



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21), (22) Заявка: **2009104687/06**, 11.02.2009(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.02.2009(30) Конвенционный приоритет:
12.02.2008 DE 102008008785.8(43) Дата публикации заявки: **20.08.2010**(45) Опубликовано: **10.12.2010** Бюл. № 34(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **JP 2006183507 A**, 13.07.2006. **DE 10335785 A1**, 10.03.2005. **KR 20020089925 A**, 30.11.2002. **DE 10323607 A1**, 09.12.2004. **RU 94040728 A1**, 20.09.1996.Адрес для переписки:
**129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры", пат.пов. А.В.Мицу, рег.№ 364**(72) Автор(ы):
ДЕРИНГ Андреас (DE)(73) Патентообладатель(и):
МАН НУТЦФАРЦОЙГЕ АГ (DE)**(54) УСТРОЙСТВО ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ ВЫБРОСОВ ДИБЕНЗОДИОКСИНА, ДИБЕНЗОФУРАНА И ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области обработки выхлопных газов. Сущность изобретения: устройство для уменьшения выбросов полихлорированных дибензодиоксинов и полихлорированных дибензофуранов, образующихся по меньшей мере на одном катализаторе, содержащем переходные металлы, причем катализатор, содержащий переходные металлы, нанесен на фильтр твердых частиц, установленный в линии отвода отработавших газов двигателя внутреннего сгорания, и не может быть отделен от него без разрушения целостности конструкции. Для уменьшения выбросов между катализатором, содержащим переходные

металлы, и отработавшими газами со стороны очищенных газов размещено по меньшей мере одно молекулярное сито, задерживающее полихлорированные дибензодиоксины и полихлорированные дибензофураны. При этом предусмотрено, что молекулярное сито со стороны входящего потока и/или данное устройство перед молекулярным ситом обладает активностью по окислению углеводородов, полихлорированных дибензодиоксинов и полихлорированных дибензофуранов. Техническим результатом изобретения является уменьшение выбросов ПХДД и ПХДФ, выбросов твердых частиц и NO_x. 3 н. и 20 з.п. ф-лы, 5 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21), (22) Application: **2009104687/06, 11.02.2009**(24) Effective date for property rights:
11.02.2009(30) Priority:
12.02.2008 DE 102008008785.8(43) Application published: **20.08.2010**(45) Date of publication: **10.12.2010 Bull. 34**

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. A.V.Mitsu, reg.№ 364**

(72) Inventor(s):

DERING Andreas (DE)

(73) Proprietor(s):

MAN NUTTSFARTsOJGE AG (DE)**(54) DEVICE FOR REDUCING EMISSION OF DIBENZODIOXINE, DIBENZOFURAN AND SOLID PARTICLES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: device for reducing emission of polychlorinated dibenzodioxines and polychlorinated dibenzofurans formed on at least one catalyst which contains transition metals, where the said catalyst is deposited on a solid particle filter fitted in the exhaust pipe of an internal combustion engine, and cannot be removed from the said line without breaking down the structure. In order to reduce emissions, between the catalyst, which contains transition metals, and spent gases on the side of the

gases to undergo cleaning, there is at least one molecular sieve which traps polychlorinated dibenzodioxines and polychlorinated dibenzofurans. The molecular sieve on the side of the incoming stream and/or said device, before the molecular sieve, has oxidation activity towards hydrocarbons, polychlorinated dibenzodioxides and polychlorinated dibenzofurans.

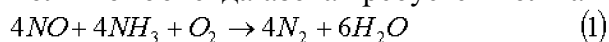
EFFECT: reduced emissions of polychlorinated dibenzodioxides, polychlorinated dibenzofurans, solid particles and NO_x.

23 cl, 3 dwg

Объектом настоящего изобретения является устройство для уменьшения выбросов дибензодиоксида, дибензофурана и твердых частиц в случае избытка воздуха в эксплуатируемых двигателях внутреннего сгорания, таких как дизельные и бензиновые двигатели с прямым впрыскиванием, по существу п.1 формулы изобретения.

Наряду с твердыми частицами оксиды азота относятся к лимитируемым компонентам отработавших газов, которые образуются во время процессов горения и разрешенный выброс которых должен постоянно снижаться. Для минимизации содержания таких компонентов отработавших газов в случае двигателей внутреннего сгорания, эксплуатируемых в автомобилях, в настоящее время используют различные способы. Уменьшение содержания оксидов азота осуществляют в большинстве случаев посредством катализаторов, при этом в случае отработавших газов с высоким содержанием кислорода дополнительно требуется восстановитель для повышения селективности и степени конверсии NO_x . Такие способы известны давно под общим названием способы СКВ, при этом аббревиатура СКВ (SCR) означает "селективное каталитическое восстановление". Их используют в течение многих лет на электростанциях, а с недавнего времени используют также в отношении двигателей внутреннего сгорания. Подробное описание таких способов изложено в DE 3428232 A1.

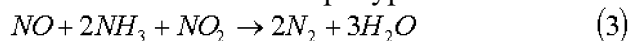
В качестве катализаторов СКВ могут быть использованы смешанные оксиды, содержащие V_2O_5 , например, в виде $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$. При этом типичное содержание V_2O_5 находится в интервале 0,2-3 %. В качестве восстановителя на практике применяют аммиак или соединения, отщепляющие аммиак, такие как мочевины или формиаты аммония, в виде твердого вещества или раствора. При этом для конверсии моля монооксида азота требуется моль аммиака.



