(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102974390 A
(43)申请公布日 2013.03.20

(21)申请号 201210468386.X
(22)申请日 2008.04.24
(30)优先权数据
PCT/GB2007/050216 2007.04.26 GB
(62)分案原申请数据
200880021762.2 2008.04.24
(71)申请人 约翰逊马西有限公司
地址 英国伦敦
(72)发明人 P.J. 安德森 J.E. 科利尔 J.L. 凯西 H.-Y. 陈 J.M. 费迪科 R.K.S. 富 R.R. 拉加拉姆
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 李进
(51)Int.Cl.
B01J 29/85(2006.01)
B01J 29/76(2006.01)
B01J 29/072(2006.01)
B01D 53/56(2006.01)
B01D 53/90(2006.01)
B01D 53/94(2006.01)

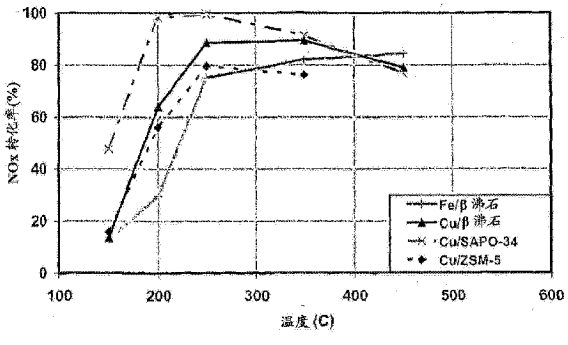
权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 17 页

(54)发明名称

过渡金属/沸石 SCR 催化剂

(57)摘要

一种使气体中的氮氧化物转化成氮的方法，所述方法通过在含至少一种过渡金属的沸石催化剂存在下使氮氧化物与含氮还原剂接触进行，其中沸石为含 8 个四面体原子最大环尺寸的小孔沸石，其中至少一种过渡金属选自 Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Zn、Ga、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Re、Ir 和 Pt。



CN 102974390 A

1. 一种使气体中的氮氧化物转化成氮的催化剂，所述转化是通过使氮氧化物与含氮还原剂、含至少一种过渡金属的所述催化剂接触进行，其中沸石为含 8 个四面体原子最大环尺寸的小孔沸石，其中所述至少一种过渡金属选自 Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Zn、Ga、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Re、Ir 和 Pt，所述含 8 个四面体原子最大环尺寸的小孔沸石选自 CHA、LEV、ERI 和 DDR 的框架类型编号。

2. 权利要求 1 的催化剂，其中沸石为含一种或多种取代框架金属的同种型。

3. 权利要求 2 的催化剂，其中所述取代框架金属选自 As、B、Be、Co、Fe、Ga、Ge、Li、Mg、Mn、Zn 和 Zr。

4. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中小孔沸石不为具有框架类型编号 LTA 的框架类型物质或其任何同种型沸石。

5. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中含过渡金属的小孔沸石不为 Ce/ 毛沸石。

6. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中含过渡金属的小孔沸石不为 Cu/ 菱沸石、Mo/ 菱沸石、Cu-Mo/ 菱沸石、Cu/ 毛沸石、Mo/ 毛沸石或 Cu-Mo/ 毛沸石。

7. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中含过渡金属的小孔沸石不为 Fe/ 菱沸石、Fe/ZK-5、Fe/ZK-4、Fe- 稀土 / 菱沸石、Fe- 稀土 /ZK-5 或 Fe- 稀土 /ZK-4。

8. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中含过渡金属的小孔沸石不为 Fe/ 菱沸石。

9. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中小孔沸石选自硅铝酸盐沸石、金属取代的硅铝酸盐沸石和磷铝酸盐沸石。

10. 权利要求 9 的催化剂，其中所述磷铝酸盐沸石选自 AlPO 沸石、MeAlPO 沸石、SAPO 沸石和 MeAPSO 沸石。

11. 权利要求 1 的催化剂，其中 CHA 框架类型编号沸石为 SAPO-34 或 SSZ-13。

12. 权利要求 1 的催化剂，其中 LEV 框架类型编号沸石为 Nu-3。

13. 权利要求 1 的催化剂，其中 ERI 框架类型编号沸石为 ZSM-34。

14. 权利要求 1 的催化剂，其中 DDR 框架类型编号沸石为 σ -1。

15. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中沸石已经过处理以提高水热稳定性。

16. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中沸石在至少一个维的孔径小于4.3Å。

17. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中沸石具有三维维数。

18. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中沸石具有二维维数。

19. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中所述至少一种过渡金属选自 Cr、Ce、Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu。

20. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中所述至少一种过渡金属选自 Fe、Ce 和 Cu。

21. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中所述至少一种过渡金属为 Fe 和 / 或 Cu。

22. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中催化剂中存在的全部所述至少一种过渡金属为基于沸石催化剂总重量 0.01 至 20％重量。

23. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中催化剂中存在的全部所述至少一种过渡金属为基于沸石催化剂总重量 0.1 至 10％重量。

24. 权利要求 23 的催化剂，其中催化剂中存在的全部所述至少一种过渡金属为基于沸石催化剂总重量 0.5 至 5％重量。

25. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中沸石催化剂由 Fe/CHA 组成，具体为 Fe/SAPO-34

或 Fe/SSZ-13。

26. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中沸石催化剂由 Cu/CHA 组成，具体为 Cu/SAPO-34 或 Cu/SSZ-13。

27. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中氮氧化物用还原剂在至少 100℃温度还原。

28. 权利要求 27 的催化剂，其中温度为 150℃至 750℃。

29. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中氮氧化物还原在氧存在下进行。

30. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中控制含氮还原剂加入，以便将在沸石催化剂入口的 NH_3 控制为以 1 ： $1NH_3/NO$ 和 4 ： $3NH_3/NO_2$ 计算的理论氨的 60％至 200％。

31. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中用位于沸石催化剂上游的氧化催化剂使气体中的一氧化氮氧化成二氧化氮，然后在混合物加入沸石催化剂之前使所得气体与含氮还原剂混合，其中氧化催化剂适应产生进入沸石催化剂的气流，所述气流具有 4 ： 1 至 1 ： 3 的 NO ： NO_2 体积比率。

32. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中沸石为合成沸石。

33. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中含氮还原剂为氨本身、肼或选自尿素（$(NH_2)_2CO$）、碳酸铵、氨基甲酸铵、碳酸氢铵和甲酸铵的氨前体。

34. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂，其中含氮氧化物的气体来源于燃烧过程。

35. 权利要求 34 的催化剂，其中燃烧过程为机动车贫油燃烧内燃机中燃料的燃烧。

过渡金属 / 沸石 SCR 催化剂

[0001] 本申请是申请日为 2008 年 4 月 24 日，申请号为 200880021762.2（国际申请号为 PCT/GB2008/001451），发明名称为“过渡金属 / 沸石 SCR 催化剂”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及使气体（如机动车贫油燃烧内燃机的排气）中的氮氧化物转化成氮的方法，所述方法通过在含过渡金属的沸石催化剂存在下使氮氧化物与含氮还原剂接触进行。

[0003] NO_x 由含氮化合物（如氨或尿素）选择性催化还原 (SCR) 首先开发用于处理工业固定应用。SCR 技术首先在二十世纪七十年代后期在日本用于热电厂，并且自从二十世纪八十年代中期以来在欧洲已见到广泛应用。在美国，在二十世纪九十年代引入 SCR 系统用于燃气轮机，更近来已用于燃煤发电厂。除了燃煤热电联产发电厂和燃气轮机外，SCR 应用还包括化学加工业中的工厂和精炼厂加热器和锅炉、加热炉、炼焦炉、城市废物处理厂和焚烧炉。更近来，基于 SCR 技术的 NO_x 还原系统在欧洲、日本和美国正开发用于多种机动车（汽车）应用，例如用于处理柴油机排气。

[0004] 在 NH_3SCR 系统中发生多种化学反应，所有这些反应代表将 NO_x 还原成氮的合乎需要的反应。主反应由反应 (1) 表示。

[0005] $4NO+4NH_3+O_2 \rightarrow 4N_2+6H_2O$ (1)

[0006] 与氧的竞争非选择性反应可产生二级排放物，或者可能非生产性地消耗氨。这样的一种非选择性反应为反应 (2) 中所示的氨的完全氧化。

[0007] $4NH_3+5O_2 \rightarrow 4NO+6H_2O$ (2)

[0008] 另外，副反应可产生不合乎需要的产物，如 N_2O，如反应 (3) 所示。

[0009] $4NH_3+5NO+3O_2 \rightarrow 4N_2O+6H_2O$ (3)

[0010] 硅铝酸盐沸石作为催化剂用于 NO_x 与 NH_3 的 SCR。一种应用是利用可从氨前体（如尿素）或通过注入氨本身得到的还原剂，控制机动车柴油机的 NO_x 排放物。为了提高催化活性，将过渡金属引入硅铝酸盐沸石。最普遍试验的过渡金属沸石为 Cu/ZSM-5、Cu/β、Fe/ZSM-5 和 Fe/β，因为它们具有相对较宽的温度活性窗。通常，Cu 基沸石催化剂显示比 Fe 基沸石催化剂更佳的低温 NO_x 还原活性。

[0011] 然而，在使用中，ZSM-5 和 β 沸石有一些缺陷。它们易于在高温水热老化期间脱铝，导致酸性损失，尤其是利用 Cu/β 和 Cu/ZSM-5 催化剂。β 基和 ZSM-5 基两种催化剂均受在相对较低温度变得吸附于催化剂上的烃影响，并且在催化系统的温度升高时氧化，产生显著放热，这可能热破坏催化剂。在冷起动期间在催化剂上可能吸附显著量烃并且 β 和 ZSM-5 沸石也倾向于被烃焦化的机动车柴油机应用中，这一问题特别尖锐。

[0012] 通常，Cu 基沸石催化剂比 Fe 基沸石催化剂更不耐热，并产生更高量的 N_2O。然而，它们有一个合乎需要的优点，与相应的 Fe 沸石催化剂相比，它们在使用中滑失更少的氨。

[0013] 已报告，对于 NO_x 用烃 SCR，含过渡金属的磷铝酸盐沸石显示比硅铝酸盐沸石催化剂（也称为贫 NO_x 催化或“$DeNO_x$ 催化剂”（例如，Ishihara 等人，Journal ofCatalysis，169(1997)93)）提高的催化活性和更好的热稳定性。在一个类似倾向中，WO2006/064805 公

开一种用于处理柴油机排气的利用电晕放电的电处理技术。加入 NO_x 还原剂（烃或燃料）和 Cu-SAPO-34NO_x 还原催化剂的装置的组合可布置在电处理装置的下游。然而，据我们了解，至今在文献中还没有报告用含过渡金属的磷铝酸盐沸石利用 NH_3（或尿素）使 NO_x SCR 的研究。

[0014] WO00/72965 公开经铁 (Fe) 交换的沸石，所述沸石用于通过氨选择性催化还原一氧化氮，从而控制来自矿物燃料发电厂和发动机的 NO_x 排放物。所提出的铁交换和任选 Fe- 稀土交换（例如 Fe-Ce- 交换）的沸石包括 ZSM-5、丝光沸石、SAPO、斜发沸石、菱沸石、ZK-4 和 ZK-5。其中未确定具体的 SAPO 沸石，也未公开利用 SAPO 沸石的试验。另外，WO′ 965 教授公开应用一定范围孔径的沸石，即大（丝光沸石）、中 (ZSM-5，斜发沸石）和小（菱沸石，ZK-4，ZK-5) 孔沸石，其中 Fe-ZSM-5 是优选的。其中未教授或提出与中孔和大孔沸石相比使用小孔沸石的任何优点。另外，ZK-4 沸石为潜在水热不稳定。

[0015] 美国专利 4,735,927 公开一种对硫中毒具有稳定性的挤出型 NH_3-SCR 催化剂，所述催化剂包含锐钛矿形式的高表面积二氧化钛和天然或合成沸石。沸石必须为酸形式，或者可在催化产物中热转化成酸形式。适合沸石的实例包括丝光沸石、天然斜发沸石、毛沸石、片沸石、镁碱沸石、天然八面沸石或其合成对应物沸石 Y、菱沸石和钠菱沸石。优选的沸石为天然斜发沸石，这种沸石可与另一种酸稳定沸石混合，如菱沸石。催化剂可任选包含少量（至少 0.1％元素重量）氧化钒、氧化铜、氧化钼或其组合的前体形式的助催化剂（例如 0.2％重量 Cu 和最多 1.6％重量 V)。挤出型催化剂一般不太耐用，具有较低的化学强度，需要更多催化剂物质取得相同活性，并且比施加到惰性单片基质的催化剂涂层制备起来更为复杂。

[0016] 美国专利 5,417,949 也公开一种挤出型 NH_3-SCR 催化剂，所述催化剂包含具有最多 12 的约束指数的沸石和二氧化钛粘合剂。其中有意不存在过渡金属助催化剂。（“约束指数”为确定沸石形状选择性催化性质的试验。其比较在竞争条件下正己烷及其异构体 3- 甲基戊烷裂化的反应速率（见 V. J. Frillette 等人，J Catal. 67(1991)218))。

[0017] 美国专利 5,589,147 公开一种包含分子筛和金属的氨 SCR 催化剂，所述催化剂可涂覆于基质单片上。用于发明的分子筛不限于任何具体分子筛物质，一般包括所有金属硅酸盐、金属磷酸盐、硅磷铝酸盐和分层及柱状分层物质。金属一般选自至少一种周期表第 IIIA、IB、IIB、VA、VIA、VIIA、VIIIA 族的金属及其组合。这些金属的实例包括至少一种铜、锌、钒、铬、锰、钴、铁、镍、铑、钯、铂、钼、钨、铈及其混合物。

[0018] US5,589,147 的公开关于小孔沸石（如文中定义）是否在发明方法中应用是不明确的。例如，一方面虽然涵盖分子筛 SAPO-34，但也提到某些小孔沸石作为可能的沸石用于发明中，即毛沸石和菱沸石。另一方面也提供表列出一些一般沸石的约束指数 (CI) 值，包括适合作为催化剂用于发明方法的一些沸石。表中的大部分 CI 值充分低于 10，其中毛沸石（在 316℃为 38）和 ZSM-34（在 371℃为 50）为值得注意的例外情况。然而，显然优选在发明的方法中使用中孔径沸石，例如具有约 5 至小于 7 埃孔径的那些沸石。具体地讲，公开解释中孔径沸石是优选的，因为它们允许约束出入晶内自由空间：“中孔径沸石 ... 具有有效孔径例如以自由吸附正己烷 ... 如果晶体中的唯一孔窗由氧原子 8 元环形成，则排除大于正己烷横截面的分子进入，并且此沸石不为中孔径物质”。其中只举例说明挤出的 Fe-ZSM-5。

[0019] WO2004/002611 公开一种含二氧化铈掺杂的硅铝酸盐沸石的 NH_3-SCR 催化剂。

[0020] US6,514,470 公开一种催化还原含氮氧化物和还原剂物质的排气流中的 NO_x 的方法。催化剂包含铝硅酸盐物质和基于催化剂总重量最多约 0.1％重量的金属。所有实例均使用镁碱沸石。

[0021] Long 等人 Journal of Catalysis207(2002)274-285 报告对用氨选择性催化还原 NO 的 Fe^{3+}- 交换沸石的研究。研究的沸石为丝光沸石、斜发沸石、β 沸石、镁碱沸石和菱沸石。已发现，在研究条件下 SCR 活性按以下次序降低 :Fe- 丝光沸石＞ Fe- 斜发沸石＞ Fe- 镁碱沸石＞ Fe-β ＞ Fe- 菱沸石。用于制备 Fe- 菱沸石的菱沸石为天然存在矿物。

[0022] 美国专利 4,961,917 公开一种 NH_3-SCR 催化剂，所述催化剂包含具有至少约 10 的二氧化硅：氧化铝比率和在所有三个结晶维由具有至少约 7 埃平均动力学孔径的孔互连的孔结构的沸石和 Cu 或 Fe 助催化剂。据说这类催化剂具有高活性，降低的 NH_3 氧化，和降低的硫中毒。沸石 β 和沸石 Y 为满足所需限定的两种沸石。

[0023] 美国专利 3,895,094 公开一种利用至少 6 埃晶间孔径的沸石催化剂的 NH_3-SCR 方法。其中未提到沸石与过渡金属交换。

[0024] 美国专利 4,220,632 也公开一种 NH_3-SCR 方法，这一次利用 3-10 埃孔径的 Na 或 H 式沸石。

[0025] WO02/41991 公开用于 NH_3-SCR 的金属助催化的沸石 β，其中沸石经预处理，以提高其水热稳定性。

[0026] 在本领域需要 SCR 催化剂，所述催化剂具有相对较佳的低温 SCR 活性，具有相对较高的对 N_2 的选择性，特别是低 N_2O 生成，具有相对较佳的热耐受性，并且相对抗烃抑制。我们现在已发现满足或有助于此需要的一类含过渡金属的沸石。

