本发明的一个方面, 本发明的分子筛的微孔孔容 (t-plot 法) 为 0.1-0.35 厘米³/克, 优选 0.12-0.3 厘米³/克。

根据本发明的一个方面, 本发明的分子筛可以通过如下的方法进行合成。鉴于此, 本发明还涉及一种基于硅和锆的分子筛的制备方法, 包括将包含硅源、锆源、氟源、有机模板剂 Q 和水或者由硅源、锆源、氟源、有机模板剂 Q 和水形成的混合物 (以下统称为混合物) 晶化以获得所述分子筛的步骤。

根据本发明的一个方面, 在所述分子筛的制备方法中, 所述有机模板

剂选自含 1,1,3,5-四烷基哌啶鎓离子或者如下结构式所示的季铵形式，优选 1,1,3,5-四甲基哌啶氢氧化物。这些有机模板剂可以单独使用一种，或者以需要的比例组合使用多种。



在式中， R_1 - R_4 各自独立地为 H 或者 C_{1-4} 烷基，优选 C_{1-2} 烷基，更优选 $-CH_3$ ， X^- 为卤素离子（比如 Cl^- 、 Br^- 和 I^- ）和氢氧根离子（ OH^- ），优选氢氧根离子（ OH^- ）。

根据本发明的一个方面，在所述分子筛的制备方法中，所述晶化步骤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、所述锆源、所述氟源、所述有机模板剂和水按照预定的比例混合，并使所获得的混合物在所述晶化条件下水热晶化的方法。可以根据需要在搅拌的存在下。

根据本发明的一个方面，在所述分子筛的制备方法中，作为所述硅源，可以使用本领域为此目的而常规使用的任何硅源。比如可以举出水玻璃、硅溶胶、固体硅胶、气相白炭黑、无定形二氧化硅、硅藻土、沸石、或正硅酸四乙酯等。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。

根据本发明的一个方面，在所述分子筛的制备方法中，作为所述锆源，可以使用本领域为此目的而常规使用的任何锆源，包括但不限于氧化锆、硝酸锆和四烷氧基锆，其中烷氧基是指 C_1 - C_6 烷氧基。

根据本发明的一个方面，在所述分子筛的制备方法中，作为所述氟源，可以使用本领域为此目的而常规使用的任何氟源，比如可以举出氟化物或其水溶液，如氢氟酸、氟化铵、氟化钠、氟化钾，特别是氢氟酸等。

根据本发明的一个方面，在所述分子筛的制备方法中，所述有机模板剂 Q、所述硅源（以 SiO_2 为计）、所述锆源（以 GeO_2 为计）、所述氟源（以 F 为计）和水的摩尔比为 $Q: SiO_2: GeO_2: F: H_2O = 0.15-4: 1: 0.033-10: 0.2-4: 0.5-50$ ，优选 $Q: SiO_2: GeO_2: F: H_2O = 0.25-3.5: 1: 0.05-4: 0.35-3.5: 1-35$ ，更优选 $Q: SiO_2: GeO_2: F: H_2O = 0.3-2.5: 1: 0.067-2: 0.4-2.5: 1.5-25$ ，更优选 $Q: SiO_2: GeO_2: F: H_2O = 0.35-1.5: 1: 0.2-1: 0.45-2: 2-15$ 。

根据本发明的一个方面，在所述分子筛的制备方法中，所述晶化条件包

括：在 100-200℃晶化 30-400 小时；优选 110-190℃晶化 48-360 小时；更优选 120-185℃晶化 72-320 小时，例如 120-180℃晶化 72-320 小时。

根据本发明的一个方面，在所述分子筛的制备方法中，当采用三价或四价非硅和锗的元素替代锗原子时，需向所述混合物中加入非硅和锗的三价或四价元素源，优选非硅和锗的三价或四价元素的氧化物源。作为所述氧化物源，优选选自自由氧化硼源、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、氧化铬源和氧化铟源组成的组中的至少一种氧化物源；作为所述氧化铝源，具体比如可以举出选自自由氢氧化铝、铝酸钠、铝盐、高岭土和蒙脱土组成的组中的至少一种。作为所述氧化硼源，具体比如可以举出选自自由氧化硼、硼砂、偏硼酸钠和硼酸组成的组中的至少一种。作为所述氧化锡源，具体比如可以举出选自自由四氯化锡、氯化亚锡、烷基锡、烷氧基锡和有机锡酸酯组成的组中的至少一种。作为所述氧化锆源，具体比如可以举出选自自由锆盐（如硝酸锆、硫酸锆）、烷基锆、烷氧基锆和有机锆酸酯组成的组中的至少一种。作为所述氧化钛源，具体比如可以举出选自四烷基钛酸酯（如钛酸四甲酯、钛酸四乙酯、钛酸四丙酯、钛酸四正丁酯）、 TiCl_4 、六氟钛酸、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 以及它们的水解产物中的一种或多种。作为所述氧化镓源，具体比如可以举出选自硝酸镓、氧化镓、卤化镓（如氯化镓、溴化镓）、硫酸镓、异丙醇镓、醋酸镓、乙氧基镓组成的组中的至少一种；作为所述氧化铪源，具体比如可以举出选自氧化铪、卤化铪（如氯化铪、溴化铪）、硫酸铪、叔丁醇铪、氧氯化铪、乙氧基铪组成的组中的至少一种；作为所述氧化锌源，具体比如可以举出选自氧化锌、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中的至少一种；作为所述氧化铁源，具体比如可以举出选自硫酸铁、硝酸铁、卤化铁（如三氯化铁）、二茂铁、柠檬酸铁组成的组中的至少一种；作为所述氧化铬源，具体比如可以举出选自三氧化二铬、氯化铬、硝酸铬、乙酸铬、硫酸铬钾组成的组中的至少一种；作为所述氧化铟源，具体比如可以举出选自氧化铟、硫酸铟、卤化铟（如三氯化铟）、醋酸铟组成的组中的至少一种。