Если перед катализатором СКВ размещен платиносодержащий катализатор окисления NO для образования NO_2



то таким образом может быть значительно ускорена реакция СКВ и заметно повышена низкотемпературная активность.



В случае двигателей внутреннего сгорания, эксплуатируемых в автомобилях, восстановление оксидов азота способом СКВ затруднено потому, что в данном случае имеют место переменные условия эксплуатации, которые затрудняют количественное дозирование восстановителя. При этом с одной стороны, требуется достигать возможно более высокой степени конверсии оксидов азота, но с другой стороны, необходимо обращать внимание на то, чтобы не происходило выбросов неиспользованного аммиака. В данном случае для решения проблемы часто используют размещенный после катализатора СКВ катализатор блокирования аммиака, который способствует конверсии избыточного аммиака в азот и водяной пар.

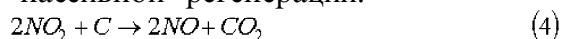
Для уменьшения выбросов тонкодисперсных частиц как на электростанциях, так и в автомобилях используют так называемые уловители твердых частиц или фильтры твердых частиц.

Типичное устройство с уловителем твердых частиц для применения в автомобилях описано, например, в EP 1072765 A1. Устройства такого типа отличаются от устройств с фильтрами твердых частиц тем, что диаметр каналов уловителя твердых частиц

существенно больше диаметра наиболее крупных входящих твердых частиц, в то время как в случае фильтра твердых частиц диаметр каналов фильтра находится в интервале диаметров твердых частиц.

Вследствие этого различия фильтры твердых частиц подвергаются опасности забивания, которое повышает противодавление в системе выпуска отработавших газов и уменьшает мощность двигателя. Устройство и способ для случая фильтра твердых частиц описаны в EP 0341832 A2. Оба упомянутых устройства и способа отличаются тем, что размещенный перед уловителем твердых частиц или фильтром твердых частиц катализатор окисления, представляющий собой преимущественно катализатор, содержащий платину в качестве активного материала, способствует окислению монооксида азота, содержащегося в отработавших газах, остаточным кислородом, также содержащимся в них, до диоксида азота по уравнению реакции (2). При этом следует обратить внимание на то, что равновесие данной реакции при высоких температурах смещено в сторону NO. Вследствие этого достигаемое содержание NO₂ при высоких температурах на основании данного термодинамического ограничения является лимитированным.

Образовавшийся NO₂ в свою очередь взаимодействует в уловителе твердых частиц или фильтре твердых частиц с частицами углерода с образованием CO, CO₂, N₂ и NO. За счет NO₂, являющегося сильным окислителем, в непрерывном режиме происходит удаление отлагающихся тонкодисперсных частиц, вследствие чего отпадает необходимость в циклах регенерации, которая в случае других устройств должна осуществляться со значительными затратами. Поэтому в данном случае говорят о "пассивной" регенерации.



Если за счет NO₂ не происходит полное окисление отлагающегося в фильтре твердых частиц углерода, то вследствие этого постоянно увеличивается количество углерода и соответственно противодавление в системе выпуска отработавших газов.

Во избежание такого явления в настоящее время фильтры твердых частиц снабжают каталитическим покрытием для окисления NO. При этом в большинстве случаев речь идет, как уже было описано ранее, о платиносодержащих катализаторах. Однако недостаток данного способа состоит в том, что NO₂, образовавшийся в фильтре твердых частиц, может служить только для окисления твердых частиц, которые выделились после каталитически активного слоя для окисления NO и, следовательно, внутри тела фильтра. Напротив, если на поверхности фильтра и соответственно на каталитически активном слое образуется слой выделившихся твердых частиц, так называемый кек, то катализатор окисления NO будет находиться за кеком, так что выделяющиеся там частицы сажи не смогут быть окислены посредством NO₂, образующегося на катализаторе окисления NO, нанесенном на фильтр твердых частиц.

К этому следует еще добавить, что по сути только слой катализатора, нанесенного со стороны неочищенных газов, способствует рабочим характеристикам системы, так как NO₂, каталитически образующийся на стороне очищенных газов, не может уже вступать в контакт с сажей, выделяющейся на стороне неочищенных газов и внутри фильтрующего материала.

Другая проблема покрытия фильтра твердых частиц состоит в том, что геометрическая поверхность фильтра заметно меньше поверхности традиционно

применяемых подложек катализаторов. Причина этого заключается в том, что фильтрам требуются относительно большое свободное поперечное сечение и соответственно свободный объем на стороне неочищенных газов для накопления сажи и нагара от моторного масла. При использовании керамических подложек
 5 фильтров такой результат достигается благодаря низкой пористости 50-200 пор на кв. дюйм. В противоположность этому, чистые катализаторы, как правило, изготавливают с плотностью пор 400-900 пор на кв. дюйм. Благодаря увеличению плотности пор с 50 до 900 пор на кв. дюйм удастся повысить геометрическую
 10 поверхность с 1 до 4 м²/л, вследствие чего становится возможным значительное увеличение степени конверсии, обеспечиваемой катализаторами.

По этим причинам можно, несмотря на каталитическое покрытие фильтра, не отказываться от катализатора окисления NO перед фильтром твердых частиц, что, таким образом, дает относительно большой конструктивный объем. Собственно
 15 такой случай имеет место тогда, когда катализаторы окисления NO и фильтры твердых частиц образуют единый конструктивный элемент благодаря тому, что входная зона фильтра твердых частиц выполнена как катализатор окисления NO (DE 10327030 A1).