[0027] 一方面，本发明提供一种使气体中的氮氧化物转化成氮的方法，所述方法通过在含至少一种过渡金属的沸石催化剂存在下使氮氧化物与含氮还原剂接触进行，其中沸石为含 8 个四面体原子最大环尺寸的小孔沸石，其中至少一种过渡金属选自 Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Zn、Ga、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Re、Ir 和 Pt。

[0028] “含至少一种过渡金属的沸石催化剂”是指已通过离子交换、浸渍或同晶取代等加上一种或多种金属的沸石结构。“含过渡金属的沸石催化剂”和“含至少一种过渡金属的沸石催化剂”及类似术语在本文中可互换使用。

[0029] 应了解，由框架类型编号定义沸石旨在包括“类型物质”和任何及所有的同种型框架物质。(“类型物质”为首先用于确定框架类型的物质)。参考表 1，表 1 列出用于本发明的一系列说明性沸石类沸石框架物质。为避免疑虑，除非另外澄清，本文由名称对沸石的引用 (例如“菱沸石”) 为沸石物质本身 (在本实例中为天然存在类型物质菱沸石)，而非由单独沸石可能所属框架类型编号命名的任何其他物质，例如一些其他同种型框架物质。因此，例如，在附加权利要求不要求一种沸石催化剂的权利时，放弃者应被窄范围解释，以使“其中含过渡金属的小孔沸石不为 Cu/ 菱沸石”旨在排除类型物质，而不排除任何同种型框架物质，如 SAPO-34 或 SSZ-13。同样，本文所用 FTC 是指由 FTC 限定的类型物质和所有同种型框架物质。关于更多资料，请读者转向国际沸石协会的网站 www.iza-online.org。

[0030] 沸石类型物质 (如天然存在 (即矿物) 菱沸石) 和相同框架类型编号内的同种型的区别不仅任意，而且反映物质间性质的差异，这又可在本发明方法中产生活性差异。例如，除了以下参考 Long 等人 Journal ofCatalysis207(2002)274-285 的注解外，天然存在

的菱沸石具有比硅铝酸盐同种型（如 SSZ-13）更低的二氧化硅：氧化铝比率，天然存在的菱沸石具有比硅铝酸盐同种型（如 SSZ-13）更低的酸性，并且在本发明的方法中这种物质的活性相对较低（见实施例 13 中 Cu/ 天然存在菱沸石与 Cu/SAPO-34 的比较）。

[0031] 用于本发明的沸石催化剂可涂覆于适合的基质单片上，或者可形成挤出型催化剂，但优选用于催化剂涂层。

[0032] 虽然现有技术（如以上背景部分中讨论的文献）确实提到用于利用含氮还原剂使气体中的氮氧化物转化成氮的含至少一种过渡金属的几种小孔沸石，但在现有技术中没有我们能够发现使用含至少一种过渡金属的小孔沸石用于此用途的具体优点的认识。因此，现有技术无差别地提出使用含至少一种过渡金属的大、中和小孔沸石。因此，我们寻求排除已只在此环境涉及的含至少一种过渡金属的任何具体小孔沸石。

[0033] 关于这一点，在一个实施方案中，沸石催化剂不为 Co、Ga、Mn、In 或 Zn 之一或其两种或更多种的任何组合 / 柱沸石（见美国专利 6,514,470）。在另一个实施方案中，含过渡金属的小孔沸石不为 Cu/ 菱沸石、Mo/ 菱沸石、Cu-Mo/ 菱沸石、Cu/ 毛沸石、Mo/ 毛沸石或 Cu-Mo/ 毛沸石（见美国专利 4,735,927）。在另一个实施方案中，含过渡金属的小孔沸石不为 Ce/ 毛沸石（见 WO2004/002611）。在另一个实施方案中，含过渡金属的小孔沸石不为 Fe/ 菱沸石、Fe/ZK-5、Fe/ZK-4、Fe- 稀土 / 菱沸石、Fe- 稀土 /ZK-5 或 Fe- 稀土 /ZK-4（见 WO00/72965）。另外，虽然 WO00/72965 公开一般使用 Ce/SAPO 沸石和 Ce- 稀土 /SAPO 沸石，但未公开在发明中应用任何具体小孔 SAPO 沸石，如 SAPO-17、SAPO-18、SAPO-34、SAPO-35、SAPO-39、SAPO-43 和 SAPO-56。在另一个实施方案中，含过渡金属的小孔沸石不为 Fe/ 菱沸石（见 Long 等人 Journal of Catalysis207(2002)274-285）。虽然由于以上所给原因我们不相信美国专利 5,589,147 公开使用根据本发明方法的含至少一种过渡金属的小孔沸石，但为保险起见，根据另一个实施方案，沸石催化剂不为任何铜、锌、铬、锰、钴、铁、镍、铑、钯、铂、钼、铈之一或其混合物 / 任何硅铝酸盐菱沸石、硅铝酸盐毛沸石、硅铝酸盐 ZSM-34 和 SAPO-34 之一。在另一个实施方案中，含过渡金属的沸石催化剂不为 LTA 或 Fe/CHA。

[0034] 应了解，菱沸石为根据本文采用定义的小孔沸石，以上提到的 Long 等人的文章报告 Fe/ 菱沸石具有任何试验催化剂的最差活性。不受任何理论限制，我们相信在此研究中 Fe/ 菱沸石的不良性能是由于两个主要原因。首先，天然菱沸石可能包含碱性金属阳离子，包括钾、钠、锶和钙。为了得到活性物质，碱性金属阳离子需要以例如铁阳离子交换，因为碱性金属为沸石酸部位的已知毒物。在所报告的研究中，为了“洗出”现有的阳离子，天然矿物首先用 NH_4Cl 溶液处理。然而，我们相信报告差活性的一个解释是此研究的菱沸石中酸性部位由于碱性金属阳离子保持中毒。

[0035] 其次，铁离子可能在离子交换介质中与适合的配位体形成金属络合物（配位化合物）。关于这一点，我们注意到 Long 等人用 $FeCl_2$ 水溶液进行离子交换。由于沸石孔相对较小，大的配位化合物可能不能进入位于孔内的活性部位。

[0036] 应了解，例如从以下表 1 了解，“MeAPSO”和“MeAlPO”是指用一种或多种金属取代的类沸石。适合取代金属包括但不限于一种或多种 As、B、Be、Co、Fe、Ga、Ge、Li、Mg、Mn、Zn 和 Zr。

[0037] 在一个具体实施方案中，用于本发明的小孔沸石可选自硅铝酸盐沸石、金属取代的硅铝酸盐沸石和磷铝酸盐沸石。

[0038] 用于本发明的磷铝酸盐沸石包括磷铝酸盐 (AlPO) 沸石、金属取代的磷铝酸盐 (MeAlPO) 沸石、硅磷铝酸盐 (SAPO) 沸石和金属取代的硅磷铝酸盐 (MeAPSO) 沸石。

[0039] 应了解，本发明扩展到催化剂涂层和挤出型基质单片，包括本发明的含过渡金属的小孔沸石和非小孔沸石（无论金属化与否）两者，如中孔、大孔和介孔沸石（无论含过渡金属与否），因为此组合也得到使用小孔沸石本身的优点。还应了解，用于本发明的催化剂涂层和挤出型基质单片可包括含两种或更多种过渡金属的小孔沸石的组合。另外，在此组合中各小孔沸石可包含一种或多种过渡金属，各金属选自以上限定组，例如，第一小孔沸石可包含 Cu 和 Fe 两者，与第一小孔沸石组合的第二小孔沸石可包含 Ce。

[0040] 在本发明中，我们已发现含过渡金属的小孔沸石为用 NH_3 SCRNO_x 的有利催化剂。与含过渡金属的中孔、大孔或介孔沸石催化剂比较，含过渡金属的小孔沸石催化剂显示显著改善的 NO_x 还原活性，尤其在低温。它们也显示对 N_2 的高选择性（例如低 N_2O 生成）和优良的水热稳定性。另外，含至少一种过渡金属的小孔沸石比较大孔沸石更抗烃抑制，较大孔沸石如中孔沸石（含 10 最大环尺寸的沸石），如 ZSM-5，或大孔沸石（具有 12 最大环尺寸的沸石），如 β 沸石。用于本发明的小孔磷铝酸盐沸石包括 SAPO-17、SAPO-18、SAPO-34、SAPO-35、SAPO-39、SAPO-43 和 SAPO-56。

[0041] 在一个实施方案中，小孔沸石选自由 ACO、AEI、AEN、AFN、AFT、AFX、ANA、APC、APD、ATT、CDO、CHA、DDR、DFT、EAB、EDI、EPI、ERI、GIS、GOO、IHW、ITE、ITW、LEV、KFI、MER、MON、NSI、OWE、PAU、PHI、RHO、RTH、SAT、SAV、SIV、THO、TSC、UEI、UFI、VNI、YUG 和 ZON 组成的框架类型编码。

[0042] 用于本发明的沸石可包括经处理以提高水热稳定性的那些沸石。提高水热稳定性的说明性方法包括：

[0043] (i) 脱铝：通过汽蒸，并用酸或络合剂（例如 EDTA- 乙二胺四乙酸）酸提取；用酸和 / 或络合剂处理；用 $SiCl_4$ 的气态流处理（用 Si 代替沸石框架中的 Al）；

[0044] (ii) 阳离子交换 - 使用多价阳离子，如 La；和

[0045] (iii) 使用含磷化合物（参阅例如美国专利 5,958,818）。

[0046] 我们相信，小孔沸石可通过分子筛效应使烃的有害影响减小到最低限度，其中小孔沸石允许 NO 和 NH_3 扩散到孔内的活性部位，而烃分子扩散则受到限制。关于这一点，$NO(3.16Å)$和$NH_3(2.6Å)$两者的动力学直径均小于例如在柴油机排气中存在的一般烃 (C_3H_6 ～4.5Å，

[0047] n-C_8H_{18} ～4.30Å，C_7H_8 ～6.0Å）的直径。因此，在一个实施方案中，用于本发明的小孔沸石催化剂具有在至少一个维小于4.3Å的孔径。适合小孔沸石的说明性实例阐明于表 1。

[0048] 表 1：用于本发明的小孔沸石的详细资料

[0049]

沸石框架类型(由框架类型编号表示)	类型物质*和说明性同种型框架结构	维数	孔径(Å)	附加说明
ACO	*ACP-1	3D	3.5x2.8，3.5x3.5	环大小-8,4
AEI	*AlPO-18	3D	3.8x3.8	环大小-8,6,4
	[Co-Al-P-O] -AEI			
	SAPO-18			
	SIZ-8			
	SSZ-39			
AEN	*AlPO-EN3	2D	4.3x3.1, 2.7x5.0	环大小-8,6,4
	AlPO-53 (A)			
	AlPO-53(B)			
	[Ga-P-O] -AEN			
	CFSAPO-1A			
	CoIST-2			
	IST-2			
	JDF-2			
	MCS-1			
	MnAPO-14			
	Mu-10			
	UiO-12-500			
	UiO-12-as			
AFN	*AlPO-14	3D	1.9x4.6, 2.1x4.9, 3.3x4.0	环大小-8,6,4
	| $(C_3N_2H_{12})$-[Mn-Al-P-O]-AFN |			
	GaPO-14			
AFT	*AlPO-52	3D	3.8x3.2, 3.8x3.6	环大小-8,6,4
AFX	*SAPO-56	3D	3.4x3.6	环大小-8,6,4
	MAPSO-56, M=Co,Mn,Zr			
	SSZ-16			
ANA	*方沸石	3D	4.2x1.6	环大小-8,6,4
	$AlPO_4$-铯榴石			
	AlPO-24			

[0050]

[0051]

沸石框架类型(由框架类型编号表示)	类型物质*和说明性同种型框架结构	维数	孔径(Å)	附加说明
	铵白榴石			
	[Al-Co-P-O]-ANA			
	[Al-Si-P-O]-ANA			
	| Cs- | [Al-Ge-O]-ANA			
	| Cs- | [Be-Si-O]-ANA			
	| Cs_{16} | $[Cu_8Si_{40}O_{96}]$-ANA			
	| Cs-Fe | [Si-O]-ANA			
	| Cs-Na-(H_2O) | [Ga-Si-O]-ANA			
	[Ga-Ge-O]-ANA			
	| K- | [B-Si-O]-ANA			
	| K- | [Be-B-P-O]-ANA			
	| Li- | [Li-Zn-Si-O]-ANA			

[0052]

	| Li-Na | [Al-Si-O]-ANA			
	| Na- | [Be-B-P-O]-ANA			
	| (NH_4)- | [Be-B-P-O]-ANA			
	| (NH_4)- | [Zn-Ga-P-O]-ANA			
	[Zn-As-O]-ANA			
	Ca-D			
	香花石			
	白榴石			
	Na-B			
	铯榴石			
	斜钙沸石			
APC	*AlPO-C	2D	3.7x3.4, 4.7x2.0	环大小-8,6,4
	AlPO-H3			
	CoAPO-H3			
APD	*AlPO-D	2D	6.0x2.3, 5.8x1.3	环大小-8,6,4
	APO-CJ3			
ATT	*AlPO-12-TAMU	2D	4.6x4.2, 3.8x3.8	环大小-8,6,4
	AlPO-33			
	RMA-3			
CDO	*CDS-1	2D	4.7x3.1, 4.2x2.5	环大小-8,5
	MCM-65			

[0053]

沸石框架类型(由框架类型编号表示)	类型物质*和说明性同种型框架结构	维数	孔径(Å)	附加说明
	UZM-25			
CHA	*菱沸石	3D	3.8x3.8	环大小-8,6,4
	AlPO-34			
	[Al-As-O]-CHA			
	[Al-Co-P-O] -CHA			
	| Co | [Be-P-O]-CHA			
	| $Co_3(C_6N_4H_{24})_3(H_2O)_9$ | $[Be_{18}P_{18}O_{72}]$-CHA			

[0054]

	[Co-Al-P-O] -CHA			
	| Li-Na | [Al-Si-O]-CHA			
	[Mg-Al-P-O]-CHA			
	[Si-O]-CHA			
	[Zn-Al-P-O]-CHA			
	[Zn-As-O]-CHA			
	CoAPO-44			
	CoAPO-47			
	DAF-5			
	GaPO-34			
	K-菱沸石			
	Linde D			
	Linde R			
	LZ-218			
	MeAPO-47			
	MeAPSO-47			
	$(Ni(deta)_2)$-UT-6			
	Phi			
	SAPO-34			
	SAPO-47			
	SSZ-13			
	UiO-21			
	钾菱沸石(Willhendersonite)			
	ZK-14			
	ZYT-6			
DDR	*Deca-dodecasil 3R	2D	4.4x3.6	环大小-8,6,5,4
	[B-Si-O]-DDR			
	σ-1			
	ZSM-58			
DFT	*DAF-2	3D	4.1x4.1,4.7x1.8	环大小-8,6,4
	ACP-3，[Co-Al-P-O]-DFT			

[0055]

沸石框架类型(由框架类型编号表示)	类型物质*和说明性同种型框架结构	维数	孔径(Å)	附加说明
	[Fe-Zn-P-O]-DFT			
	[Zn-Co-P-O]-DFT			
	UCSB-3GaGe			

	UCSB-3ZnAs			
	UiO-20，[Mg-P-O]-DFT			
EAB	*TMA-E	2D	5.1x3.7	环大小-8,6,4
	贝尔伯格石(Bellbergite)			
EDI	*钡沸石(Edingtopite)	3D	2.8x3.8,3.1x2.0	环大小-8,4
	| $(C_3H_{12}N_2)_{2.5}$ | $[Zn_5P_5O_{20}]$-EDI			
	[Co-A1-P-O]-EDI			
	[Co-Ga-P-O]-EDI			
	| Li- | [Al-Si-O]-EDI			
	| Rb_7 Na $(H_2O)_3$ | $[Ga_8Si_{12}O_{40}]$-EDI			
	[Zn-As-O]-EDI			
	K-F			
	Linde F			
	沸石 N			
EPI	*柱沸石	2D	4.5x3.7,3.6x3.6	环大小-8,4
ERI	*毛沸石	3D	3.6x5.1	环大小-8,6,4
	AlPO-17			
	Linde T			
	LZ-220			
	SAPO-17			
	ZSM-34			.
GIS	*斜方钙沸石(Gismondine)	3D	4.5x3.1,4.8x2.8	环大小-8,4
.	斜碱沸石(Amicite)			
	[Al-Co-P-O]-GIS			
	[Al-Ge-O]-GIS			
	[Al-P-O]-GIS			
	[Be-P-O]-GIS			
	| $(C_3H_{12}N_2)_4$ | $[Be_8P_8O_{32}]$-GIS			
	| $(C_3H_{12}N_2)_4$ | $[Zn_8P_8O_{32}]$-GIS			
	[Co-Al-P-O]-GIS			
	[Co-Ga-P-O]-GIS			
	[Co-P-O]-GIS			

[0056]

[0057]

[0058]

沸石框架类型(由框架类型编号表示)	类型物质*和说明性同种型框架结构	维数	孔径(Å)	附加说明
	| Cs_4 | $[Zn_4B_4P_8O_{32}]$-GIS			
	[Ga-Si-O]-GIS			
	[Mg-Al-P-O]-GIS			
	| $(NH_4)_4$ | $[Zn_4B_4P_8O_{32}]$-GIS			
	| Rb_4 | $[Zn_4B_4P_8O_{32}]$-GIS			
	[Zn-Al-As-O]-GIS			
	[Zn-Co-B-P-O]-GIS			
	[Zn-Ga-As-O]-GIS			
.	[Zn-Ga-P-O]-GIS			
	十字沸石(Garronite)			
	戈硅钠铝石(Gobbinsite)			
	MAPO-43			.
	MAPSO-43			
	Na-P1			
	Na-P2			
	SAPO-43			
	TMA-(斜方钙沸石)			
GOO	*古柱沸石(Goosecreekite)	3D	2.8x4.0, 2.7x4.1, 4.7x2.9	环大小-8,6,4
IHW	*ITQ-32	2D	3.5x4.3	环大小-8,6,5,4
ITE	*ITQ-3	2D	4.3x3.8, 2.7x5.8	环大小-8,6,5,4
	Mu-14			
	SSZ-36			
ITW	*ITQ-12	2D	5.4x2.4, 3.9x4.2	环大小-8,6,5,4
LEV	*插晶菱沸石(Levyne)	2D	3.6x4.8	环大小-8,6,4
	AlPO-35			
	CoDAF-4			

[0059]

	LZ-132			
	NU-3			
	RUB-1 [B-Si-O]-LEV			
	SAPO-35			
	ZK-20			
.	ZnAPO-35			
KFI	ZK-5	3D	3.9x3.9	环大小-8,6,4
	| 18-冠醚-6 | [Al-Si-O]-KFI			
	[Zn-Ga-As-O]-KFI		.	