根据本发明的一个方面，在所述分子筛的制备方法中，在使用时，所述氧化物源（以相应的氧化物为计）与所述锗源（以 GeO_2 为计）的摩尔比一般为(0.01-0.1):1，优选(0.015-0.08):1。

根据本发明的一个方面，在所述分子筛的制备方法中，在所述晶化完成之后，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

出分子筛作为产品，由此获得本发明的分子筛，也称为合成态形式的本发明的分子筛。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。

根据本发明的一个方面，在所述分子筛的制备方法中，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。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，比如可以举出 40 至 250℃，优选 60 至 150℃，作为所述干燥的时间，比如可以举出 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。

根据本发明的一个方面，在所述分子筛的制备方法中，根据需要，可以将晶化获得的分子筛进行焙烧，以脱除所述有机模板剂和可能存在的水分等，由此获得焙烧后的分子筛，也称为焙烧后形式的本发明分子筛。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℃，优选 400 至 650℃，而焙烧时间一般为 1 至 10 小时，优选 3 至 6 小时。另外，所述焙烧可以在含氧气氛下进行，比如空气或者氧气气氛下；所述焙烧也可以原位进行。优选地，焙烧原位进行。

根据本发明的一个方面，本发明的分子筛可以呈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。

根据本发明的一个方面，本发明的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。

根据本发明的一个方面，本发明的分子筛或所述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。所以，至少一种组分可以部分或基本全部从各种组分的混合物中分离出来，方式是让混合物与本发明的分子筛或所述分子筛组合物相接触，有选择的吸附这一组分。

根据本发明的一个方面，本发明的分子筛或所述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）。为此，根据本发明的一个方面，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。

结合以下具体实施例，对本发明作进一步的详细说明，本发明的保护内容不局限于以下实施例。

【实施例 1】

将 7 g 氧化锆溶于 76.8 g 1,1,3,5-TMPOH 水溶液中（20 wt%），缓慢加入 27.8 g 正硅酸四乙酯（TEOS），常温下搅拌，水解完全后将容器敞口搅拌过夜以挥发乙醇和部分水，加入 5 g 氢氟酸（40 wt%），搅拌均匀后继续挥发部分水，直到反应混合物达到以下摩尔组成：

0.5 (1,1,3,5-TMPOH): 0.667 SiO₂: 0.333 GeO₂: 0.5 HF: 7 H₂O

将上述混合物装入带有聚四氟乙烯内衬的晶化釜中，置于 170℃ 烘箱中晶化 288 小时。反应后固体经过滤、洗涤、干燥、在空气中焙烧后得到分子筛，所得产品分子筛的比表面积为 498 米²/克，微孔孔容 0.18 厘米³/克。样品焙烧前的 XRD 图谱如图 1 所示，焙烧后的 XRD 图谱如图 2 所示，扫描电镜照片如图 3 所示，77 K 温度下 N₂ 吸附-脱附等温线如图 4 所示，分子筛骨架结构示意图如图 5 所示。

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
6.53	13.53	35.7
7.05	12.53	100
7.81	11.31	3.3
9.56	9.24	10.1
10.77	8.21	62.3
12.84	6.89	6.7
14.37	6.16	6.7
14.76	6.00	5.1
15.45	5.73	7.6
16.35	5.42	5.4
17.52	5.06	8.7
18.80	4.72	32.3
19.79	4.48	7.1
21.46	4.14	9.2

22.04	4.03	13
22.60	3.93	48.2
23.64	3.76	21
24.54	3.62	28.8
25.14	3.54	25.5
26.11	3.41	16

焙烧前样品原位焙烧后得到的产物的 XRD 图谱与图 1 一致, 并且该 XRD 图谱的特征数据以及计算得到的晶面间距数据如上表所示。

【实施例 2】

将 4.2 g 氧化锆溶于 115 g 1,1,3,5-TMPOH 水溶液中 (20 wt%), 缓慢加入 33.3 g 正硅酸四乙酯 (TEOS), 常温下搅拌, 水解完全后将容器敞口搅拌过夜以挥发乙醇和部分水, 加入 10 g 氟化铵溶液 (37 wt%), 搅拌均匀后继续挥发部分水, 直到反应混合物达到以下摩尔组成:

0.75 (1,1,3,5-TMPOH): 0.8 SiO₂: 0.2 GeO₂: 0.5 NH₄F: 2.5 H₂O

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 240 小时。反应后固体经过滤、洗涤、干燥、在空气中焙烧后得到分子筛, XRD 图谱与图 2 类似。

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
6.46	13.68	36.3
6.96	12.69	100
7.76	11.39	5.4
9.50	9.30	8.9
10.70	8.26	53.7
12.80	6.91	4.7
14.26	6.20	6.3
14.67	6.03	1.8
15.32	5.78	7
16.26	5.45	4.4
17.46	5.08	5.6
18.73	4.73	30.1
19.73	4.50	5.5
21.32	4.16	5.9
21.97	4.04	14.7
22.50	3.95	47.6

23.54	3.78	25.7
24.47	3.63	22.1
25.04	3.55	23.6
25.99	3.43	11.9

焙烧前样品原位焙烧后得到的产物的 XRD 图谱的特征数据以及计算得到的晶面间距数据如上表所示。

【实施例 3】

将 10.5 g 氧化锆溶于 61.4 g 1,1,3,5-TMPOH 水溶液中 (20 wt%), 缓慢加入 20.8 g 正硅酸四乙酯 (TEOS), 常温下搅拌, 水解完全后将容器敞口搅拌过夜以挥发乙醇和部分水, 加入 5 g 氢氟酸 (40 wt%) 和 10 g 氟化铵溶液 (37 wt%), 搅拌均匀后继续挥发部分水, 直到反应混合物达到以下摩尔组成:

0.4 (1,1,3,5-TMPOH): 0.5 SiO₂: 0.5 GeO₂: 0.5 HF: 0.5 NH₄F: 4.8 H₂O

将上述混合物装入带有聚四氟乙烯内衬的晶化釜中, 置于 175℃ 烘箱中晶化 216 小时。反应后固体经过滤、洗涤、干燥、在空气中焙烧后得到分子筛, XRD 图谱与图 2 类似。

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
6.47	13.65	40.4
7.03	12.57	100
7.78	11.35	5.8
9.50	9.30	12.2
10.74	8.23	58.5
12.72	6.95	6.1
14.28	6.20	6.8
14.73	6.01	4.2
15.31	5.78	4.3
16.22	5.46	3.1
17.59	5.04	5.6
18.73	4.73	35.4
19.70	4.50	5.6
21.37	4.15	6.1
21.94	4.05	13.3
22.51	3.95	48.7
23.51	3.78	22.9
24.45	3.64	26.2

24.99	3.56	28.8
25.99	3.43	17.8

焙烧前样品原位焙烧后得到的产物的 XRD 图谱的特征数据以及计算得到的晶面间距数据如上表所示。

【实施例 4】

将 14 g 氧化锆溶于 153.6 g 1,1,3,5-TMPOH 水溶液中 (20 wt%), 缓慢加入 13.9 g 正硅酸四乙酯 (TEOS), 常温下搅拌, 水解完全后将容器敞口搅拌过夜以挥发乙醇和部分水, 加入 12 g 氢氟酸 (40 wt%), 搅拌均匀后继续挥发部分水, 直到反应混合物达到以下摩尔组成:

1 (1,1,3,5-TMPOH): 0.333 SiO₂: 0.667 GeO₂: 1.2 HF: 13.5 H₂O

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 180 小时。反应后固体经过滤、洗涤、干燥、在空气中焙烧后得到分子筛, XRD 图谱与图 2 类似。

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
6.46	13.68	36.5
6.95	12.71	100
7.75	11.40	3.6
9.67	9.14	19.5
10.67	8.29	58.5
12.74	6.94	5.1
14.25	6.21	6.2
14.66	6.04	3.7
15.34	5.77	6.8
16.20	5.47	2.9
17.42	5.09	5.5
18.69	4.74	27
19.72	4.50	7.2
21.33	4.16	6
22.06	4.03	21
22.43	3.96	45.2
23.52	3.78	20.1
24.43	3.64	20.6
25.00	3.56	23.2
25.97	3.43	13.2

焙烧前样品原位焙烧后得到的产物的 XRD 图谱的特征数据以及计算得到的晶面间距数据如上表所示。

【实施例 5】

将 3.5 g 氧化锆溶于 192 g 1,1,3,5-TMPOH 水溶液中 (20 wt%), 缓慢加入 34.5 g 正硅酸四乙酯 (TEOS), 常温下搅拌, 水解完全后将容器敞口搅拌过夜以挥发乙醇和部分水, 加入 60 g 氟化铵溶液 (37 wt%), 搅拌均匀后继续挥发部分水, 直到反应混合物达到以下摩尔组成:

1.25 (1,1,2,5-TMPOH): 0.833 SiO₂: 0.167 GeO₂: 3 NH₄F: 22 H₂O

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 192 小时。反应后固体经过滤、洗涤、干燥、焙烧后得到分子筛, XRD 图谱与图 2 类似。

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
6.59	13.41	36.1
7.06	12.52	100
7.89	11.20	4.6
9.60	9.21	10.3
10.77	8.21	55.6
12.84	6.89	7.7
14.38	6.16	5.9
14.79	5.98	4.9
15.42	5.74	8.1
16.31	5.43	3.7
17.51	5.06	7.5
18.79	4.72	27.9
19.78	4.48	8.8
21.48	4.13	7.1
22.00	4.04	13.4
22.56	3.94	46
23.60	3.77	21.2
24.51	3.63	31.6
25.11	3.54	25.7
26.08	3.41	15.8

焙烧前样品原位焙烧后得到的产物的 XRD 图谱的特征数据以及计算得到的晶面间距数据如上表所示。

【实施例 6】

将 0.4 g 异丙醇铝、7 g 氧化锆溶于 76.8 g 1,1,3,5-TMPOH 水溶液中 (20 wt%), 缓慢加入 27.8 g 正硅酸四乙酯 (TEOS), 常温下搅拌, 水解完全后将容器敞口搅拌过夜以挥发乙醇、丙醇和部分水, 加入 10 g 氢氟酸 (40 wt%), 搅拌均匀后继续挥发部分水, 直到反应混合物达到以下摩尔组成:

0.5 (1,1,3,5-TMPOH): 0.667 SiO₂: 0.333 GeO₂: 0.005 Al₂O₃: 1 HF: 5 H₂O

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 250 小时。反应后固体经过滤、洗涤、干燥、焙烧后得到的固体为含铝分子筛, XRD 图谱与图 2 类似, 产物中 (Si+Ge)/Al = 130。

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
6.56	13.47	36.1
7.05	12.53	100
7.86	11.24	5
9.56	9.24	9
10.74	8.23	60.7
12.81	6.91	5.9
14.33	6.18	5
14.77	5.99	4.1
15.41	5.74	7.2
16.33	5.42	3.1
17.51	5.06	8.7
18.82	4.71	25.6
19.73	4.50	6.4
21.39	4.15	7.7
22.00	4.04	10.5
22.53	3.94	37.4
23.60	3.77	20.7
24.51	3.63	28.5
25.10	3.55	20.5
26.04	3.42	12.3

焙烧前样品原位焙烧后得到的产物的 XRD 图谱的特征数据以及计算得到的晶面间距数据如上表所示。

【实施例 7】

将 2 g 异丙醇铝、10.5 g 氧化锆溶于 76.8 g 1,1,3,5-TMPOH 水溶液中 (20

wt%), 缓慢加入 20.8 g 正硅酸四乙酯 (TEOS), 水解完全后将容器敞口搅拌过夜以挥发乙醇、丙醇和部分水, 加入 10 g 氢氟酸 (40 wt%) 和 10 g 氟化铵溶液 (37 wt%), 搅拌均匀后继续挥发部分水, 直到反应混合物达到以下摩尔组成:

0.5 (1,1,3,5-TMPOH): 0.5 SiO₂: 0.5 GeO₂: 0.025 Al₂O₃: 1 HF: 0.5 NH₄F: 8 H₂O

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 300 小时。反应后固体经过滤、洗涤、干燥、焙烧后得到的固体为含铝分子筛, XRD 图谱与图 2 类似, 产物中 (Si+Ge)/Al = 28。

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
6.56	13.46	37.1
7.06	12.51	100
7.93	11.14	9.6
9.60	9.21	11.1
10.80	8.18	66.8
12.97	6.82	8.3
14.41	6.14	9
14.82	5.97	5.6
15.45	5.73	7.9
16.39	5.40	4.2
17.55	5.05	10.7
18.83	4.71	41.8
19.83	4.47	9.5
21.46	4.14	8
22.07	4.02	13.4
22.60	3.93	60.1
23.67	3.76	23.9
24.54	3.62	28.8
25.14	3.54	26.5
26.14	3.41	16.8

焙烧前样品原位焙烧后得到的产物的 XRD 图谱的特征数据以及计算得到的晶面间距数据如上表所示。

【实施例 8】

将 12.4 g 氧化锆溶于 92 g 1,1,3,5-TMPOH 水溶液中 (20 wt%), 加入 1 g Ludox-AS-40 硅溶胶和 4.6 g USY 分子筛 (SiO₂/Al₂O₃ = 37), 水解完全后将容