Хотя благодаря таким мероприятиям окисление сажи еще возможно при температуре 250°C, тем не менее имеются режимы работы, при которых не достигается даже такая температура отработавших газов и, следовательно, не может быть обеспечено надежное функционирование фильтра твердых частиц. Такие
 25 режимы встречаются, как правило, в случае слабонагружаемых двигателей и двигателей, установленных на автомобилях, например, на легковых автомобилях, городских маршрутных автобусах или мусоровозах, для которых к тому же показательна высокая составляющая холостого хода.

Поэтому, особенно в таких случаях, используют вторую возможность регенерации
 30 фильтров твердых частиц. Она состоит в активном повышении температуры отработавших газов. Такое повышение температуры достигается, как правило, подачей углеводородов перед катализаторами окисления. Благодаря экзотермическому окислению углеводородов на катализаторах обеспечивается заметное повышение температуры.

Если благодаря такой мере удастся поднять температуру выше 600°C, то становится возможным окисление углерода кислородом.



Однако при такой так называемой "активной" регенерации фильтров существует
 40 опасность, что вследствие сгорания сажи произойдет существенное повышение температуры до 1000°C, что в большинстве случаев приведет к повреждению фильтра твердых частиц и/или размещенных далее катализаторов.

Так как для обеспечения количественно полного окисления частиц сажи необходимо поддерживать повышение температуры в течение нескольких минут, то
 45 расход углеводородов является значительным, что ухудшает коэффициент полезного действия двигателя, так как топливо для него, как правило, используют в качестве источника углеводородов.

Подача углеводородов может осуществляться посредством отдельной форсунки,
 50 установленной в выпускном тракте. Другая возможность состоит в том, чтобы обеспечить высокий выброс углеводородов за счет позднего дополнительного впрыскивания топлива в камеру сгорания.

Для соблюдения будущих норм по токсичности отработавших газов требуется

одновременное применение как устройств для уменьшения выбросов оксидов азота, так и устройств для уменьшения выбросов тонкодисперсных частиц.

Решение состоит в том, чтобы на фильтр твердых частиц наносить покрытие из СКВ-активного материала (JP 2004-376102) или пропитывать его СКВ-активным материалом, так что фильтр твердых частиц и катализатор СКВ необратимо образуют единый конструктивный элемент и, следовательно, не могут быть отделены друг от друга без разрушения целостности конструкции. Однако при этом применение V_2O_5 в качестве СКВ-активного компонента затруднено. Причиной тому является низкая термическая стабильность таких катализаторов. При температуре отработавших газов выше 650°C происходит сублимация V_2O_5 . Так как такие температуры, как уже было описано ранее, вполне могут иметь место при эксплуатации фильтров твердых частиц, то для данного применения в условиях высоких температур используют катализаторы, которые содержат не V_2O_5 , а переходные металлы, предпочтительно железо, кобальт или медь. В связи с этим, введение в цеолиты таких переходных металлов путем ионообмена оказалось особенно предпочтительным (DE 3912596 C2). Вследствие очень большой поверхности цеолитов удастся значительно увеличить активную поверхность и тем самым заметно повысить достигаемую степень конверсии.

Однако недостаток таких катализаторов, содержащих переходные металлы, заключается в том, что они в присутствии хлоридов и углеводородов при температуре в интервале $200-400^\circ\text{C}$ способствуют образованию высокотоксичных полихлорированных дибензодиоксинов (ПХДД (PCDD)) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ (PCDF)).

В случае автомобилей хлориды, необходимые для образования диоксинов, попадают в отработавшие газы и тем самым на катализаторы, например, из биотоплива, моторного масла или всасываемого воздуха (вследствие посыпания дорог солью в зимнее время или езды в приморской зоне). При этом углеводороды, необходимые для образования ПХДД и ПХДФ, содержатся в отработавших газах вследствие неполного сгорания топлива.

Задачей настоящего изобретения является уменьшение выбросов ПХДД и ПХДФ, а также выбросов твердых частиц и при необходимости NO_x за счет устройства по существу п.1 формулы изобретения.

Посредством устройства по настоящему изобретению проблема выбросов полихлорированных дибензодиоксинов и полихлорированных дибензофуранов, которые образуются по меньшей мере на одном катализаторе, содержащем переходные металлы, причем катализатор, содержащий переходные металлы, нанесен на фильтр твердых частиц, установленный в линии отвода отработавших газов двигателя внутреннего сгорания, и не может быть отделен от него без разрушения целостности конструкции, решается согласно существенной части п.1 формулы изобретения. Предпочтительные варианты осуществления устройства по настоящему изобретению охарактеризованы в зависимых пунктах 2-21 формулы изобретения. Способы изготовления устройства по настоящему изобретению описаны в пп.22 и 23 формулы изобретения.

Основная идея состоит в том, чтобы снабдить фильтр твердых частиц катализатором, хотя и содержащим переходные металлы, например катализатором СКВ, но при этом предотвращать выбросы ПХДД и ПХДФ, образующихся на нем. Такой результат достигается предпочтительно за счет того, что устройство в направлении стороны очищенных газов и после катализатора, содержащего

переходные металлы, содержит по меньшей мере одно молекулярное сито, например, действующий как молекулярное сито слой, через который должны проходить отработавшие газы. Диаметр пор молекулярного сита или слоя молекулярного сита выбран так, чтобы большие по размерам молекулы ПХДД и ПХДФ не могли
 5 проходить через них, в то время как для меньших по размерам и безвредных компонентов отработавших газов, таких, как кислород, азот, диоксид углерода, оксиды азота, вода и монооксид углерода, проход был бы возможен.