[0060]

沸石框架类型(由框架类型编号表示)	类型物质*和说明性同种型框架结构	维数	孔径(Å)	附加说明
	(Cs,K)-ZK-5			
	P			
.	Q			
MER	*麦钾沸石(Merlinoite)	3D	3.5x3.1,3.6x2.7,5.1x3.4,3.3x3.3	环大小-8,4
	[Al-Co-P-O]-MER			
	| Ba-| [Al-Si-O]-MER			
	| Ba-Cl-| [Al-Si-O]-MER			
	[Ga-Al-Si-O]-MER			.
	| K-| [Al-Si-O]-MER			
	| NH_4-| [Be-P-O]-MER			
	K-M			
	Linde W			
	沸石 W			.
MON	*蒙特索马石(Montesommaite)	2D	4.4x3.2,3.6x3.6	环大小-8,5,4
	[Al-Ge-O]-MON			
NSI	*Nu-6(2)	2D	2.6x4.5,2.4x4.8	环大小-8,6,5
	EU-20			
OWE	*UiO-28	2D	4.0x3.5,4.8x3.2	环大小-8,6,4
	ACP-2			
PAU	*方碱沸石(paulingite)	3D	3.6x3.6	环大小

[0061]

				-8,6,4
	[Ga-Si-O]-PAU			
	ECR-18			
PHI	*钙十字沸石(phillipsite)	3D	3.8x3.8, 3.0x4.3,3.3x 3.2	环大小-8,4
	[Al-Co-P-O]-PHI			
	DAF-8			
	交沸石			
	钡钙十字石(Wellsite)			
	ZK-19			
RHO	*Rho	3D	3.6x3.6	环大小-8,6,4
	[Be-As-O]-RHO			;
	[Be-P-O]-RHO			
	[Co-Al-P-O]-RHO			
	|H-|[Al-Si-O]-RHO			
	[Mg-Al-P-O]-RHO			
	[Mn-Al-P-O]-RHO			
	| Na_{16} Cs_8 | $[Al_{24}Ge_{24}O_{96}]$-RHO			

[0062]

沸石框架类型(由框架类型编号表示)	类型物质*和说明性同种型框架结构	维数	孔径(Å)	附加说明
	|NH_4-|[Al-Si-O]-RHO			
	|Rb-|[Be-As-O]-RHO			
	硅镓酸盐(Gallosilicate)ECR-10			
	LZ-214			
	磷铍锂石(Pahasapaite)			
RTH	*RUB-13	2D	4.1x3.8,5.6x 2.5	环大小-8,6,5,4
	SSZ-36			
	SSZ-50			
SAT	*STA-2	3D	5.5x3.0	环大小-8,6,4
SAV	*Mg-STA-7	3D	3.8x3.8,3.9x 3.9	环大小-8,6,4
	Co-STA-7			

[0063]

	Zn-STA-7			
SBN	*UCSB-9	3D	TBC	环大小-8,4,3
	SU-46			
SIV	*SIZ-7	3D	3.5x3.9, 3.7x3.8,3.8x3.9	环大小-8,4
THO	*杆沸石(Thomsonite)	3D	2.3x3.9, 4.0x2.2,3.0x2.2	环大小-8,4
	[Al-Co-P-O]-THO			
	[Ga-Co-P-O]-THO			
	$\|Rb_{20}\|[Ga_{20}Ge_{20}O_{80}]$-THO			
	[Zn-Al-As-O]-THO			
	[Zn-P-O]-THO			
	[Ga-Si-O]-THO)			
	[Zn-Co-P-O]-THO			
TSC	*Tschörtnerite	3D	4.2x4.2, 5.6x3.1	环大小-8,6,4
UEI	*Mu-18	2D	3.5x4.6, 3.6x2.5	环大小-8,6,4
UFI	*UZM-5	2D	3.6x4.4,3.2x3.2 (笼)	环大小-8,6,4
VNI	*VPI-9	3D	3.5x3.6, 3.1x4.0	环大小-8,5,4,3
YUG	*汤河原沸石	2D	2.8x3.6, 3.1x5.0	环大小-8,5,4
	Sr-Q			
ZON	*ZAPO-M1	2D	2.5x5.1, 3.7x4.4	环大小-8,6,4
	GaPO-DAB-2			
	UiO-7			

[0064] 具体用于处理贫油燃烧内燃机排气（例如机动车排气）中的 NO_x 的小孔沸石列于表 2 中。

[0065] 表 2 :用于处理贫油燃烧内燃机排气的优选小孔沸石

[0066]

结构	沸石
CHA	SAPO-34
	AlPO-34
	SSZ-13
LEV	插晶菱沸石
	Nu-3
	LZ-132
	SAPO-35
	ZK-20
ERI	毛沸石
	ZSM-34
	Linde T 型
DDR	Deca-dodecasil3R
	σ-1
KFI	ZK-5
	18- 冠醚 -6
	[Zn-Ga-As-O]-KFI
EAB	TMA-E
PAU	ECR-18
MER	麦钾沸石
AEI	SSZ-39
GOO	古柱沸石
YUG	汤河原沸石
GIS	P1
VNI	VPI-9

[0067] 用于本发明的小孔硅铝酸盐沸石可具有2至300的二氧化硅：氧化铝比率(SAR)，任选4至200，优选8至150。应了解，较高SAR比率优选提高热稳定性，但可能负面影响过渡金属交换。因此，在选择优选的物质中，可考虑SAR，以在这两种性质之间取得平衡。

[0068] 含氮氧化物的气体可以5,000hr^{-1}至500,000hr^{-1}的气体时空间速度接触沸石催化剂，任选10,000hr^{-1}至200,000hr^{-1}。

[0069] 在一个实施方案中，用于本发明的小孔沸石不包括本文限定的磷铝酸盐沸石。在另一个实施方案中，用于本发明的小孔沸石（如本文限定）限于磷铝酸盐沸石（如本文限定）。在另一个实施方案中，用于本发明的小孔沸石为硅铝酸盐沸石和金属取代的硅铝酸盐沸石（而不为本文限定的磷铝酸盐沸石）。

[0070] 用于本发明的小孔沸石可具有三维维数（即，在所有三个结晶维互连的孔结构）或二维维数。在一个实施方案中，用于本发明的小孔沸石由具有三维维数的沸石组成。在另一个实施方案中，用于本发明的小孔沸石由具有二维维数的沸石组成。

[0071] 在一个实施方案中，至少一种过渡金属选自Cr、Ce、Mn、Fe、Co、Ni和Cu。在一个优选的实施方案中，至少一种过渡金属选自Cu、Fe和Ce。在一个具体实施方案中，至少一种过渡金属由Cu组成。在另一个具体实施方案中，至少一种过渡金属由Fe组成。在另一个具体实施方案中，至少一种过渡金属为Cu和/或Fe。

[0072] 可在含至少一种过渡金属的沸石中包含的至少一种过渡金属的总量可以为基于含至少一种过渡金属的沸石催化剂的总重量0.01至20％重量。在一个实施方案中，可包含的至少一种过渡金属的总量可以为0.1至10％重量。在一个具体实施方案中，可包含的至少一种过渡金属的总量为0.5至5％重量。

[0073] 用于本发明的优选含过渡金属的二维小孔沸石由Cu/LEV组成，如Cu/Nu-3，而用于本发明的优选含过渡金属的三维小孔沸石/磷铝酸盐沸石由Cu/CHA组成，如Cu/SAPO-34或Cu/SSZ-13。在另一个实施方案中，特别在例如通过用适合的氧化催化剂（见下）将NO/NO_2比率调节到约1：1时，优选使用含铁的沸石催化剂，如Fe-CHA，例如Fe/SAPO-34或Fe/SSZ-13。初步分析表明Cu/SSZ-13和Cu/Nu-3比相当的Cu/SAPO-34更抗延时剧烈高温贫水热老化（在4.5％ H_2O/空气混合物中900℃经历3小时，参看实施例4）。

[0074] 可通过任何可行方法在沸石中包含至少一种过渡金属。例如，可在沸石已合成后加入，例如通过初始湿润或交换方法；或者在沸石合成期间加入至少一种金属。

[0075] 用于本发明的沸石催化剂可作为封闭底漆组分涂覆于适合的单片基质上，如金属或陶瓷流通单片基质或过滤器基质，如壁流过滤器或熔结的金属或部分过滤器（例如，公开于WO01/80978或EP1057519，后面的文献描述一种基质，所述基质包括至少减缓油烟通过的回旋流路）。或者，用于本发明的沸石可直接合成于基质上。或者，可使本发明的沸石催化剂形成挤出型流通催化剂。

[0076] 用于本发明的含至少一种过渡金属的小孔沸石催化剂可涂覆于适合的单片基质上。为制造挤出型基质单片涂覆于单片基质上的用于本发明的含沸石的封闭底漆组合物可包含选自氧化铝、二氧化硅、（非沸石）二氧化硅-氧化铝、天然存在的粘土、TiO_2、ZrO_2和SnO_2的粘合剂。

[0077] 在一个实施方案中，氮氧化物用还原剂在至少100℃温度还原。在另一个实施方案中，氮氧化物用还原剂在约150℃至750℃温度还原。后面的实施方案特别用于处理来自重

型和轻型柴油机的排气，特别是发动机包括含（任选催化）柴油机微粒过滤器的排气系统，微粒过滤器例如通过将烃注入过滤器上游的排气系统主动再生，其中用于本发明的沸石催化剂位于过滤器的下游。

[0078] 在一个具体实施方案中，温度为 175 至 550℃。在另一个实施方案中，温度为 175 至 400℃。

[0079] 在另一个实施方案中，氮氧化物还原在氧存在下进行。在一个供选的实施方案中，氮氧化物还原在无氧存在下进行。

[0080] 用于本申请的沸石包括天然和合成沸石，优选合成沸石，因为这种沸石可具有更均匀的二氧化硅：氧化铝比率 (SAR)、微晶大小、微晶形态学，并且没有杂质存在（例如碱土金属）。

[0081] 含氮还原剂源可以为氨本身、肼或任何适合的氨前体，如尿素 ($(NH_2)_2CO$)、碳酸铵、氨基甲酸铵、碳酸氢铵或甲酸铵。

[0082] 此方法可对得自燃料过程的气体进行，例如得自内燃机（无论是机动还是固定）、燃气轮机和燃煤或燃油发电厂。此方法也可用于处理来自工业过程（例如精炼）、来自精炼厂加热器和锅炉、加热炉、化学加工业、炼焦炉、城市废物处理厂和焚烧炉、咖啡烘烤设备等的气体。

[0083] 在一个具体实施方案中，此方法用于处理来自机动车贫油燃烧内燃机（如柴油机、贫油燃烧汽油机或由液化石油气或天然气提供动力的发动机）的排气。

[0084] 另一方面，本发明提供一种用于机动车贫油燃烧内燃机的排气系统，所述系统包括用于传送流动排气的导管、含氮还原剂源、在排气流路中布置的含至少一种过渡金属的沸石催化剂和用于使含氮还原剂计量进入位于沸石催化剂上游的流动排气的装置，其中沸石催化剂为含 8 个四面体原子最大环尺寸的小孔沸石，其中至少一种过渡金属选自 Cr、Mn、Fe、Co、Ce、Ni、Cu、Zn、Ga、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Re、Ir 和 Pt。

[0085] 为避免疑虑，用于本发明排气系统方面的含过渡金属的小孔沸石包括如上所述用于本发明方法的任何沸石。

[0086] 在一个实施方案中，沸石催化剂涂覆于流通单片基质（即，具有轴向通过整个部分的很多小的平行通道的蜂窝单片催化剂载体结构）或过滤器单片基质（如上所述的壁流过滤器等）上。在另一个实施方案中，使沸石催化剂形成挤出型催化剂。

[0087] 系统可包括在使用时用于控制计量装置的装置，以便只在确定沸石催化剂能够在或高于所需效率（如在高于 100℃、高于 150℃或高于 175℃）催化 NO_x 还原时使含氮还原剂计量进入流动排气。控制装置确定可由一个或多个适合的传感器输入辅助，传感器输入指示选自排气温度、催化剂床温度、加速器位置、系统中排气的质量流量、歧管真空、点火定时、发动机速度、排气的 λ 值、注入发动机的燃料的量、排气循环 (EGR) 阀的位置和因此 EGR 的量及升压的发动机条件。

[0088] 在一个具体实施方案中，控制计量响应直接（使用适合的 NO_x 传感器）或间接测定的排气中氮氧化物的量，如使用在控制装置中储存的预相关查表或图 - 使指示发动机条件的任何一个或多个上述输入与排气的预测 NO_x 含量相关。

[0089] 控制装置可包括预程序化处理器，如电子控制装置 (ECU)。

[0090] 可布置含氮还原剂的计量，使得在进入 SCR 催化剂的排气中存在以 1 ： 1 NH_3/NO 和

4 ： $3NH_3/NO_2$ 计算的 60％至 200％的理论氨。

[0091] 在另一个实施方案中，用于使排气中的一氧化氮氧化成二氧化氮的氧化催化剂可位于含氮还原剂计量进入排气的点的上游。在一个实施方案中，使氧化催化剂适应产生一种进入 SCR 沸石催化剂的气流，所述气流具有约 4 ： 1 至约 1 ： 3 的 NO ： NO_2 体积比率，例如在 250℃至 450℃氧化催化剂入口的排气温度。此设想公开于 S.Kasaoka 等人“Effect of Inlet NO/NO_2Molar Ratio and Contribution of Oxygen in theCatalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Ammonia”（用氨催化还原氮氧化物中入口 NO/NO_2 摩尔比率的影响和氧的作用），Nippon KagakuKaishi，1978，No.6，pp.874-881 和 WO99/39809。

[0092] 氧化催化剂可包括在流通单片基质上涂覆的至少一种铂族金属（或这些的某种组合），如铂、钯或铑。在一个实施方案中，至少一种铂族金属为铂、钯或铂和钯两者的组合。铂族金属可负载于高表面积封闭底漆组分上，如氧化铝、沸石（如硅铝酸盐沸石）、二氧化硅、非沸石二氧化硅 - 氧化铝、二氧化铈、二氧化锆、二氧化钛或含二氧化铈和二氧化锆两者的混合或复合氧化物。

[0093] 在另一个实施方案中，适合的过滤器基质位于氧化催化剂和沸石催化剂之间。过滤器基质可选自任何以上所述基质，例如壁流过滤器。在催化过滤器时，例如利用以上讨论种类的氧化催化剂，优选含氮还原剂计量的点位于过滤器和沸石催化剂之间。或者，如果未催化过滤器，可使计量含氮还原剂的装置位于氧化催化剂和过滤器之间。应了解，此布置公开于 WO99/39809 中。

[0094] 在另一个实施方案中，用于本发明的沸石催化剂涂覆于位于氧化催化剂下游的过滤器上。在过滤器包含用于本发明的沸石催化剂时，含氮还原剂计量的点优选位于氧化催化剂和过滤器之间。