器敞口搅拌过夜以挥发部分水，加入 28 g 氟化铵溶液 (37 wt%)，搅拌均匀后继续挥发部分水，直到反应混合物达到以下摩尔组成：

0.6 (1,1,3,5-TMPOH): 0.4 SiO₂: 0.6 GeO₂: 0.01 Al₂O₃: 1.4 NH₄F: 16.5 H₂O

将上述混合物装入带有聚四氟乙烯内衬的晶化釜中，置于 185℃ 烘箱中晶化 168 小时。反应后固体经过滤、洗涤、干燥、焙烧后得到的固体为含铝分子筛，XRD 图谱与图 2 类似，产物中 (Si+Ge)/Al = 57。

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
6.52	13.55	43.8
6.99	12.63	100
7.99	11.06	19.3
9.47	9.34	14.8
10.70	8.26	69
12.81	6.91	11.1
14.31	6.19	9.9
14.67	6.03	6.7
15.36	5.77	11
16.31	5.43	5.5
17.46	5.08	7.6
18.76	4.73	49
19.76	4.49	13.6
21.36	4.16	6.9
21.93	4.05	14.4
22.50	3.95	54.4
23.51	3.78	27.2
24.47	3.63	39
25.01	3.56	26.6
26.00	3.42	14.5

焙烧前样品原位焙烧后得到的产物的 XRD 图谱的特征数据以及计算得到的晶面间距数据如上表所示。

【实施例 9】

将 7 g 氧化锆溶于 76.8 g 1,1,3,5-TMPOH 水溶液中 (20 wt%)，缓慢加入 27.8 g 正硅酸四乙酯 (TEOS)，水解完全后加入 2 g 九水合硝酸铁，将容器敞口搅拌过夜以挥发乙醇和部分水，加入 5 g 氢氟酸 (40 wt%) 和 30 g 氟化铵溶液 (37 wt%)，搅拌均匀后继续挥发部分水，直到反应混合物达到以下摩尔组

成:

0.5 (1,1,3,5-TMPOH): 0.667 SiO₂: 0.333 GeO₂: 0.0125 Fe₂O₃: 0.5 HF: 1.5 NH₄F: 6.6 H₂O

将上述混合物装入带有聚四氟乙烯内衬的晶化釜中, 置于 130℃烘箱中晶化 192 小时。反应后固体经过滤、洗涤、干燥、焙烧后得到的固体为含铁分子筛, XRD 图谱与图 2 类似, 产物中(Si+Ge)/Fe = 30。

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
6.46	13.68	31.3
6.95	12.71	100
7.75	11.40	11.2
9.46	9.34	10
10.67	8.29	67.1
12.74	6.94	6.5
14.24	6.22	7.5
14.64	6.04	5.6
15.32	5.78	7.3
16.23	5.46	2.8
17.63	5.03	3.3
18.69	4.74	33.2
19.66	4.51	7.3
21.35	4.16	8.7
21.92	4.05	11
22.43	3.96	52.1
23.50	3.78	21
24.48	3.63	31.4
25.05	3.55	25.4
26.04	3.42	16.4

焙烧前样品原位焙烧后得到的产物的 XRD 图谱的特征数据以及计算得到的晶面间距数据如上表所示。

【实施例 10】

将 7 g 氧化锆溶于 123 g 1,1,3,5-TMPOH 水溶液中(20 wt%), 缓慢加入 27.8 g 正硅酸四乙酯 (TEOS), 搅拌均匀后再缓慢滴加 1.7 g 钛酸四丁酯, 常温下搅拌, 水解完全后将容器敞口搅拌过夜以挥发乙醇、丁醇和部分水, 加入 20 g 氢氟酸 (40 wt%), 搅拌均匀后继续挥发部分水, 直到反应混合物达到以下摩

尔组成:

0.8 (1,1,3,5-TMPOH): 0.667 SiO₂: 0.333 GeO₂: 0.025 TiO₂: 2 HF: 12 H₂O

将上述混合物装入带有聚四氟乙烯内衬的晶化釜中, 置于 175℃烘箱中晶化 144 小时。反应后固体经过滤、洗涤、干燥、焙烧后得到的固体为含钛分子筛, XRD 图谱与图 2 类似, 产物中(Si+Ge)/Ti = 41。

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
6.45	13.68	31.2
6.95	12.71	100
7.79	11.35	5.2
9.48	9.32	9.2
10.67	8.29	66
12.73	6.95	6
14.24	6.21	5.8
14.63	6.05	4.7
15.33	5.77	6.4
16.23	5.46	2.6
17.41	5.09	7.9
18.69	4.74	32.1
19.69	4.50	5.6
21.34	4.16	7.9
21.98	4.04	11
22.43	3.96	49.9
23.57	3.77	20.6
24.40	3.64	24.6
25.08	3.55	25.2
26.05	3.42	15.5