Такой результат достигается за счет того, что меньшие по размерам и безвредные
 10 компоненты отработавших газов имеют диаметр 1,5-3 Å, в то время как диаметр молекул ароматических углеводородов, в частности диоксинов и фуранов, составляет 12-26 Å, т.е. диаметр пор молекулярного сита должен быть предпочтительно выбран в интервале от 3 до 12 Å.

Принятый диаметр пор молекулярного сита относительно просто и тем самым
 15 предпочтительно можно обеспечить за счет применения цеолитов. Благодаря целенаправленному расположению тетраэдров AlO_4 и SiO_4 можно получать решетки с различными параметрами, а также с соответствующими структурами и сечением каналов. Кроме того, в качестве молекулярных сит можно использовать силикаты,
 20 металлосиликаты, алюминаты, металлоалюминаты, силикофосфаты, металлосиликофосфаты, силикоалюмофосфаты, алюмофосфаты, металлоалюмофосфаты и алюмосиликаты.

В связи с этим, для молекулярных сит особенно предпочтительными оказались
 25 структуры решеток типа AEN, OSI, EPI, ERI, FER, FAU, OFF, MFI, LTL, VFI, MAZ, MEI, EMT, CHA, KFI, BEA, MFS, MEL, MTW, EUO, MTT, HEU, FER, TON и MOR. Приведенные обозначения соответствуют номенклатуре IZA, при этом аббревиатура IZA означает International Zeolite Association.

При необходимости выполнения молекулярных сит из цеолитов упомянутыми
 30 структурами решеток обладают, в частности, такие цеолиты, как морденит, эпистильбит, шабазит, эрионит, маццит, ферриерит, фожазит, оффретит, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-18, ZSM-20, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-34, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, ZSM-50, Omega, Beta, Zeolith A, Zeolith L, Zeolith Y, Zeolith X, ZK-4, ZK-5, ZK-14, ZK-20, ZK-21 и ZK-22. Поэтому для получения молекулярных сит упомянутые цеолиты могут
 35 быть предпочтительно использованы по отдельности или в любой комбинации.

При этом средняя толщина молекулярного сита или слоя молекулярного сита должна составлять по меньшей мере 3 Å, чтобы обеспечивать достаточную степень задерживания молекул ПХДД и ПХДФ. Однако в то же время толщина должна быть
 40 не больше 5 мкм, так как в ином случае происходит значительное увеличение противодавления в системе выпуска отработавших газов. В противоположность этому толщина слоя катализатора в случае катализатора, получаемого нанесением покрытия, находится в интервале 5-500 мкм.

Для улучшения конверсии NO_x на катализаторе рациональным является также
 45 внедрение активных компонентов, таких как медь, и/или железо, и/или кобальт, в матрицу цеолита. Однако при формировании слоя катализатора и слоя молекулярного сита с применением цеолитов необходимо обращать внимание на то, чтобы слой молекулярного сита, в общем случае, содержал только незначительное количество
 50 меди, или железа, или кобальта. Так как медь по сравнению с железом способствует более высокой скорости образования ПХДД, то может быть рациональным комбинирование слоя медьсодержащего катализатора и слоя железосодержащего молекулярного сита.

Дополнительно следует принимать во внимание то, что отработавшие газы не должны проходить через поры цеолита слоя катализатора в отличие от молекулярного сита или слоя молекулярного сита. Точнее, они должны обтекать их, а реактанты должны проникать в поры цеолита только за счет диффузионных
 5 процессов, так как в ином случае вследствие большой толщины слоя значительно повышается противодавление в системе выпуска отработавших газов.

Такой результат может быть достигнут, например, благодаря высокой пористости слоя катализатора, содержащего переходные металлы. Такая высокая пористость
 10 может быть получена, например, за счет добавления к слою по технологии Washcoat наполнителей, которые улетучиваются при прокаливании, или за счет добавления к слою по технологии Washcoat присадок, не содержащих цеолит и обладающих высокой пористостью, или за счет добавления цеолитов с высокой пористостью и/или большим
 15 диаметром пор. Другая возможность в случае высокопористой подложки фильтра состоит в том, чтобы наносить на фильтрующий материал тонкое и неполностью покрывающее или закрывающее подложку фильтра покрытие, так чтобы после нанесения покрытия внутри подложки фильтра еще оставались свободные проточные каналы.

Благодаря таким мероприятиям реактанты проникают в структуру пор цеолита катализатора вследствие диффузии, а не вследствие процессов конвекции.

Типы цеолитов катализатора и молекулярного сита или слоя молекулярного сита вследствие ранее описанной проблемы противодавления, как правило, являются
 25 разными. Диаметр пор молекулярного сита или слоя молекулярного сита предпочтительно меньше, чем диаметр пор слоя катализатора. По этой причине для слоя катализатора используют, как правило, цеолиты со структурами решеток MFI и/или BEA.

Получение цеолитсодержащих катализаторов описано в DE 3912596 C2, EP 0311066
 30 A2 и EP 003486 A1 и, таким образом, является известным.