[0095] 在一个实施方案中，控制装置只在排气温度为至少 100℃时使含氮还原剂计量进入流动排气，例如只在排气温度为 150℃至 750℃时。

[0096] 另一方面，本发明提供一种包括本发明的排气系统的机动车贫油燃烧发动机。

[0097] 机动车贫油燃烧内燃机可以为柴油机、贫油燃烧汽油机或由液化石油气或天然气提供动力的发动机。

[0098] 为了能够更充分地理解本发明，现在参考以下实施例，这些实施例只作为说明，并结合以下附图，其中：

[0099] 图 1 为显示在实验室反应器上进行的相对缓和贫水热老化后含过渡金属的硅铝酸盐催化剂与含过渡金属的磷铝酸盐 / 小孔沸石催化剂比较的 NO_x 转化率（气体时空间速度 $30,000hr^{-1}$）的曲线图；

[0100] 图 2 为显示在图 1 所示试验中 N_2O 生成的曲线图；

[0101] 图 3 为显示在实验室反应器上进行的相对缓和贫水热老化后 Cu/β 沸石和 Cu/SAPO-34 催化剂与含过渡金属的磷铝酸盐 / 小孔沸石催化剂比较的 NO_x 转化率（气体时空间速度 $100,000hr^{-1}$）的曲线图；

[0102] 图 4 为显示在实验室反应器上进行的相对剧烈贫水热老化后含过渡金属的硅铝酸盐催化剂与含过渡金属的磷铝酸盐 / 小孔沸石催化剂比较的 NO_x 转化率（气体时空间速度 $30,000hr^{-1}$）的曲线图；

[0103] 图 5 为显示新 Cu/ 沸石催化剂的 NO_x 转化率的曲线图；

[0104] 图 6 为显示老化 Cu/ 沸石催化剂的 NO_x 转化率的曲线图；

[0105] 图 7 为显示图 5 的新 Cu/ 沸石催化剂的 N_2O 生成的曲线图；

[0106] 图 8 为显示图 6 的老化 Cu/ 沸石催化剂的 N_2O 生成的曲线图；

[0107] 图 9 为显示在 300℃ NH_3SCR 期间将 HC 物质加到 Cu/ 沸石催化剂的影响的曲线图；

[0108] 图 10 为显示在 300℃ NH_3SCR 期间将烃物质加到 Cu/ 沸石催化剂后烃穿透的曲线图；

[0109] 图 11 为显示在 150℃流动通过 Cu 沸石催化剂的正辛烷的吸附分布的曲线图；

[0110] 图 12 为显示在 150℃ HC 吸附后 HC 物质对 Cu/ 沸石催化剂的温度程序解吸 (TPD) 的曲线图；

[0111] 图 13 为类似于图 6 的比较老化 Cu/σ-1、Cu-SAPO-34、Cu/SSZ-13 和 Cu/β 的 NO_x 转化活性的曲线图；

[0112] 图 14 为类似于图 8 的比较图 13 的老化 Cu/ 沸石催化剂的 N_2O 生成的曲线图；

[0113] 图 15 为类似于图 13 的比较老化 Cu/ZSM-34、Cu/SAPO-34、Cu/SSZ-13 和 Cu/β 催化剂的 NO_x 转化活性的曲线图；

[0114] 图 16 为比较新和老化 Cu-SAPO-34 和 Cu/SSZ-13 催化剂的 NO_x 转化活性的曲线图；

[0115] 图 17 为比较 Cu-SAPO-34 新样品与 Cu/ 天然存在菱沸石类型物质的 NO_x 转化活性的曲线图；

[0116] 图 18 为比较新 Cu/SAPO-34 与两种新 Cu/ 天然存在菱沸石类型物质在两个温度数据点的 NO_x 转化活性的条形图；

[0117] 图 19 为比较老化 Cu/β、Cu/SAPO-34、Fe/SAPO-34 和 Fe/SSZ-13 催化剂在两个温度数据点的 NO_x 转化活性的条形图；

[0118] 图 20 为对新 Fe/β 和 Fe/SSZ-13 催化剂比较将正辛烷引入原料气的烃抑制效果的条形图；

[0119] 图 21 为显示在图 20 的试验中引入正辛烷后烃穿透的曲线图；

[0120] 图 22 为比较新 Fe/SSZ-13 催化剂用 100％ NO 作为原料气组分利用 1 ∶ 1NO ∶ NO_2 对 NO_x 转化活性影响的条形图；

[0121] 图 23 为本发明的排气系统的一个实施方案的示意图。

[0122] 图 23 为本发明的排气系统的一个实施方案的示意图，其中柴油机 12 包括本发明的排气系统 10，排气系统 10 包括排气线 14，用于将来自发动机的排出气体通过尾管 15 输送到大气。在排气的流路中布置铂或铂 / 钯 NO 氧化催化剂 16，氧化催化剂涂覆于陶瓷流通基质单片上。陶瓷壁流过滤器 18 位于排气系统中氧化催化剂 16 的下游。

[0123] 同样涂覆于陶瓷流通基质单片上的铁 / 小孔沸石 SCR 催化剂 20 布置于壁流过滤器 18 的下游。NH_3 氧化清除或滑失 (slip) 催化剂 21 涂覆于 SCR 催化剂单片基质的下游端上。或者 NH_3 滑失催化剂可涂覆在位于 SCR 催化剂下游的单独基质上。提供装置 (注射器 22) 用于将含氮还原剂流体 (尿素 26) 从储器 24 注入在排气线 14 中传送的排气。注射器 22 用阀 28 控制，此阀又由电子控制装置 30 控制 (阀控制由虚线表示)。电子控制装置 30 接收来自位于 SCR 催化剂下游的 NO_x 传感器 32 的闭合回路反馈控制输入。

[0124] 在使用时，氧化催化剂 16 使 NO 被动氧化成 NO_2，微粒物质被捕获于过滤器 18 上，并在 NO_2 中燃烧。在由注射器 22 注入的尿素得到的氨存在下，从过滤器排出的 NO_x 在 SCR

催化剂 20 上还原。也应了解，进入 SCR 催化剂的排气的全部 NO_x 内含物中 NO 和 NO_2 的混合物（约 1 ： 1）合乎需要地用于 NO_x 在 SCR 催化剂上还原，因为它们更容易被还原成 N_2。NH_3 滑失催化剂 21 将 NH_3 氧化，另外排到大气中。类似布置描述于 WO99/39809。

实施例

[0125] 实施例 1- 制备新 5％重量 Fe/β β 或 SAPO-34 或 3％重量 SSZ-13 沸石催化剂的方法

[0126] 使市售 β 沸石、SAPO-34 或 SSZ-13 在 NH_4NO_3 溶液中进行 NH_4^+ 离子交换，然后过滤。在搅拌下将所得物质加到 $Fe(NO_3)_3$ 的水溶液。将浆料过滤，然后洗涤并干燥。重复此过程，以得到所需金属负载。将最终产物煅烧。

[0127] 实施例 2- 制备新 3％重量 Cu/ 沸石的方法

[0128] 使市售 SAPO-34、SSZ-13、σ -1、ZSM-34、Nu-3、ZSM-5 和 β 沸石在 NH_4NO_3 溶液中进行 NH_4^+ 离子交换，然后过滤。在搅拌下将所得物质加到 $Cu(NO_3)_2$ 的水溶液。将浆料过滤，然后洗涤并干燥。重复此过程，以得到所需金属负载。将最终产物煅烧。

[0129] 实施例 3- 贫水热老化

[0130] 在 4.5％ H_2O/ 空气混合物中，使通过实施例 1 和 2 得到的催化剂在 750℃贫水热老化 24 小时。

[0131] 实施例 4- 剧烈贫水热老化

[0132] 在 4.5％ H_2O/ 空气混合物中，使通过实施例 1 和 2 得到的催化剂在 900℃剧烈贫水热老化 1 小时。

[0133] 实施例 5- 延时剧烈贫水热老化

[0134] 在 4.5％ H_2O/ 空气混合物中，使通过实施例 1 和 2 得到的催化剂在 900℃剧烈贫水热老化 3 小时。

[0135] 实施例 6- 试验条件

[0136] 根据实施例 3 和 4，使根据实施例 1 制备的 Fe/β β 和根据实施例 2 制备的 Cu/β β、Cu/ZSM-5 和 Cu/SAPO-34 的单独样品老化，并在实验室装置中用以下气体混合物进行试验 :350ppm NO、350ppm NH_3、14％ O_2、4.5％ H_2O、4.5％ CO_2、余量 N_2。结果显示于图 1 至 4 中。

[0137] 同样对根据实施例 2 制备的 Cu/β β、Cu/ZSM-5、Cu/SAPO-34 和 Cu/Nu-3 进行试验，并根据实施例 3 老化，在实验室装置中用与上述相同的气体混合物进行试验，不同之处在于使用 12％ O_2。结果显示于图 5 至 8 中。

[0138] 实施例 7- 正辛烷吸附试验条件

[0139] 利用载入实验室装置的催化剂，在 300℃ NH_3SCR 期间 (350ppmNO、350ppm NH_3、12％ O_2、4.5％ H_2O、4.5％ CO_2，余量 N_2) 注入 1000ppm（作为 C1 当量）丙烯、正辛烷或甲苯。在 12％ O_2、4.5％ H_2O、4.5％ CO_2、余量 N_2 中，通过使温度以 10℃ / 分钟坡升测定烃解吸。

[0140] 实施例 8- 图 1 至 4 所示试验的结果

[0141] 图 1 比较温和老化后 Cu/SAPO-34 催化剂与一系列硅铝酸盐沸石负载的过渡金属催化剂 (Cu/ZSM-5、Cu/β 和 Fe/β）的 NO_x 还原效率。结果清楚地显示 Cu/SAPO-34 对于 NO_x 用 NH_3SCR 具有提高的低温活性。

[0142] 图 2 比较在催化剂上的 N_2O 生成。显然，与另外两种含 Cu 催化剂相比，Cu/SAPO-34 催化剂产生较低量的 N_2O。含 Fe 的催化剂也显示低 N_2O 生成，但如图 1 所示，Fe 催化剂在较低温度具有较小活性。

[0143] 图 3 比较 Cu/SAPO-34 催化剂与 Cu/β 催化剂在较高气体时空间速度试验的 NO_x 还原效率。在低反应温度，Cu/SAPO-34 催化剂具有比 Cu-β 催化剂显著更高的活性。

[0144] 图 4 显示强烈贫水热老化后 Cu/SAPO-34 催化剂和一系列硅铝酸盐沸石负载的过渡金属催化剂 (Cu/ZSM-5、Cu/β 和 Fe/β) 的 NO_x 还原效率。结果清楚地显示 Cu/SAPO-34 催化剂具有优良的水热稳定性。

[0145] 实施例 9- 图 5 至 12 所示试验的结果

[0146] 在图 5 中比较新 (即，未老化)Cu 负载于小孔沸石 SAPO-34 和 Nu-3 的 NH_3SCR 活性与 Cu 负载于较大孔沸石的活性。在强烈贫水热条件老化的相同催化剂的相应活性显示于图 6 中。比较新和老化活性分布显示，在 Cu 负载于小孔沸石上时只对硅铝酸盐沸石取得水热稳定性。

[0147] 对新和老化催化剂测定的 N_2O 生成分别显示于图 7 和 8 中。结果清楚地显示，通过使 Cu 负载于没有大孔的沸石，N_2O 生成显著减少。

[0148] 图 9 比较 SAPO-34 和 Nu-3 用作小孔沸石物质的实例时 HC 对 Cu/ 沸石催化剂的影响。为了比较，分别用 ZSM-5 和 β 沸石作为中孔和大孔沸石的实例。在 300℃ NH_3SCR 反应期间，使样品暴露于不同的 HC 物质 (丙烯、正辛烷和甲苯)。图 10 显示 HC 加入后相应的 HC 穿透。

[0149] 图 11 显示正辛烷在 150℃流动通过不同的 Cu/ 沸石催化剂的吸附分布。利用 Cu 负载于小孔沸石 SAPO-34 和 Nu-3，几乎立即观察到 HC 穿透，而利用 Cu 负载于 β 沸石和 ZSM-5 观察到显著 HC 吸收。图 12 显示作为升温函数的随后 HC 解吸分布，并且证明，在 Cu 负载于较大孔沸石上时储存大量 HC，而在利用小孔沸石时储存很少 HC。

[0150] 实施例 10- 图 13 和 14 所示试验的结果

[0151] 使根据实施例 2 制备的 Cu/SSZ-13、Cu/SAPO-34、Cu/σ-1 和 Cu/β 以类似于实施例 4 所述的方式老化，并根据实施例 6 试验。结果显示于图 13 中，从这些结果可以看到，强烈贫水热老化 Cu/SSZ-13、Cu/SAPO-34 和 Cu/σ-1 各样品的 NO_x 转化活性显著优于相应的大孔沸石 Cu/β。另外，从图 14 可以看到，Cu/β 比 Cu/ 小孔沸石催化剂产生显著更多的 N_2O。

[0152] 实施例 11- 图 15 所示试验的结果

[0153] 使根据实施例 2 制备的 Cu/ZSM-34、Cu/SAPO-34、Cu/SSZ-13 和 Cu/β 以类似于实施例 3 所述的方式老化，并根据实施例 6 试验。结果显示于图 15 中，从这些结果可以看到，贫水热老化 Cu/SSZ-13、Cu/SAPO-34 和 Cu/ZSM-34 各样品的 NO_x 转化活性显著优于相应的大孔沸石 Cu/β。

[0154] 实施例 12- 图 16 所示试验的结果

[0155] 根据实施例 2 制备 Cu/SSZ-13 和 Cu/SAPO-34 的新样品，各样品以类似于实施例 5 所述的方式老化。根据实施例 6 试验新 (即，未老化) 和老化样品，结果显示于图 16 中，从这些结果可以看到，即使在延时强烈贫水热老化后也保持 Cu/SSZ-13 的 NO_x 转化活性。

[0156] 实施例 13- 图 17 和 18 所示试验的结果

[0157] 根据实施例 2 制备 Cu/SAPO-34 和 Cu/SAR 约 4 的天然存在菱沸石类型物质，并根

据实施例 6 试验新物质。结果显示于图 17 中，从这些结果可以看到，天然存在 Cu/ 菱沸石的 NO_x 转化活性显著低于 Cu/SAPO-34。图 18 为比较根据实施例 2 制备的两种新 Cu/ 天然存在菱沸石类型物质在两个温度数据点 (200℃和 300℃) 的 NO_x 转化活性的条形图，第一菱沸石物质具有约 4 的 SAR，第二菱沸石物质具有约 7 的 SAR。可以看到，虽然 SAR7 菱沸石的 NO_x 转化活性优于 SAR4 菱沸石物质，但 SAR7 菱沸石物质的活性仍显著低于新 Cu/SAPO-34。

[0158] 实施例 14- 图 19 所示试验的结果

[0159] 根据实施例 2 制备 Cu/SAPO-34 和 Cu/β。根据实施例 1 制备 Fe/SAPO-34 和 Fe/SSZ-13。根据实施例 4 使样品老化，并根据实施例 6 试验老化的样品。在 350℃和 450℃数据点的 NO_x 活性显示于图 19 中，从图 19 可以看到，Cu/SAPO-34、Fe/SAPO-34 和 Fe/SSZ-13 样品显示可与 Cu/β 参比相比或比 Cu/β 参比更佳的性能。

[0160] 实施例 15- 图 20 和 21 所示试验的结果

[0161] 如实施例 7 所述新鲜试验根据实施例 1 制备的 Fe/SSZ-13 和 Fe/β，其中将正辛烷 (重复排气中未燃烧柴油燃料的影响) 在 8 分钟引入试验。图 20 中所示结果比较在正辛烷引入原料气 (HC-) 之前 8 分钟和在正辛烷引入原料气 (HC+) 之后 8 分钟引入试验的 NO_x 转化活性。可以看到，与 Fe/SSZ-13 相比，在正辛烷引入后 Fe/β 活性显著降低。我们相信，此影响是由于催化剂的焦化。

[0162] Fe/β 催化剂焦化造成 NO_x 转化活性显著降低这一假设可由图 21 所示结果支持，其中几乎直接在 8 分钟将正辛烷引入原料气之后在 Fe/SSZ-13 催化剂下游检测到 C1 烃。比较起来，对于 Fe/β 样品在流出物中观察到显著较低量的 C1 烃。由于对 Fe/β 样品在流出物中存在显著较少的 C1 烃，并且正辛烷必然已去了某处，结果表明它已在 Fe/β 催化剂上焦化，这促使 NO_x 转化活性损失。

[0163] 实施例 16- 图 22 所示试验的结果

[0164] 以类似于实施例 6 所述的方式新鲜 (即，未老化) 试验根据实施例 1 制备的 Fe/SSZ-13。然后用相同条件重复试验，不同之处在于 350ppmNO 用 175ppm NO 和 175ppm NO_2 代替，即 350ppm 总量 NO_x。两个试验的结果显示于图 22 中，从这些结果可以看到，可通过原料气中 NO_x 的 NO_2 含量增加到 1 ：1 得到显著改善。实际上，可使用位于 NH_3-SCR 催化剂上游的适合氧化催化剂，通过使例如柴油机排气中的 NO 氧化调节 NO ： NO_2 比率。