焙烧前样品原位焙烧后得到的产物的 XRD 图谱的特征数据以及计算得到的晶面间距数据如上表所示。

【实施例 11】

将 4 g 氧化锆、5 g 白炭黑、0.145 g 硼酸溶于 90.4 g 1,1,3,5-TMPOH 水溶液中 (20 wt%), 缓慢滴加 0.59 g 钛酸四丁酯, 水解完全后将容器敞口搅拌过夜以挥发丁醇和部分水, 加入 23.5 g 氟化铵溶液 (37 wt%), 搅拌均匀后继续挥发部分水, 直到反应混合物达到以下摩尔组成:

1 (1,1,3,5-TMPOH): 0.667 SiO₂: 0.333 GeO₂: 0.01 B₂O₃: 0.015 TiO₂: 2 NH₄F:

9.5 H₂O

将上述混合物装入带有聚四氟乙烯内衬的晶化釜中，置于 180℃烘箱中晶化 168 小时。反应后固体经过滤、洗涤、干燥、焙烧后得到的固体为含硼、钛分子筛，XRD 图谱与图 2 类似，产物中 (Si+Ge)/B = 55、(Si+Ge)/Ti = 60。

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
6.42	13.75	46.3
6.93	12.75	100
7.92	11.15	15.1
9.45	9.35	12.8
10.66	8.29	69.6
12.74	6.95	11
14.23	6.22	10
14.64	6.05	5.1
15.31	5.78	7.5
16.21	5.46	3.5
17.35	5.11	7.7
18.68	4.75	43.4
19.72	4.50	9.8
21.39	4.15	7.2
21.89	4.06	12.1
22.43	3.96	59.8
23.57	3.77	20.5
24.47	3.63	33
25.04	3.55	29.2
25.99	3.43	16.6

焙烧前样品原位焙烧后得到的产物的 XRD 图谱的特征数据以及计算得到的晶面间距数据如上表所示。

权 利 要 求

1. 一种分子筛，所述分子筛具有基本上如下表所示的 X 射线衍射图谱：

2 θ (°)
6.53 $\pm$ 0.3
7.05 $\pm$ 0.3
9.56 $\pm$ 0.3
10.77 $\pm$ 0.3
12.84 $\pm$ 0.3
18.80 $\pm$ 0.3
22.60 $\pm$ 0.3

优选地，所述 X 射线衍射图谱还包括基本上如下表所述的 X-射线衍射峰：

2 θ (°)
7.81 $\pm$ 0.3
14.37 $\pm$ 0.3
14.76 $\pm$ 0.3
15.45 $\pm$ 0.3
16.35 $\pm$ 0.3
17.52 $\pm$ 0.3
19.79 $\pm$ 0.3

更优选地，所述 X-射线衍射图谱任选进一步包括基本上如下表所示的 X-射线衍射峰，

2 θ (°)
21.46 $\pm$ 0.3
22.04 $\pm$ 0.3
23.64 $\pm$ 0.3
24.54 $\pm$ 0.3
25.14 $\pm$ 0.3
26.11 $\pm$ 0.3。

2. 权利要求 1 的分子筛，其中所述分子筛是基于硅和锆的。
3. 前述权利要求中任一项的分子筛，所述分子筛具有基本上如下表所示的 X 射线衍射图谱：

2 θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀) $\times$ 100
6.53 $\pm$ 0.3	13.53 $\pm$ 0.40	m-s

7.05 ±0.3	12.53 ±0.35	vs
9.56 ±0.3	9.24 ±0.30	w-m
10.77 ±0.3	8.21 ±0.30	s
12.84 ±0.3	6.89 ±0.25	w-m
18.80 ±0.3	4.72 ±0.15	m-s
22.60 ±0.3	3.93 ±0.10	m-s

优选地,所述X射线衍射图谱还包括基本上如下表所述的X-射线衍射峰:

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
7.81 ±0.3	11.31 ±0.35	w
14.37 ± 0.3	6.16 ±0.25	w
14.76 ±0.3	6.00 ±0.25	w
15.45 ±0.3	5.73 ±0.20	w
16.35 ±0.3	5.42 ±0.20	w
17.52 ±0.3	5.06 ±0.15	w
19.79 ±0.3	4.48 ±0.15	w

更优选地,所述X-射线衍射图谱任选进一步包括基本上如下表所示的X-射线衍射峰,

2θ (°)	晶面间距 (Å)	相对强度(I/I ₀)×100
21.46 ±0.3	4.14 ±0.10	w-m
22.04 ±0.3	4.03 ±0.10	w-m
23.64 ±0.3	3.76 ±0.10	m
24.54 ±0.3	3.62 ±0.05	m
25.14 ±0.3	3.54 ±0.05	m
26.11 ±0.3	3.41 ±0.05	w-m。

4. 前述权利要求中任一项的分子筛,所述分子筛具有基本上如下表所示的X射线衍射图谱:

2θ (°)
6.53±0.15
7.05±0.15
9.56±0.15
10.77±0.15
12.84±0.15
18.80±0.15
22.60±0.15

优选地,所述X射线衍射图谱还包括基本上如下表所述的X-射线衍射峰:

2 θ (°)
7.81±0.15
14.37±0.15
14.76±0.15
15.45±0.15
16.35±0.15
17.52±0.15
19.79±0.15

更优选地,所述X-射线衍射图谱任选进一步包括基本上如下表所示的X-射线衍射峰,

2 θ (°)
21.46±0.15
22.04±0.15
23.64±0.15
24.54±0.15
25.14±0.15
26.11±0.15。

5. 前述权利要求中任一项的分子筛,所述分子筛具有基本上如下表所示的X射线衍射图谱:

2 θ (°)	相对强度(I/I ₀)×100
6.53±0.15	m 或 s
7.05±0.15	vs
9.56±0.15	w 或 m
10.77±0.15	s
12.84±0.15	w 或 m
18.80±0.15	m 或 s
22.60±0.15	m 或 s

优选地,所述X射线衍射图谱还包括基本上如下表所述的X-射线衍射峰:

2 θ (°)	相对强度(I/I ₀)×100
7.81±0.15	w
14.37±0.15	w
14.76±0.15	w
15.45±0.15	w

16.35±0.15	w
17.52±0.15	w
19.79±0.15	w

更优选地, 所述 X-射线衍射图谱任选进一步包括基本上如下表所示的 X-射线衍射峰,

2θ (°)	相对强度(I/I ₀)×100
21.46±0.15	w 或 m
22.04±0.15	w 或 m
23.64±0.15	m
24.54±0.15	m
25.14±0.15	m
26.11±0.15	w 或 m。

6. 前述权利要求中任一项的分子筛, 所述分子筛具有基本上如下表所示的 X 射线衍射图谱:

2θ (°)
6.995±0.200
10.730±0.200
22.515±0.200
6.505±0.200
18.755±0.200

优选地, 所述 X 射线衍射图谱还包括基本上如下表所述的 X-射线衍射峰:

2θ (°)
23.585±0.200
24.470±0.200
25.065±0.200
21.980±0.200
7.870±0.200
9.560±0.200

更优选地, 所述 X-射线衍射图谱任选进一步包括基本上如下表所示的 X-射线衍射峰,

2θ (°)
12.845±0.200
14.320±0.200
14.725±0.200

15.380±0.200
16.295±0.200
17.490±0.200
19.745±0.200
21.400±0.200
26.055±0.200。

7. 前述权利要求中任一项的分子筛, 所述分子筛具有基本上如下表所示的 X 射线衍射图谱:

2θ (°)	相对强度
6.995±0.200	vs
10.730±0.200	s
22.515±0.200	s
6.505±0.200	m 或 s
18.755±0.200	m 或 s

优选地, 所述 X 射线衍射图谱还包括基本上如下表所述的 X-射线衍射峰:

2θ (°)	相对强度
23.585±0.200	m
24.470±0.200	m
25.065±0.200	m
21.980±0.200	w 或 m
7.870±0.200	w
9.560±0.200	w

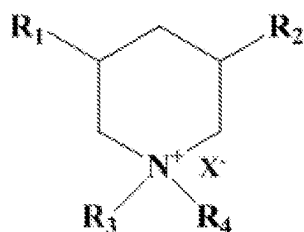
更优选地, 所述 X-射线衍射图谱任选进一步包括基本上如下表所示的 X-射线衍射峰,

2θ (°)	相对强度
12.845±0.200	w
14.320±0.200	w
14.725±0.200	w
15.380±0.200	w
16.295±0.200	w
17.490±0.200	w
19.745±0.200	w
21.400±0.200	w
26.055±0.200	w。

8. 前述权利要求中任一项的分子筛，其特征在于，所述分子筛焙烧后的形式中具有如式“ $\text{SiO}_2 \cdot 1/n \text{ GeO}_2$ ”所示的示意性化学组成，其中硅锗摩尔比 $0.1 \leq n \leq 30$ ，优选 $0.25 \leq n \leq 20$ ，更优选 $0.5 \leq n \leq 15$ ，更优选 $1 \leq n \leq 5$ 。

9. 前述权利要求中任一项的分子筛，其特征在于，所述分子筛合成态的形式中具有如式“ $k\text{F} \cdot m\text{Q} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1/n\text{GeO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ ”所示的示意性化学组成，其中，硅锗摩尔比 $0.1 \leq n \leq 30$ ，优选 $0.25 \leq n \leq 20$ ，更优选 $0.5 \leq n \leq 15$ ，更优选 $1 \leq n \leq 5$ ；
 $0.05 \leq k \leq 1.0$ ，优选 $0.05 \leq k \leq 0.5$ ，更优选 $0.1 \leq k \leq 0.5$ ，更优选 $0.1 \leq k \leq 0.4$ ；

Q 为有机模板剂， $0.01 \leq m \leq 1.0$ ，优选 $0.02 \leq m \leq 0.5$ ，更优选 $0.05 \leq m \leq 0.5$ ，更优选 $0.05 \leq m \leq 0.3$ ；所述有机模板剂选自含 1,1,3,5-四烷基哌啶鎓离子或者如下结构式所示的季铵形式，优选 1,1,3,5-四甲基哌啶氢氧化物；