В общем случае, следует избегать накопления диоксинов и фуранов, а также длинноцепных углеводородов на молекулярном сите или на слое молекулярного сита, вследствие которого может происходить забивание сита. Поэтому система из фильтра
 35 твердых частиц, катализатора, содержащего переходные металлы, такого как, например, применяемый для реакции СКВ, и молекулярного сита должна обладать активностью по окислению ПХДД, ПХДФ и углеводородов. Такой результат может быть достигнут по нескольким вариантам.

По одному из вариантов между катализатором, содержащим переходные металлы, например катализатором СКВ, и молекулярным ситом или слоем молекулярного сита
 40 можно размещать другой слой, который содержит активные компоненты, обладающие активностью по окислению ПХДД, ПХДФ и углеводородов. Пористость такого слоя должна быть аналогична пористости фильтра твердых частиц или катализатора, содержащего переходные металлы.

С другой стороны, существует возможность молекулярное сито или слой молекулярного сита по меньшей мере на поверхности, обращенной к катализатору,
 45 содержащему переходные металлы, например к катализатору СКВ, дополнительно снабдить активными компонентами, которые делают возможным окисление ПХДД, ПХДФ и углеводородов.

Так как углеводороды, диоксины или фураны не могут проходить через молекулярное сито или слой молекулярного сита, то время пребывания в зоне
 50 материала, вызывающего окисление, является достаточно продолжительным для

осуществления разложения.

Благодаря внедрению в структуру цеолита элементов, вызывающих окисление углеводородов, ПХДД и ПХДФ, температура сублимации значительно повышается вследствие высокого давления паров внутри пористой структуры, так что становится возможным использование ванадия внутри молекулярного сита или слоя молекулярного сита даже при 750°C.

Другая возможность придания устройству активности по окислению углеводородов, ПХДД и ПХДФ состоит в том, чтобы катализатору, содержащему переходные металлы, например катализатору СКВ, придать активность по окислению углеводородов, диоксинов и фуранов. Так как диоксины, фураны и углеводороды не могут пройти через слой молекулярного сита катализатора, содержащего переходные металлы, то время пребывания данных веществ в катализаторе является очень высоким, так что даже незначительной окислительной активности достаточно для осуществления разложения углеводородов, диоксинов или фуранов.

В качестве активных компонентов для окисления углеводородов, хлорированных диоксинов и хлорированных фуранов приемлемыми для реализации всех трех возможностей, наряду с уже упомянутым ванадием, являются другие переходные металлы, такие как вольфрам, титан, лантан, молибден, церий или марганец, а также элементы платиновой группы металлов. Однако при добавлении таких элементов к катализаторам, содержащим переходные металлы, необходимо обращать внимание на то, чтобы не происходило ухудшения активности катализатора в отношении конверсии других компонентов отработавших газов. Данное обстоятельство является особенно критичным в случае способа СКВ, так как необходимо избегать окисления аммиака. В ином случае имеющегося в распоряжении количества NH_3 не будет достаточно для восстановления оксидов азота согласно Уравнениям 1 и 3.

Изготовление устройства может быть предпочтительно осуществлено так, что содержащий переходные металлы катализатор, например катализатор СКВ, сначала наносят на керамический или металлический фильтр твердых частиц в виде многослойного при необходимости покрытия. После высушивания и/или прокаливания катализатора на последующей стадии обработки формируют слой молекулярного сита и/или слой, способствующий окислению углеводородов, ПХДД или ПХДФ. В данном случае имеется выбор из нескольких различных вариантов.

По одному из вариантов можно предпочтительно наносить слой молекулярного сита на обращенные в сторону очищенных газов стенки фильтра и/или катализатора, содержащего переходные металлы, аналогично нанесению на подложки покрытия из катализаторов по технологии Washcoat. Затем такой слой аналогично катализаторам должен быть высушен и прокален для обеспечения стойкого и прочного соединения между слоем молекулярного сита, подложкой фильтра и катализатором, содержащим переходные металлы. Если для слоя молекулярного сита используют цеолиты, то приемлемым является нанесение покрытия посредством суспензии, содержащей цеолит.

Слой молекулярного сита дополнительно может содержать активные компоненты, которые делают возможным окисление углеводородов и/или ПХДД и ПХДФ. Как уже было упомянуто ранее, для такой цели предпочтительно могут применяться, в частности, элементы платиновой группы металлов, вольфрам, титан, лантан, молибден, церий, марганец или ванадий. При этом окисление углеводородов, ПХДД или ПХДФ происходит, естественно, только на обращенной в сторону от очищенных газов поверхности слоя молекулярного сита, так как молекулы углеводородов, ПХДД или ПХДФ не могут проходить через слой молекулярного сита.

Если между содержащим переходные металлы катализатором, например катализатором СКВ, и слоем молекулярного сита размещают другой слой, обладающий активностью по окислению углеводородов, ПХДД и ПХДФ, то его можно формировать аналогично формированию слоя молекулярного сита нанесением
5 покрытия на обращенные в сторону очищенных газов стенки фильтра и/или катализатора, содержащего переходные металлы. Средняя толщина нанесенного таким образом слоя находится, как правило, в интервале 0,5-5 мкм.

Другая предпочтительная возможность состоит в том, чтобы катализатор,
10 содержащий переходные металлы, например катализатор СКВ, пропитывать в направлении стороны очищенных газов требуемыми активными компонентами, способствующими окислению углеводородов/ПХДД/ПХДФ.