[0165] 为避免疑虑，本文提到的任何和所有现有技术文献的全部内容通过引用结合到本文中。

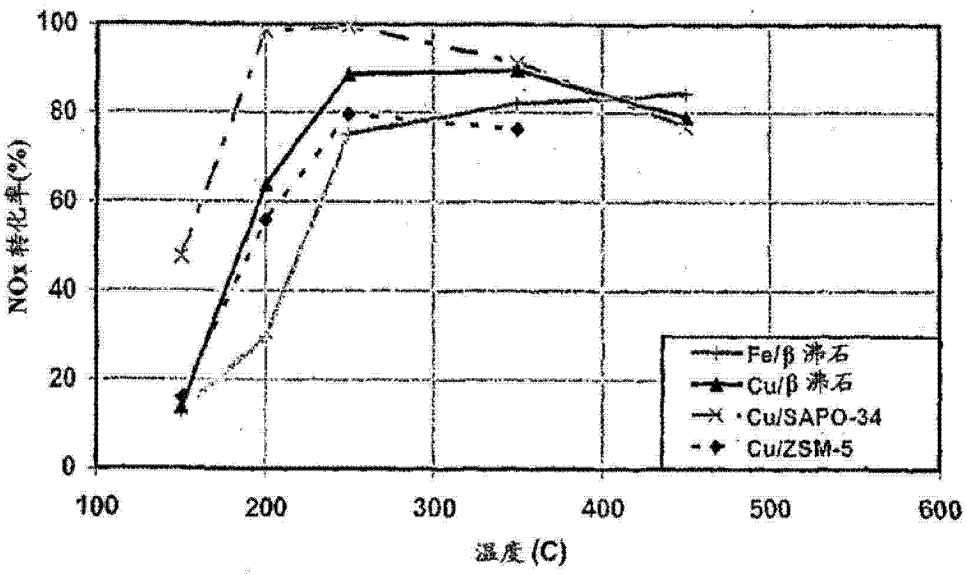

100
80
60
40
20
0
NOx 转化率(%)
100
200
300
400
500
600
温度 (C)
Fe/β 沸石
Cu/β 沸石
Cu/SAPO-34
Cu/ZSM-5

图 1

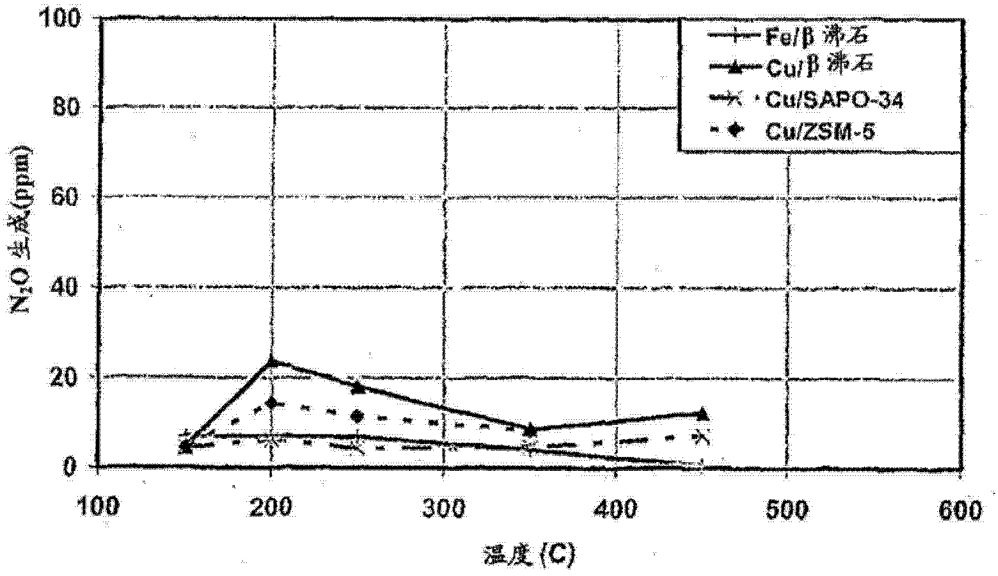

100
80
60
40
20
0
N2O 生成(ppm)
100
200
300
400
500
600
温度 (C)
Fe/β 沸石
Cu/β 沸石
Cu/SAPO-34
Cu/ZSM-5

图 2

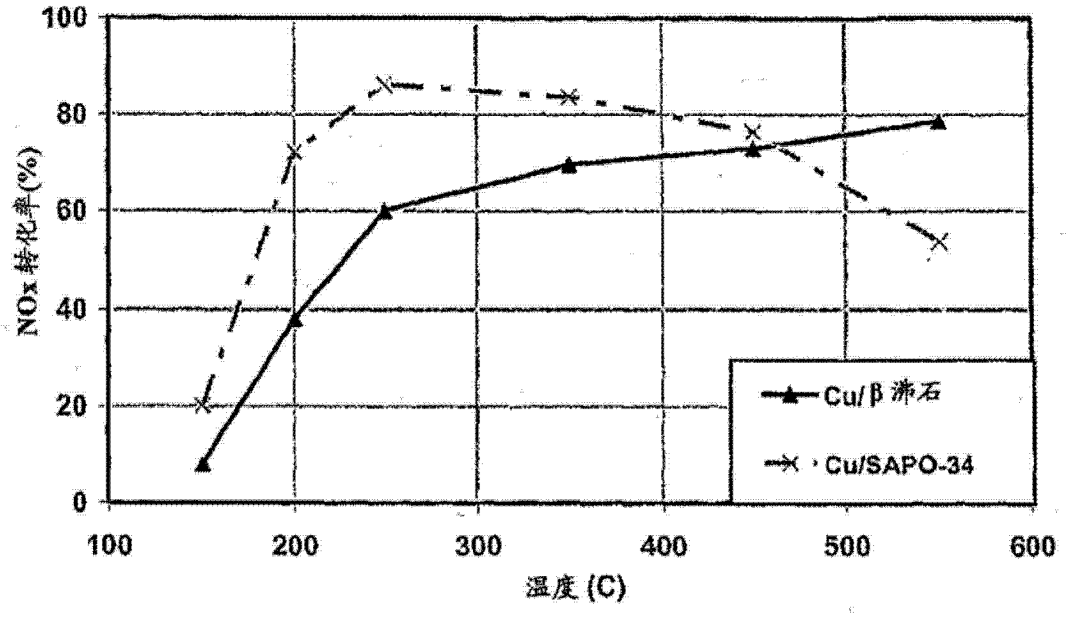

100
80
60
40
20
0
NOx 转化率(%)
100
200
300
400
500
600
温度 (C)
Cu/β 沸石
Cu/SAPO-34

图 3

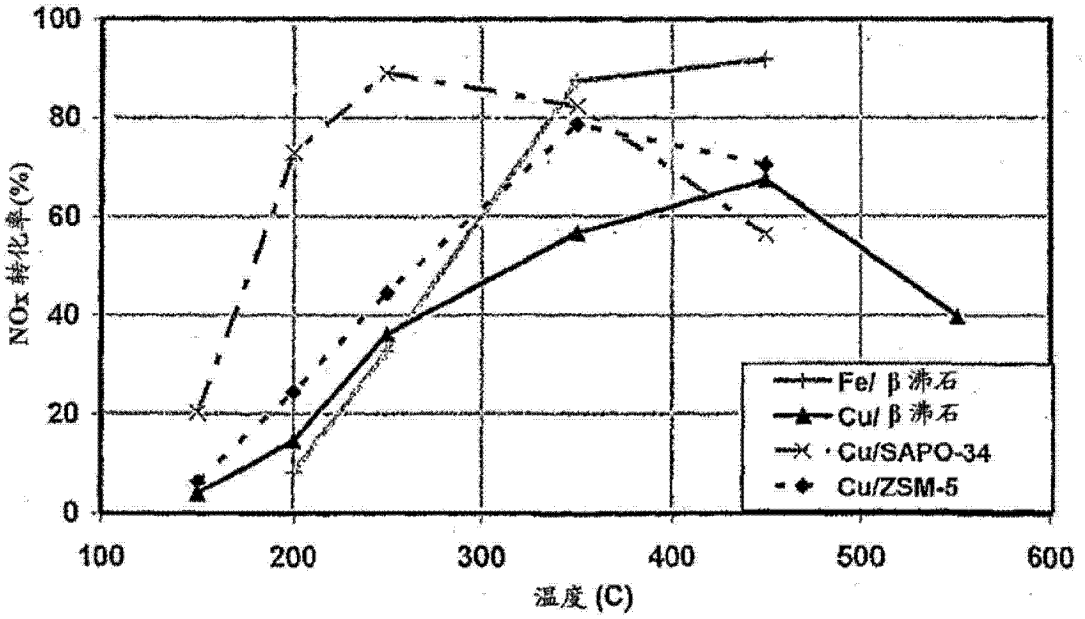

100
80
60
40
20
0
NOx 转化率(%)
100
200
300
400
500
600
温度 (C)
Fe/ β 沸石
Cu/ β 沸石
Cu/SAPO-34
Cu/ZSM-5

图 4

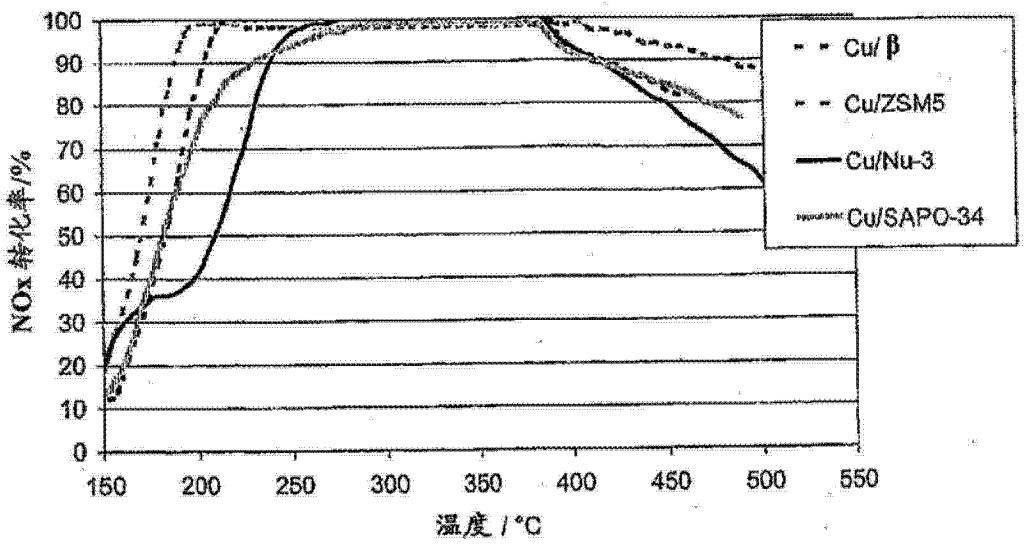

NOx 转化率/%
温度 / °C
Cu/β
Cu/ZSM5
Cu/Nu-3
Cu/SAPO-34

图 5

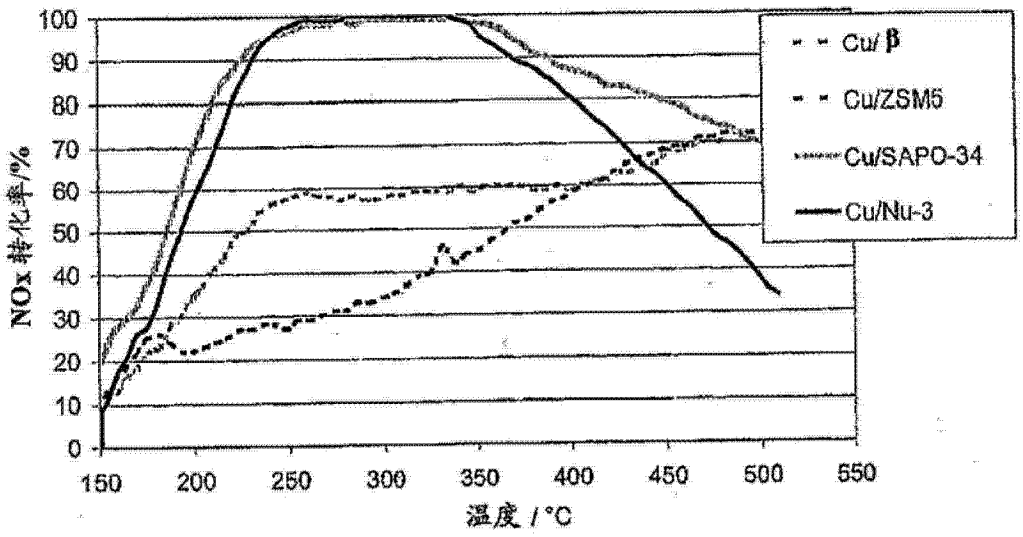

NOx 转化率/%
温度 / °C
Cu/β
Cu/ZSM5
Cu/SAPO-34
Cu/Nu-3

图 6

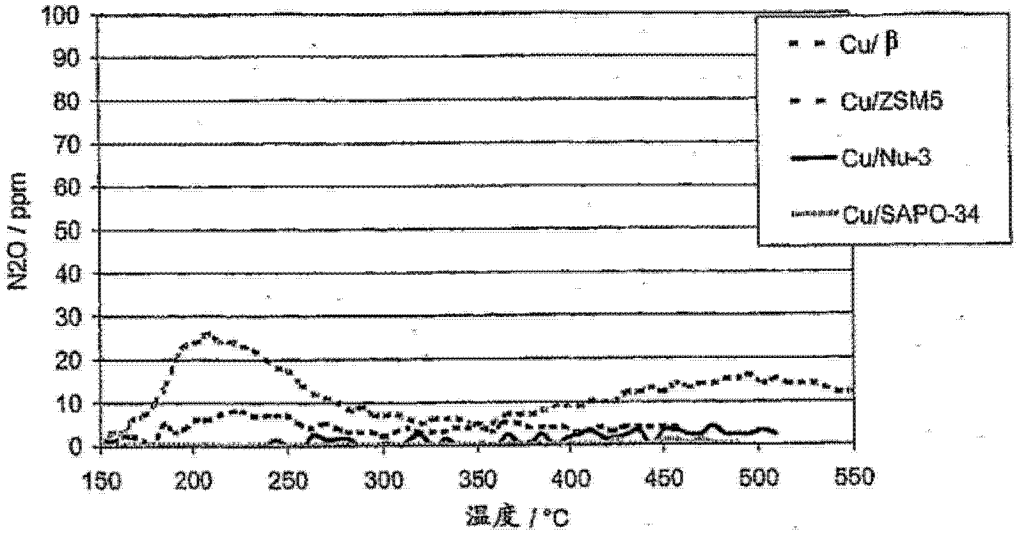

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
N2O / ppm
150
200
250
300
350
400
450
500
550
温度 / °C
Cu/ β
Cu/ZSM5
Cu/Nu-3
Cu/SAPO-34

图 7

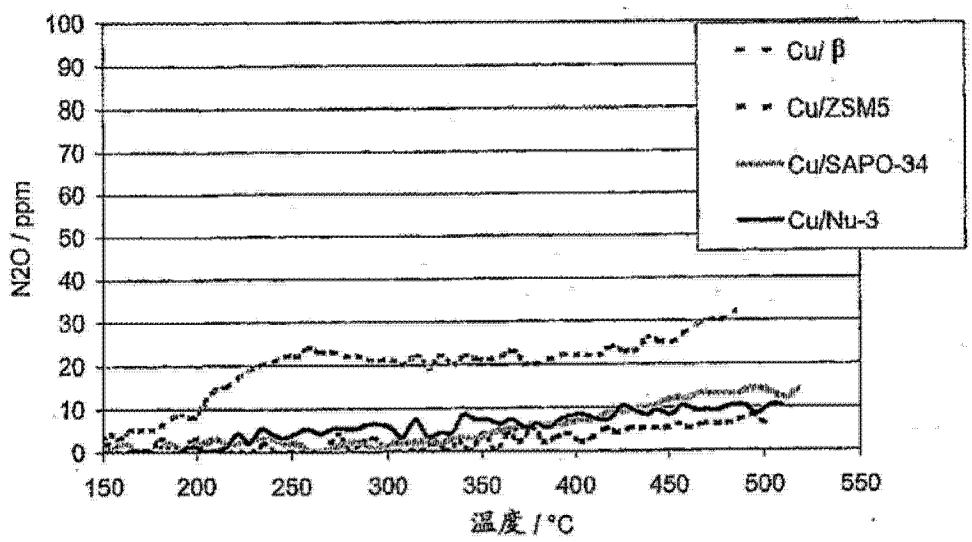

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
N2O / ppm
150
200
250
300
350
400
450
500
550
温度 / °C
Cu/ β
Cu/ZSM5
Cu/SAPO-34
Cu/Nu-3