在上式中， R_1 - R_4 各自独立地为 H 或者 C_{1-4} 烷基，优选 C_{1-2} 烷基，更优选 $-\text{CH}_3$ ， X^- 为卤素离子（比如 Cl^- 、 Br^- 和 I^- ）和氢氧根离子（ OH^- ），优选氢氧根离子（ OH^- ）；

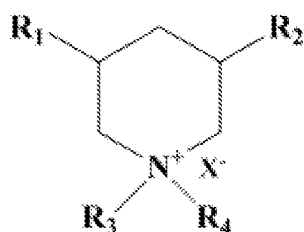
$0.005 \leq p \leq 0.5$ ，优选 $0.01 \leq p \leq 0.4$ ，更优选 $0.01 \leq p \leq 0.3$ ，更优选 $0.02 \leq p \leq 0.2$ 。

10. 前述权利要求中任一项的分子筛，其特征在于，所述分子筛中不超过 10% 的 Ge 原子被至少一种非硅和锗的元素的原子取代。

11. 前述权利要求中任一项的分子筛，其特征在于，所述非硅和锗的元素选自硼、铝、镓、钛、锆、铪、锡、锌、铁、铬和钼组成的组中的至少一种，优选选自铝和钛组成的组中的至少一种。

12. 一种分子筛的制备方法，包括将包含硅源、锗源、氟源、有机模板剂 Q 和水或者由硅源、锗源、氟源、有机模板剂 Q 和水形成的混合物晶化以获得所述分子筛的步骤；和任选地，焙烧所述获得的分子筛的步骤；

其中所述有机模板剂 Q 选自含 1,1,3,5-四烷基哌啶鎓离子或者如下结构式所示的季铵形式，优选 1,1,3,5-四甲基哌啶氢氧化物；



在式中， R_1 - R_4 各自独立地为H或者 C_{1-4} 烷基，优选 C_{1-2} 烷基，更优选 $-CH_3$ ， X^- 为卤素离子（比如 Cl^- 、 Br^- 和 I^- ）和氢氧根离子（ OH^- ），优选氢氧根离子（ OH^- ）。

13. 根据权利要求12所述分子筛的合成方法，其特征在于，所述硅源选自自由水玻璃、硅溶胶、固体硅胶、气相白炭黑、无定形二氧化硅、硅藻土、沸石、正硅酸四乙酯组成的组中的至少一种；所述锆源选自自由氧化锆、硝酸锆和四烷氧基锆组成的组中的至少一种，其中烷氧基是 C_1 - C_6 烷氧基；

所述有机模板剂Q、所述硅源（以 SiO_2 为计）、所述锆源（以 GeO_2 为计）、所述氟源（以F为计）和水的摩尔比为Q: SiO_2 : GeO_2 : F: H_2O = 0.15-4: 1: 0.033-10: 0.2-4: 0.5-50, 优选Q: SiO_2 : GeO_2 : F: H_2O = 0.25-3.5: 1: 0.05-4: 0.35-3.5: 1-35, 更优选Q: SiO_2 : GeO_2 : F: H_2O = 0.3-2.5: 1: 0.067-2: 0.4-2.5: 1.5-25, 更优选Q: SiO_2 : GeO_2 : F: H_2O = 0.35-1.5: 1: 0.2-1: 0.45-2: 2-15。

14. 根据权利要求12所述分子筛的合成方法，其特征在于，所述氟源包括选自自由氢氟酸、氟化铵、氟化钠、氟化钾组成的组中的至少一种，优选为氢氟酸、氟化铵组成的组中的至少一种。

15. 根据权利要求12所述的分子筛的合成方法，其特征在于，所述晶化条件包括在 $100-200^\circ C$ 晶化30-400小时；优选 $110-190^\circ C$ 晶化48-360小时；更优选 $120-180^\circ C$ 晶化72-320小时。

16. 根据权利要求12所述分子筛的合成方法，其特征在于，所述混合物中还包括含非硅和锆的元素源，优选选自自由硼源、铝源、镓源、钛源、锆源、铪源、锡源、锌源、铁源、铬源和铟源组成的组中的至少一种；更优选选自自由氧化硼源、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、氧化铬源和氧化铟源组成的组中的至少一种氧化物源；

所述氧化物源（以相应的氧化物为计）与所述锆源（以 GeO_2 为计）的摩尔比为(0.01-0.1):1, 优选(0.015-0.08):1。

17. 一种分子筛组合物，包含权利要求1至11任一所述的分子筛或者按照权利要求12至16任一所述分子筛的合成方法合成的分子筛，以及粘结剂。

18. 权利要求1至11任一所述的分子筛、按照权利要求12至16任一所

述分子筛的合成方法合成的分子筛、或者权利要求 17 所述分子筛组合物作为吸附剂或催化剂的应用。