Более того, предпочтительно можно для получения особо тонкого слоя, способствующего окислению углеводородов/ПХДД/ПХДФ, прежде всего при
15 использовании цеолитсодержащих катализаторов, ионы по меньшей мере одного переходного металла, концентрирующиеся на обращенной в сторону очищенных газов поверхности катализатора, замещать путем ионообмена другими ионами, обладающими активностью по окислению углеводородов, ПХДД или ПХДФ. В
20 простейшем случае такой результат достигается за счет применения кислого раствора. При этом ионы переходных металлов в структуре цеолита замещаются протонами из кислого раствора. Затем протоны снова замещаются катионами металлов, обладающих окислительной активностью. Как уже было описано ранее, приемлемыми для такой цели являются элементы платиновой группы металлов, вольфрам, титан,
25 лантан, молибден, церий, марганец или ванадий. В зависимости от сродства данных элементов можно отказаться от промежуточной стадии протонирования и за счет выбора приемлемого значения pH осуществлять прямой обмен переходных металлов другими металлами. Окислительные слои, получаемые путем ионообмена, могут быть
30 выполнены особо тонкими, так что средняя толщина слоев, как правило, находится в интервале от 3 Å до 1 мкм.

После формирования слоя, способствующего окислению углеводородов/ПХДД/ПХДФ, по всем трем вариантам осуществляют уже описанное ранее формирование слоя молекулярного сита.

В качестве фильтров твердых частиц могут быть использованы подложки из
35 металла и/или металлокерамики, и/или керамики, и/или вспененного материала, и/или керамических волокон, и/или кварцевых волокон, и/или стеклянных волокон, и/или карбида кремния, и/или алюмотитаната.

Если слой молекулярного сита нельзя нанести на стенки фильтра, то возможно также размещение молекулярного сита внутри проницаемой зоны фильтра со стороны
40 очищенных газов. При сотовидном исполнении фильтров, при котором впускные и выпускные каналы закрыты в чередующемся порядке, такой результат достигается предпочтительно путем закупоривания выпускных каналов молекулярным ситом.
45 Оно может быть нанесено, с целью улучшения механической прочности, на структуру носителя, например, в виде слоя.

Однако недостаток данного способа состоит в малой проницаемой поверхности молекулярного сита, вследствие чего возникает высокое противодавление в системе
50 выпуска отработавших газов. Поэтому предлагается также формирование отдельного конструктивного элемента в виде молекулярного сита, проницаемая площадь которого благодаря специальному формообразованию является увеличенной. Такой результат достигается, например, благодаря сотовидной структуре с параллельными

проточными каналами, которые закрыты в чередующемся порядке подобно керамической подложке фильтра твердых частиц. Благодаря этому поток отработавших газов вынужден проходить через стенки подложки. При этом стенки могут полностью состоять из материала молекулярного сита, но практически из-за малой необходимой толщины молекулярного сита выгодно изготавливать стенки из пористого материала носителя и дополнительно наносить покрытие из материала молекулярного сита.

Хотя в предшествовавшем описании были более отмечены катализаторы селективного каталитического восстановления, способ можно применять в отношении любых катализаторов, в случае которых наблюдается образование ПХДД и/или ПХДФ.

В последующем тексте устройство по настоящему изобретению более подробно поясняется посредством чертежей.

Фиг.1. Принципиальное строение системы СКВ, содержащей переходные металлы, с последовательно расположенным молекулярным ситом.

Фиг.2. Фильтр твердых частиц с катализатором, содержащим переходные металлы и размещенным со стороны неочищенных газов, и слоем молекулярного сита, размещенным со стороны очищенных газов.

Фиг.3. Фильтр твердых частиц с катализатором, содержащим переходные металлы, и слоем молекулярного сита, размещенными со стороны очищенных газов.

Фиг.4. Фильтр твердых частиц с катализатором, содержащим переходные металлы, и слоем молекулярного сита, размещенными со стороны очищенных газов, а также со слоем, обладающим активностью по окислению углеводородов, ПХДД и ПХДФ, размещенным между слоем катализатора и слоем молекулярного сита.

Фиг.5. Фильтр твердых частиц с катализатором, содержащим переходные металлы и размещенным со стороны очищенных газов, и слоем молекулярного сита, размещенным на выходе очищенных газов.

Система нейтрализации отработавших газов для селективного каталитического восстановления и уменьшения содержания твердых частиц в отработавших газах двигателя внутреннего сгорания схематично показана на фиг.1. Отработавшие газы, образующиеся в двигателе внутреннего сгорания (не показан) при процессах горения и обозначенные на фиг.1 стрелками, сначала попадают в узел первичной обработки отработавших газов 1, в котором в горячие отработавшие газы как можно ближе к двигателю вводят восстановитель. Восстановитель представляет собой, соответственно принятому на практике в автомобилях с катализатором СКВ, водный раствор мочевины, но, разумеется, также возможна подача мочевины в виде твердого вещества, что подробно описано в специальной литературе по данному вопросу. Также можно в качестве восстановителя вводить аммиак, который получают в другом месте, например в соответствующих температурных условиях, из вещества, отщепляющего аммиак. Дозирование осуществляют в зависимости от рабочих параметров двигателя внутреннего сгорания, управляемого посредством устройства управления двигателем (не показано), распыляя посредством форсунки 2 водный раствор мочевины в потоке отработавших газов 3. Параллельно потоку отработавших газов 3 расположен катализатор окисления 4, задача которого состоит в том, чтобы соответственно приведенной ранее реакции (2) способствовать окислению части монооксида азота, содержащегося в отработавших газах, посредством избыточного кислорода, присутствующего в отработавших газах, до диоксида азота. Получаемый таким образом диоксид азота используется, с одной

стороны, для уменьшения содержания твердых частиц, а с другой стороны, участвует в происходящей далее реакции СКВ, что более подробно описано далее.