图 8

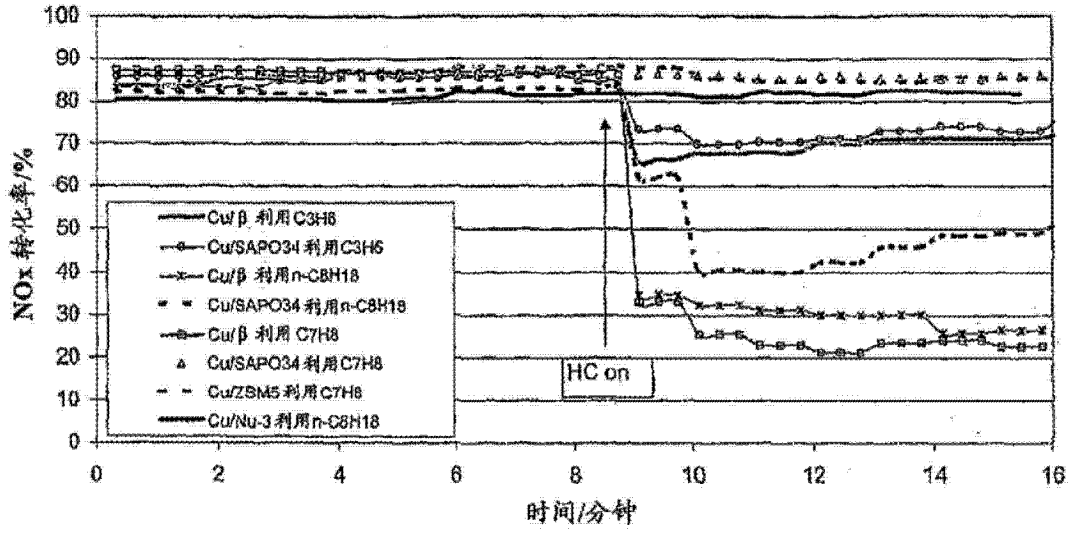

NOx 转化率/%
时间/分钟
HC on
Cu/β 利用 C3H6
Cu/SAPO34 利用 C3H6
Cu/β 利用 n-C8H18
Cu/SAPO34 利用 n-C8H18
Cu/β 利用 C7H8
Cu/SAPO34 利用 C7H8
Cu/ZSM5 利用 C7H8
Cu/Nu-3 利用 n-C8H18

图 9

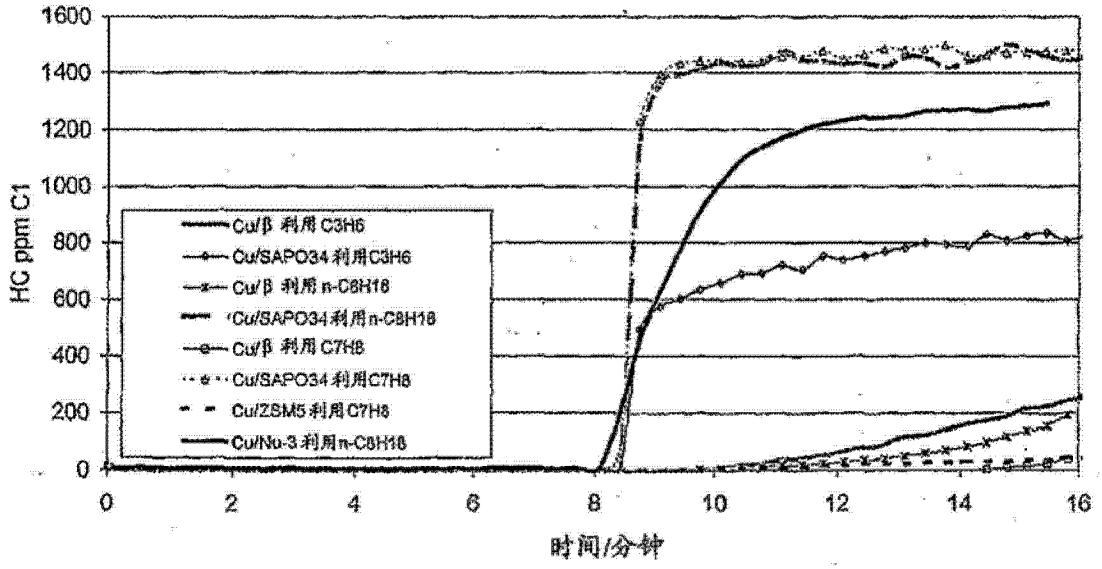

HC ppm C1
时间/分钟
Cu/β 利用 C3H6
Cu/SAPO34 利用 C3H6
Cu/β 利用 n-C8H18
Cu/SAPO34 利用 n-C8H18
Cu/β 利用 C7H8
Cu/SAPO34 利用 C7H8
Cu/ZSM5 利用 C7H8
Cu/Nu-3 利用 n-C8H18

图 10

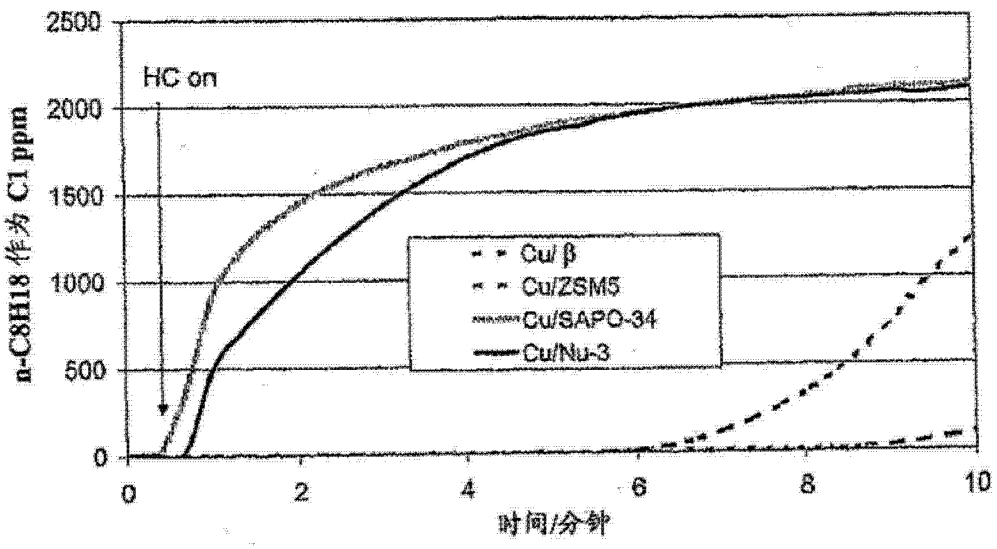

HC on
n-C8H18 作为 C1 ppm
时间/分钟
Cu/β
Cu/ZSM5
Cu/SAPO-34
Cu/Nu-3

图 11

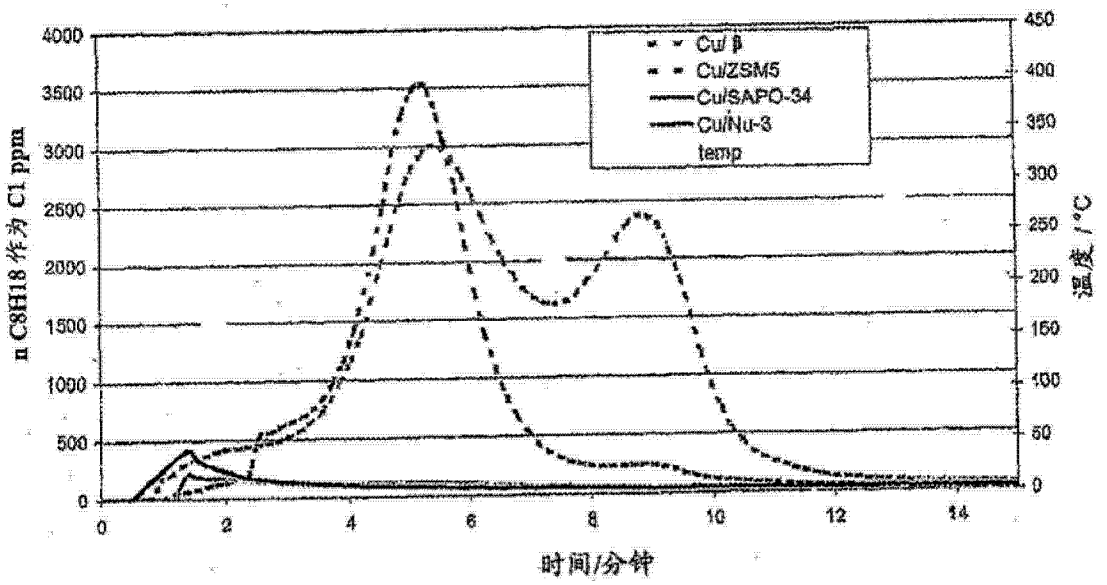

n C8H18 作为 C1 ppm
温度 /°C
时间/分钟
Cu/β
Cu/ZSM5
Cu/SAPO-34
Cu/Nu-3
temp

图 12

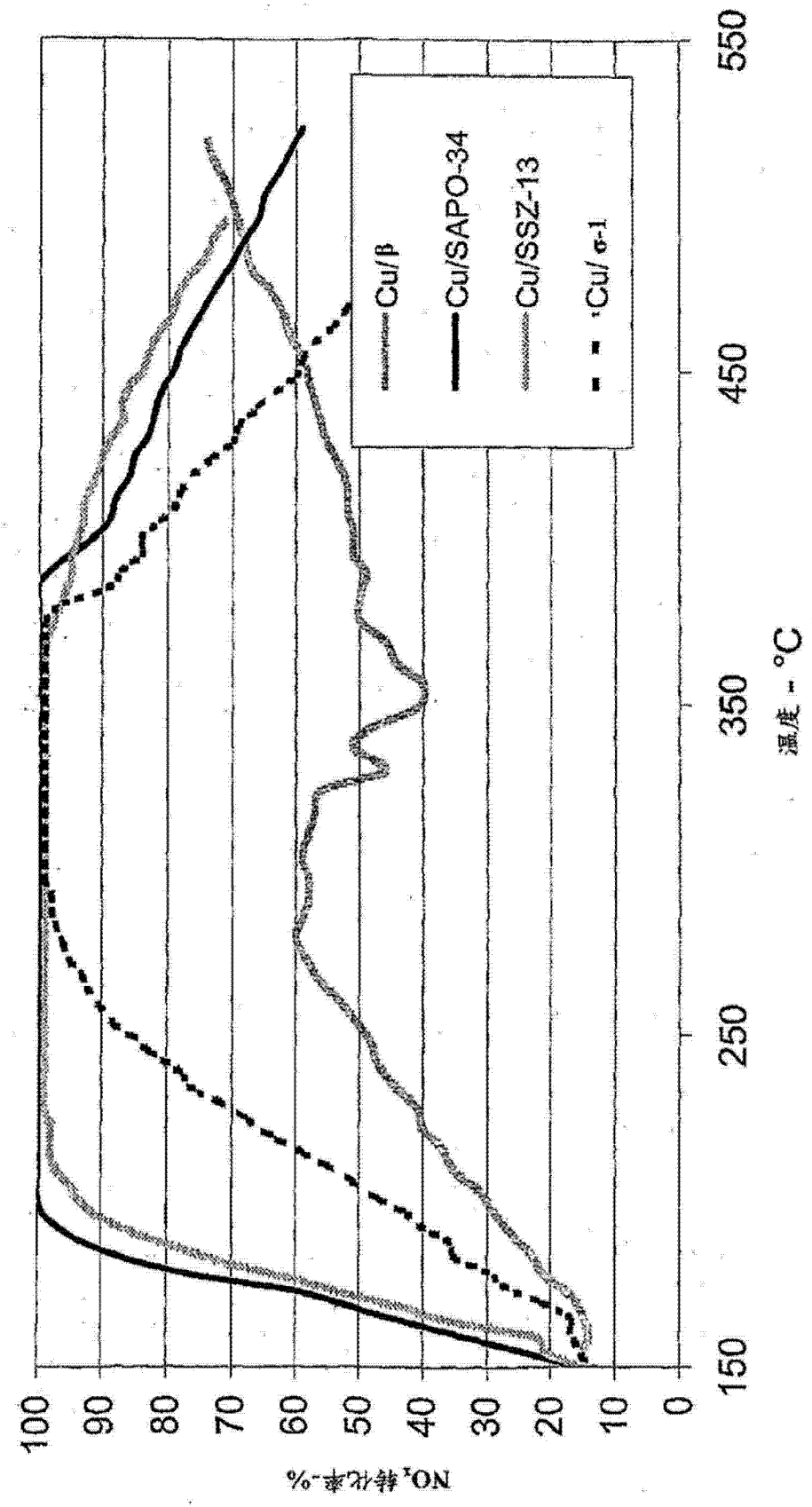

Cu/β
Cu/SAPO-34
Cu/SSZ-13
Cu/ ZSM-5
NOx 转化率-%
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
150
250
350
450
550
温度 - °C

图 13

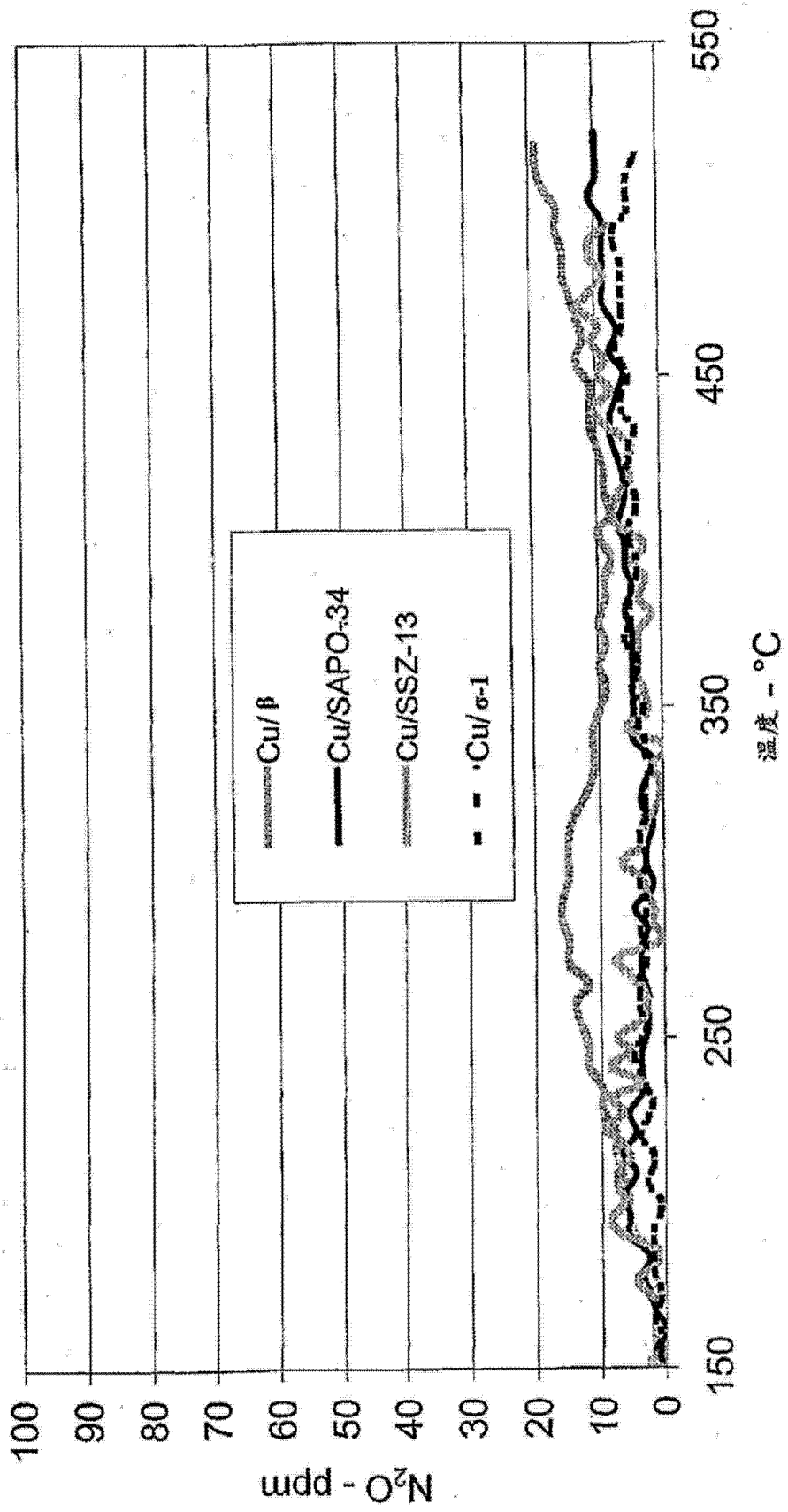

N2O - ppm
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
150
250
350
450
550
温度 - °C
Cu/β
Cu/SAPO-34
Cu/SSZ-13
Cu/ZSM-5