После потока отработавших газов 3 и расположенного параллельно к нему катализатора окисления 4 размещен фильтр твердых частиц 5, в котором откладываются частицы сажи, содержащиеся в отработавших газах. Улавливаемые таким образом в фильтре твердых частиц 5 частицы сажи посредством диоксида азота, образующегося на катализаторе окисления 4, в непрерывном режиме конвертируются с образованием монооксида углерода, диоксида углерода, азота и монооксида азота, вследствие чего отпадает необходимость в дорогостоящих циклах регенерации фильтра твердых частиц 5.

Собственно селективное каталитическое восстановление оксидов азота происходит благодаря катализатору СКВ 6, который на фиг.1 для простоты схематично изображен в виде отдельного конструктивного элемента, но который по настоящему изобретению выполнен, как описано далее, в виде СКВ-активного покрытия или путем пропитки фильтра твердых частиц 5. По рассмотренной реакции восстановления как можно более значительная доля оксидов азота (NO_x), присутствующих в отработавших газах, должна быть преобразована в азот и водяной пар при одновременно высокой селективности восстановления, так чтобы в потоке отработавших газов не оставался избыточный аммиак (NH_3). В рассмотренной реакции СКВ возможно еще присутствующий в потоке отработавших газов остаточный диоксид азота является химически более активным, чем остаточный NO , содержащийся в отработавших газах, поэтому желательно размещать катализатор окисления 4 так, чтобы как можно более высокую долю монооксида азота преобразовывать в диоксид азота и по возможности в большем количестве, чем необходимо для конверсии частиц сажи в уловителе твердых частиц. Вследствие сильно экзотермического окисления сажи может произойти заметное повышение температуры, так что после уловителя твердых частиц вполне могут иметь место температуры выше 650°C , которые могут привести к повреждению катализаторов СКВ, содержащих V_2O_5 . По данной причине в качестве активных компонентов в большинстве случаев используют цеолитные материалы, содержащие железо, кобальт или медь.

Как уже было описано ранее, в присутствии хлоридов и углеводородов при температуре в интервале $200\text{--}400^\circ\text{C}$ на катализаторах, содержащих переходные металлы, образуются высокотоксичные полихлорированные дибензодиоксины (ПХДД) и полихлорированные дибензофураны (ПХДФ), которые в такой форме не должны выходить из выпускного тракта. По данной причине на фильтр твердых частиц 5 со стороны выходящего потока размещают молекулярное сито 7, которое предотвращает выбросы диоксинов и фуранов. Во избежание забивания молекулярного сита диоксинами, фуранами или углеводородами молекулярному сити придают активность по окислению ПХДД и/или ПХДФ, и/или углеводородов. Такой результат достигается за счет использования вольфрама, титана, лантана, молибдена, церия, марганца и/или элементов платиновой группы металлов.

Для улучшения отщепления аммиака от восстановителя может быть использован катализатор гидролиза 8, показанный на фиг.1 в виде заштрихованного начального участка линии потока, если температура по месту подвода восстановителя недостаточно высока. Данный катализатор гидролиза 8, расположенный в потоке отработавших газов после места ввода восстановителя и до фильтра твердых частиц 5, на чертеже изображен также схематично в виде отдельного конструктивного

элемента, но также может представлять собой покрытие из соответствующего каталитически активного материала, нанесенного на фильтр твердых частиц 5 со стороны входящего потока.

5 Далее на фиг.1 перед фильтром твердых частиц 5 показан другой катализатор СКВ 6', изображенный также в виде заштрихованного начального участка линии потока. Данный катализатор альтернативно, но также дополнительно, может быть добавлен к катализатору СКВ 6. Катализатор СКВ 6' на блок-схеме фиг.1 также
10 показано дальше, сформирован посредством нанесения соответствующего каталитически активного материала на фильтр твердых частиц 5 со стороны входящего потока.

15 Исполнение фильтра твердых частиц, обладающего СКВ-активностью и блокирующим и окислительным действием в отношении ПХДД или ПХДФ, также схематично показано на фиг.2 в виде сечения, причем плоскость сечения параллельна направлению потока отработавших газов. При этом направление потока, так же как и на описываемых далее фиг.3-5, для наглядности показано стрелками.

20 Слой фильтра твердых частиц 9 как со стороны входящего потока 11, так и со стороны выходящего потока 12 образует камеры 11а и 12а в форме полостей или карманов, которые при их расположении со стороны входящего потока 11 открыты в сторону входящего потока 11, а при их расположении со стороны выходящего
25 потока 12 открыты в сторону выходящего потока 12. В качестве фильтрующего материала для слоя фильтра твердых частиц 9 могут быть использованы кордиерит или карбид кремния, а также металлокерамика или керамические волокна, силикатные волокна, металлическая ткань, алюмотитанат или вспененные материалы.

30 Со стороны входящего потока 11 слой фильтра твердых частиц 9 снабжен слоем содержащего переходные металлы катализатора СКВ 16, в то время как со стороны выходящего потока 12 он несет слой молекулярного сита 14.