图 14

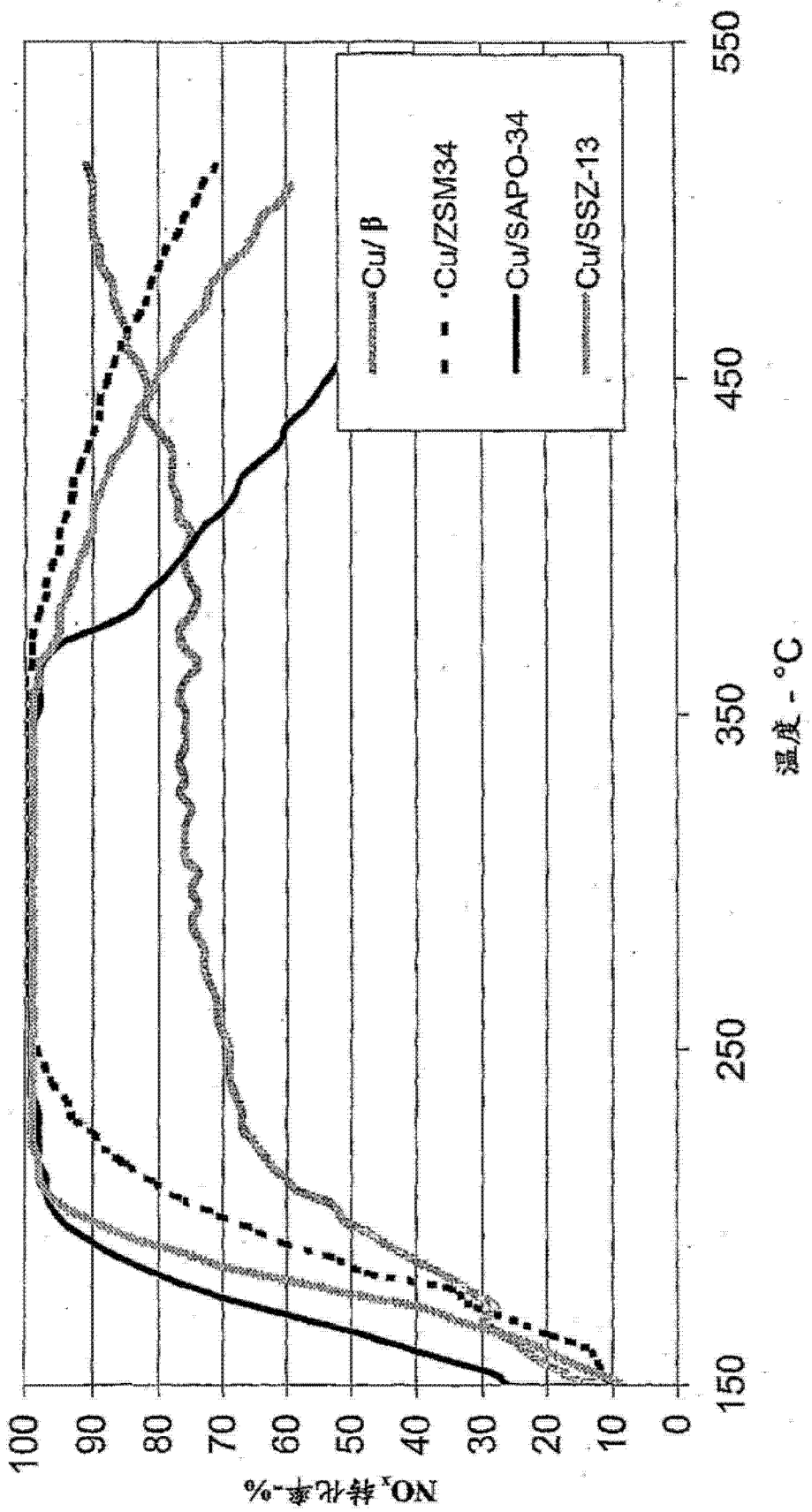

Cu/β
Cu/ZSM34
Cu/SAPO-34
Cu/SSZ-13
NOx 转化率-%
温度 - °C
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
150
250
350
450
550

图 15

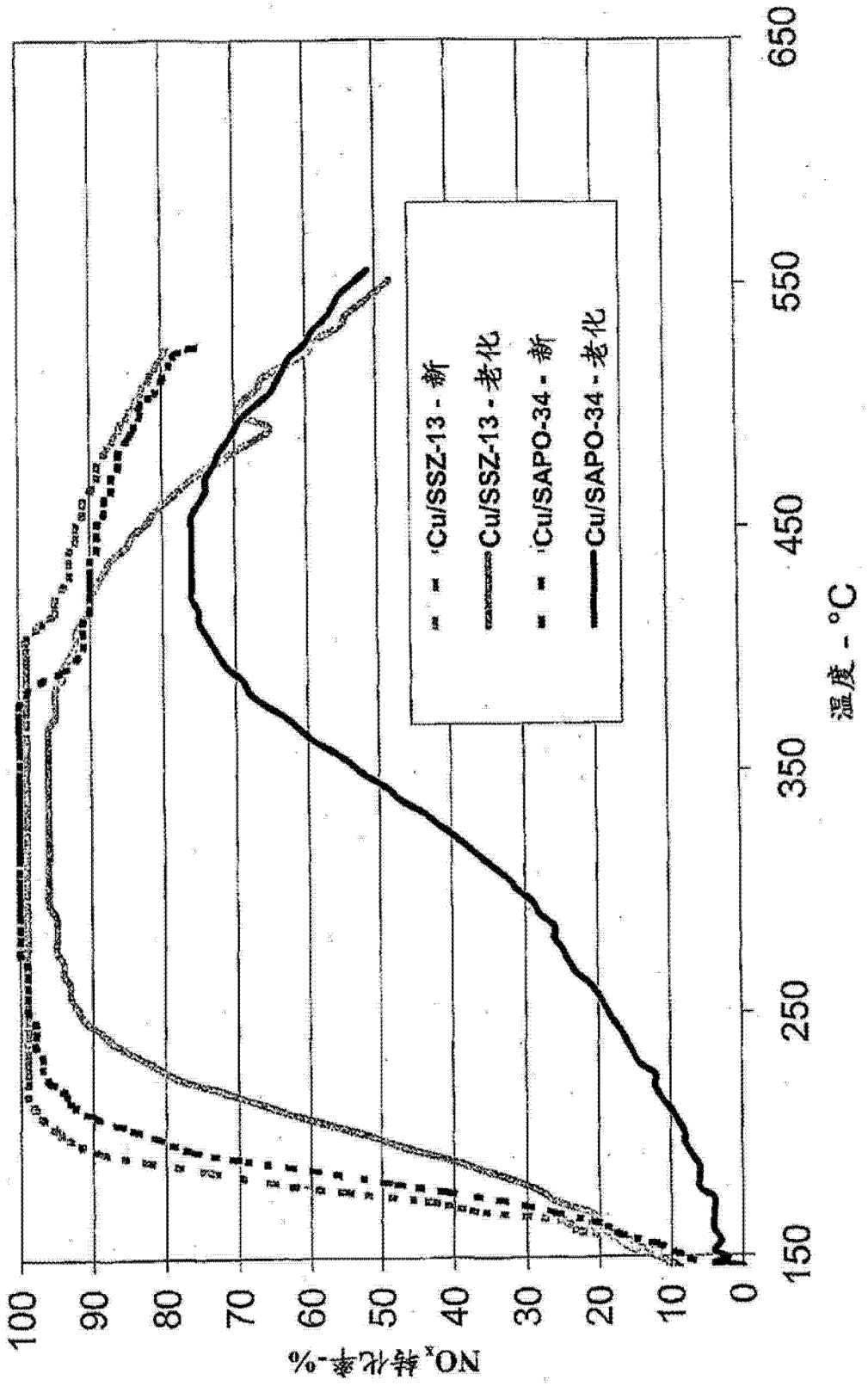

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
NOx 转化率-%
150
250
350
450
550
650
温度 - °C
Cu/SSZ-13 - 新
Cu/SSZ-13 - 老化
Cu/SAPO-34 - 新
Cu/SAPO-34 - 老化

图 16

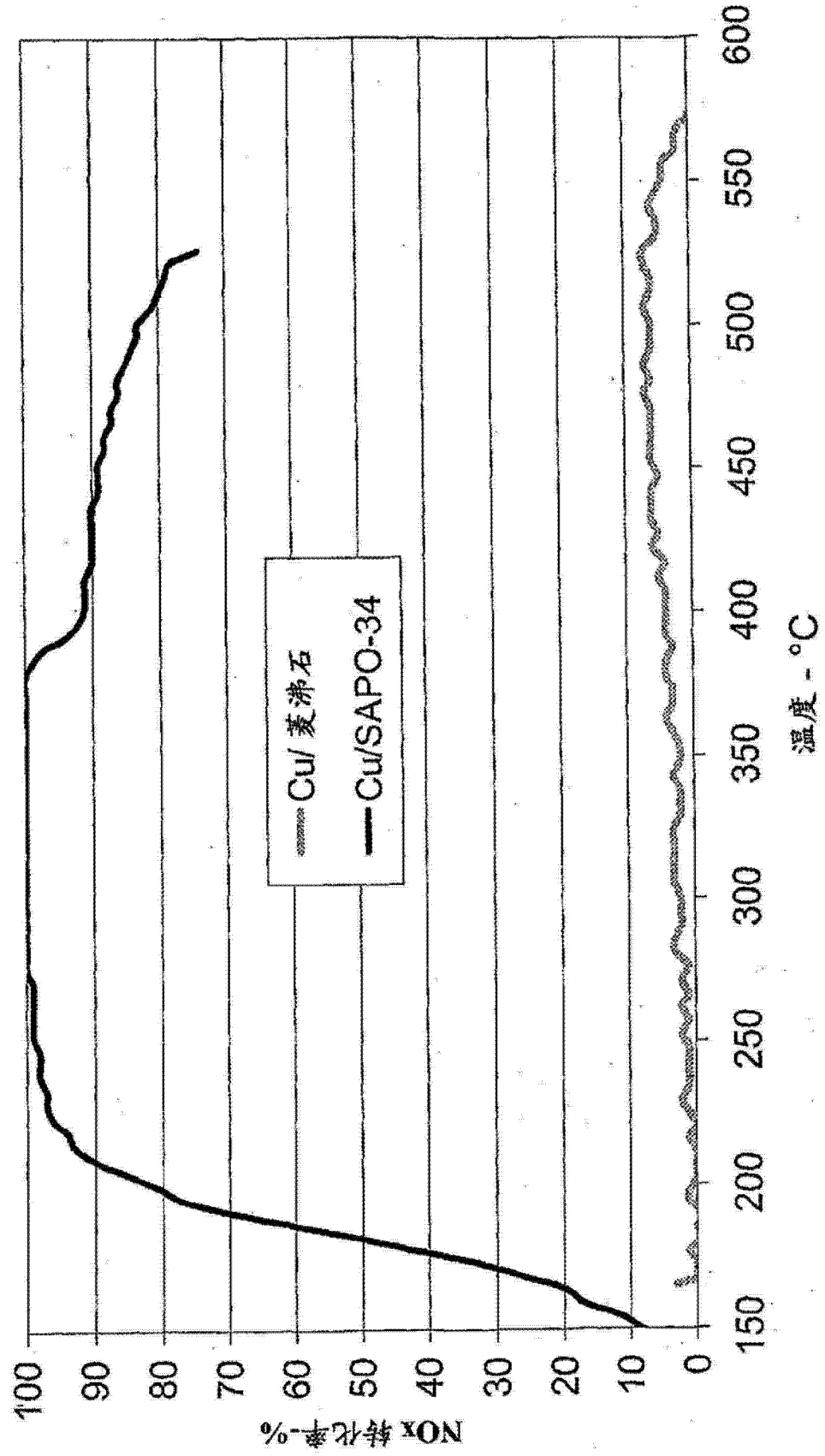

Cu/ 菱沸石
Cu/SAPO-34
NOx 转化率-%
温度 - °C
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600

图 17

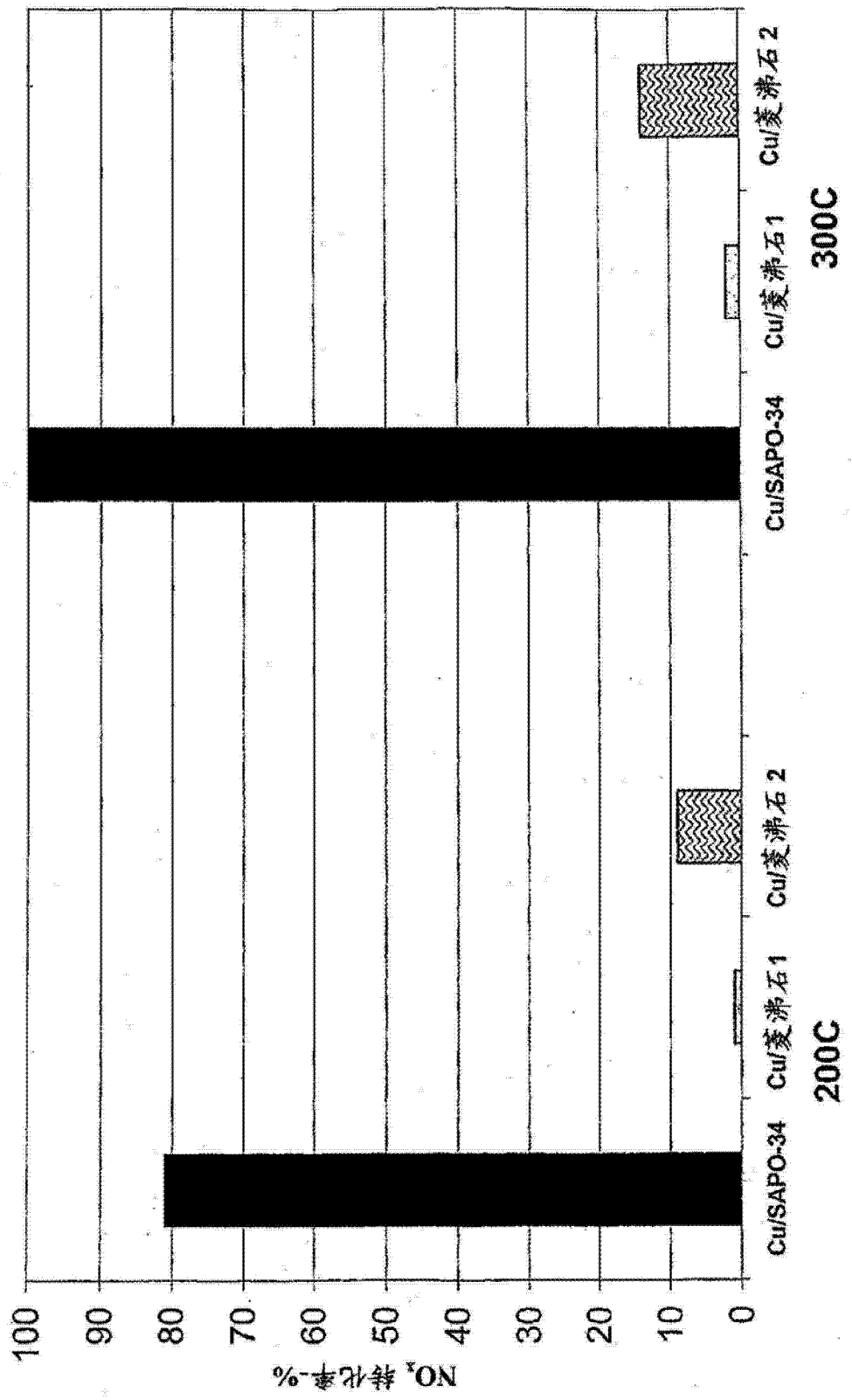

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
NOx 转化率-%
Cu/SAPO-34
Cu/菱沸石 1
Cu/菱沸石 2
200C
Cu/SAPO-34
Cu/菱沸石 1
Cu/菱沸石 2
300C

图 18

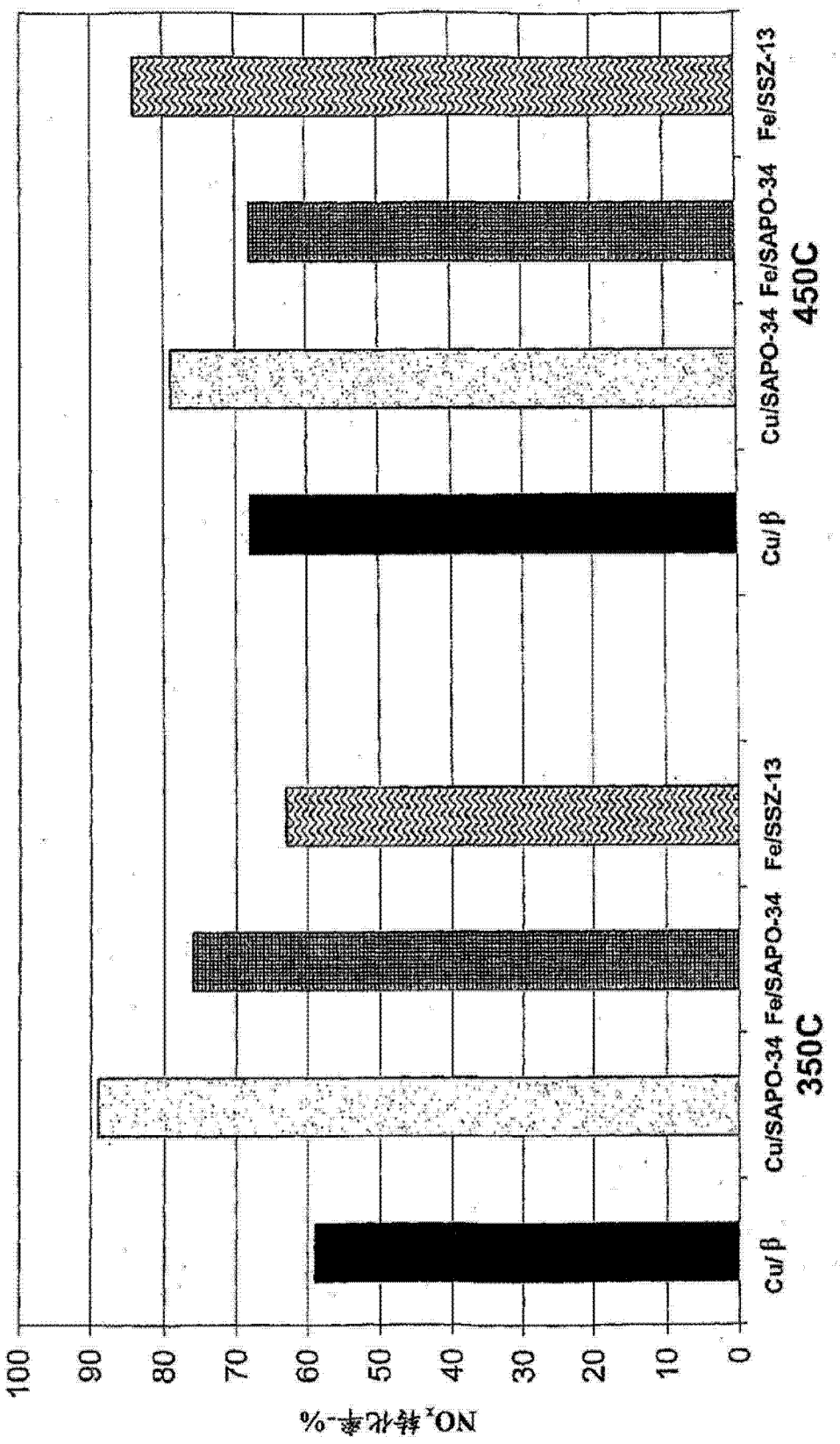

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
NOx 转化率-%
Cu/β
Cu/SAPO-34
Fe/SAPO-34
Fe/SSZ-13
350C
Cu/β
Cu/SAPO-34
Fe/SAPO-34
Fe/SSZ-13
450C

图 19

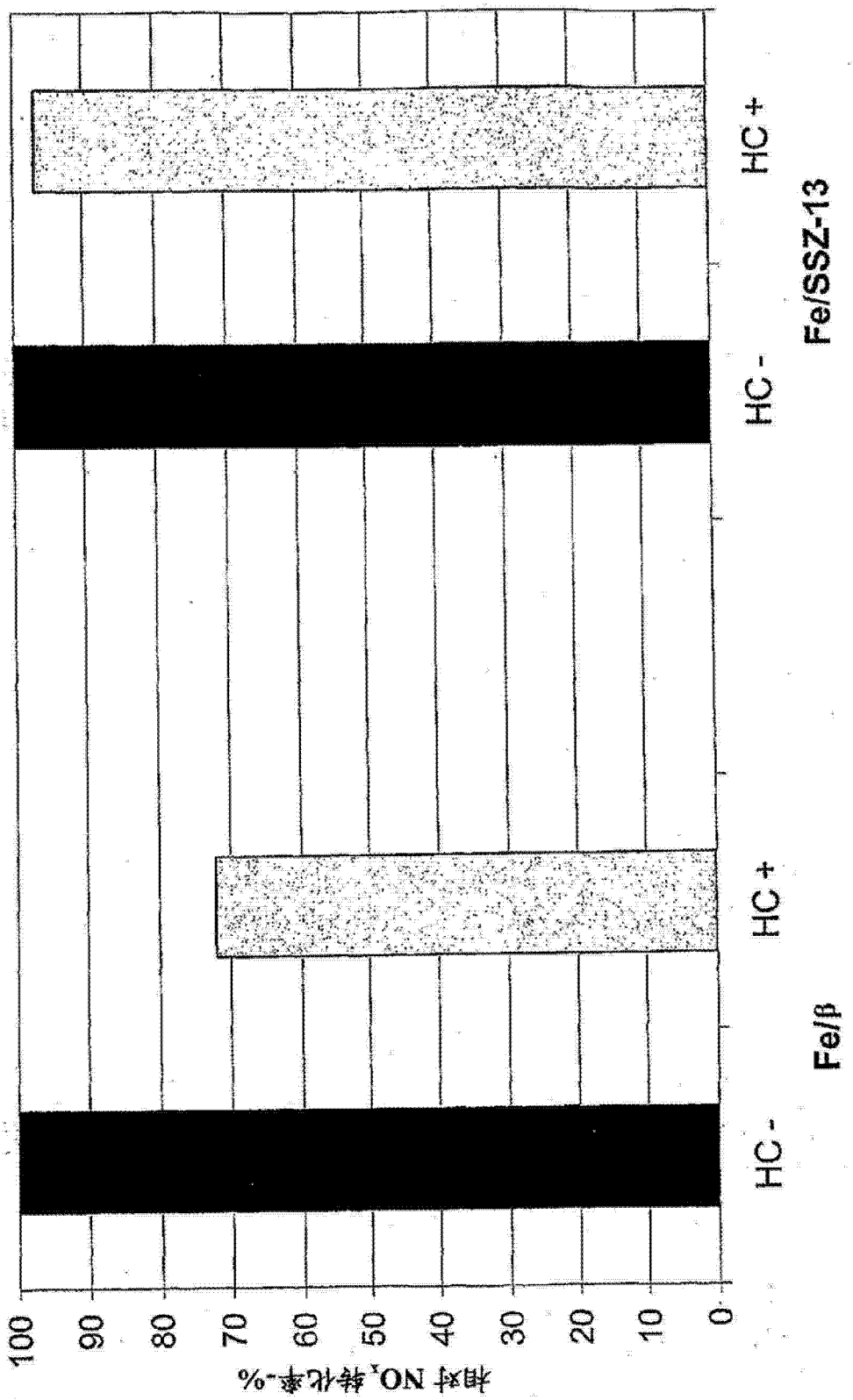


图 20

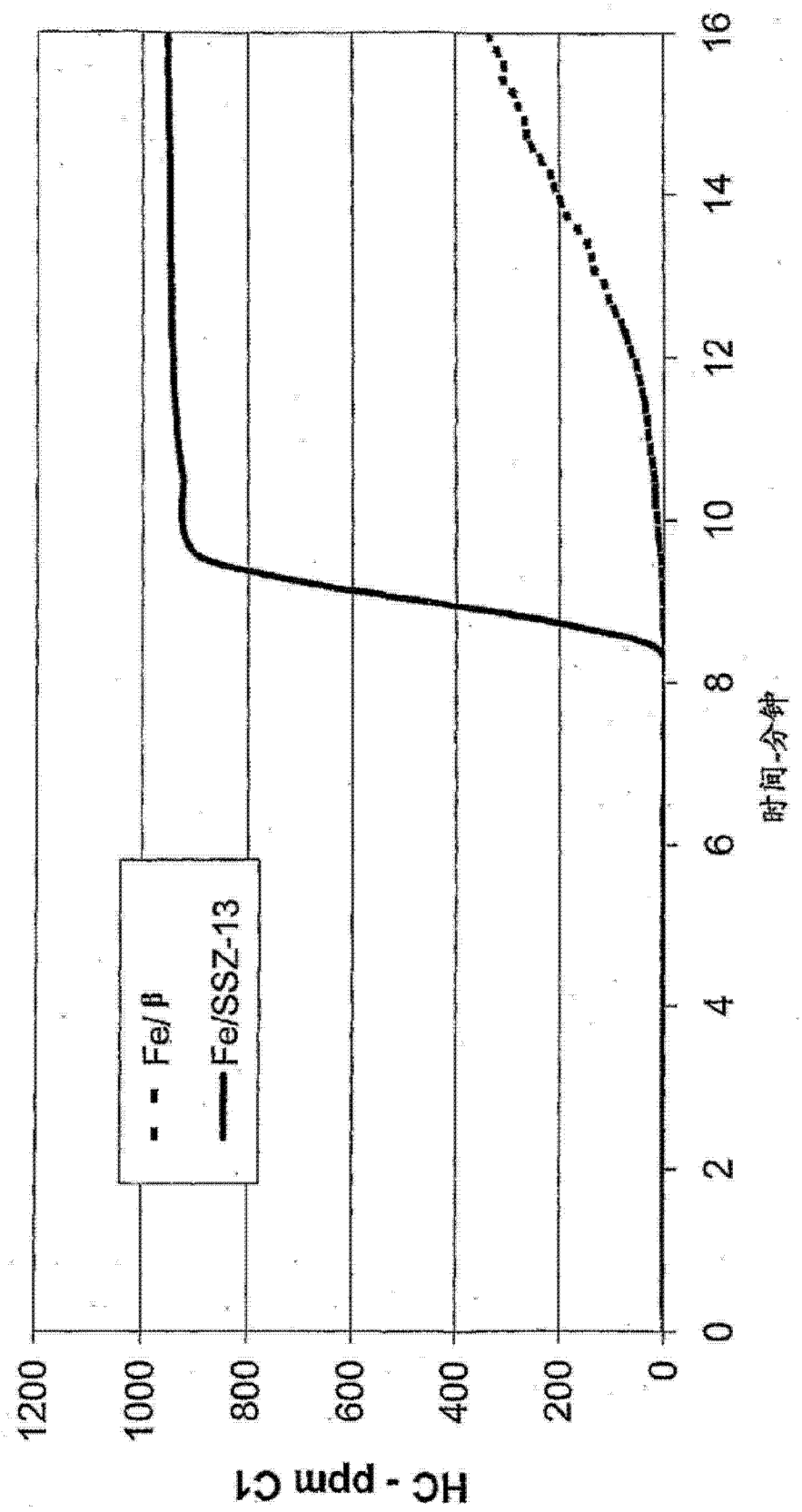

HC - ppm C1
1200
1000
800
600
400
200
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
时间-分钟
Fe/β
Fe/SSZ-13

图 21

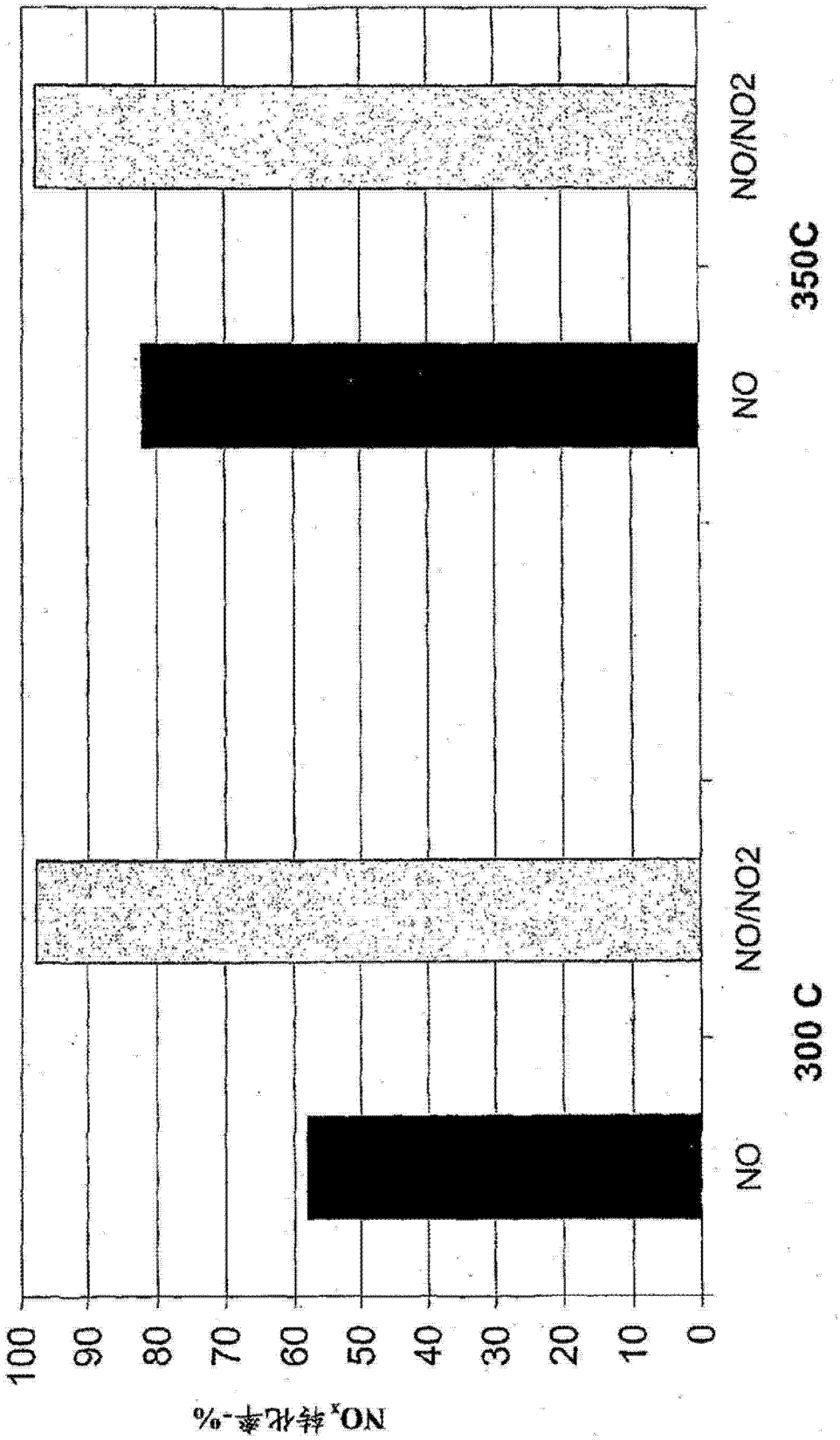

NO/NO2
NO
350C
NO/NO2
NO
300 C
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
NOx转化率-%

图 22

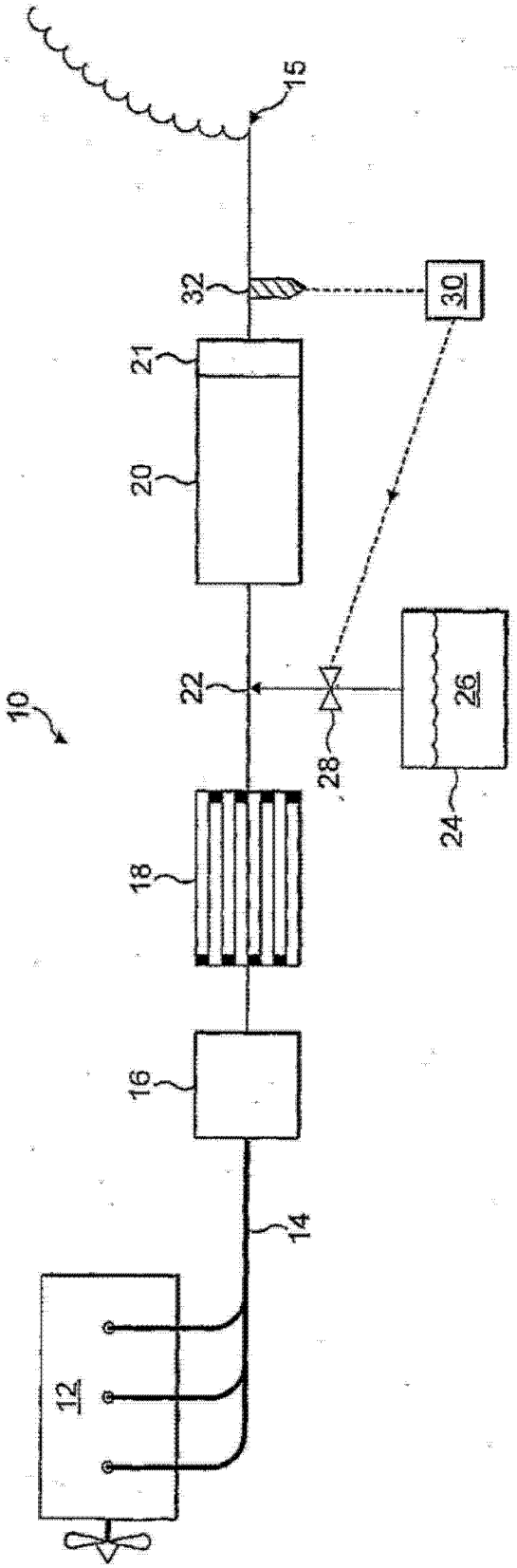


图 23