Как можно видеть из чертежа, поток отработавших газов, содержащий частицы сажи 10, оксиды азота (не показаны), аммиак (NH_3) (не показан), углеводороды и хлориды (не показаны), предшественники ПХДД или ПХДФ, входит со стороны
35 входящего потока 11 в слой фильтра твердых частиц 9, а частицы сажи 10 откладываются преимущественно в камерах 11а в форме полостей или карманов в виде так называемого кека 13, в то время как отработавшие газы, очищенные таким образом от частиц сажи 10, через фильтрующий материал проходят в камеры 12а в
40 форме полостей или карманов на стороне выходящего потока 12. До попадания в камеры 12а отработавший газ, содержащий NH_3 , проходит через слой катализатора СКВ 16, размещенный со стороны входящего потока 11 на слое фильтра твердых частиц 9 и содержащий СКВ-активный материал катализатора из переходных металлов. При прохождении через слой катализатора СКВ 16, содержащего СКВ-
45 активный материал, происходит селективное каталитическое восстановление по реакциям (1) и (3), в результате которых оксиды азота преобразуются в азот и водяной пар. Параллельно в присутствии хлоридов и углеводородов при температуре в интервале 200-400°C на слое катализатора СКВ, содержащего переходные металлы, образуются высокотоксичные полихлорированные дибензодиоксины (ПХДД) и
50 полихлорированные дибензофураны (ПХДФ), которые в такой форме не должны выходить из выпускного тракта.

Поэтому отработавшие газы, очищенные таким образом от частиц сажи и оксидов азота, но зато теперь содержащие ПХДД или ПХДФ, затем проходят через слой

молекулярного сита 14, размещенного на слое фильтра твердых частиц 9 со стороны выходящего потока и, следовательно, со стороны очищенных газов, и покидают фильтрующее устройство со стороны выходящего потока 12. Как уже было описано в отношении фиг.1, молекулярному сити придана активность по окислению ПХДД, ПХДФ и/или углеводородов, поэтому на нем данные вещества разлагаются до безопасных продуктов, которые вследствие меньшего размера молекул могут проходить через слой молекулярного сита 14.

Для регенерации фильтра твердых частиц необходимо удалять кек 13 в непрерывном режиме или циклически. Удаление кека 13 в непрерывном режиме, как уже было описано в отношении фиг.1, осуществляется за счет того, что фильтру твердых частиц предшествует непоказанный на фиг.2 катализатор окисления, на котором по реакции (2) по меньшей мере часть монооксида азота, присутствующего в отработавших газах, преобразуется в диоксид азота. Катализатор окисления также должен быть расположен до места ввода восстановителя в поток отработавших газов, так как иначе восстановитель окислится и, таким образом, станет непригодным для реакции СКВ.

Диоксид азота, содержащийся в обогащенных им отработавших газах, при контакте с кеком 13 вызывает по реакциям (4), (5) и (6) конверсию частиц сажи до CO , CO_2 , N_2 и NO , причем данные реакции протекают в непрерывном режиме, так что кек по существу может иметь постоянную толщину, благодаря чему обуславливаемое им противодавление в системе выпуска отработавших газов по существу может удерживаться на постоянном уровне.

Альтернативой непрерывной регенерации фильтров твердых частиц является возможность регенерировать их циклически. С данной целью известным способом повышают содержание углеводородов в отработавших газах, так чтобы при их контакте с кеком 13 происходило окисление частиц сажи вследствие сильно экзотермической реакции.

В обоих случаях регенерации фильтра твердых частиц данное локальное повышение температуры слоя фильтра твердых частиц 9 со стороны входящего потока 11 относительно хорошо экранируется фильтрующим материалом со стороны выходящего потока, так что более рациональным может быть нанесение покрытия СКВ на фильтр твердых частиц не со стороны неочищенных газов, а со стороны очищенных газов. Такая компоновка схематично показана на фиг.3. В данном случае также приведено изображение сечения, плоскость которого параллельна направлению потока отработавших газов. Поскольку изображение на фиг.3 большей частью подобно фиг.2, то для одинаковых частей приняты одинаковые номера. Во избежание повторов такие подобные части еще раз не описываются, а вместо этого делается отсылка к описанию фиг.2.

В отличие от фиг.2 в данном случае на фильтр твердых частиц 9 со стороны выходящего потока и, следовательно, со стороны очищенных газов 12 нанесен как слой катализатора СКВ 16, так и слой молекулярного сита 14, причем слой молекулярного сита 14 расположен между слоем катализатора СКВ 16 и проницаемыми камерами 12а со стороны очищенных газов. При этом слой молекулярного сита 14 и слой катализатора СКВ 16 образуют единый конструктивный элемент, который не может быть разделен без разрушения целостности конструкции.

Возможности изготовления корпуса фильтра твердых частиц соответственно фиг.3 следует показать как пример и в смысле принципа. Для изготовления конструкции в

виде полостей множество трубчатых элементов может быть объединено в плотный пакет, причем соответствующие смежные трубки в чередующемся порядке закупоривают или со стороны входящего потока или со стороны выходящего потока. Закупоривание может быть осуществлено материалом, подобным тому, который используют также для фильтра твердых частиц, но материал может быть также отличающимся, например нейтральным и/или газонепроницаемым. Другая возможность выполнения камер 11а и 12а в виде полостей состоит в том, чтобы в фильтрующем теле блочного типа предусмотреть наличие каналов, причем соответствующие противоположные концы для соответствующих смежных каналов закупоривают в чередующемся порядке.

Нанесение СКВ-активного материала, а также формирование молекулярного сита может быть осуществлено в случае ранее рассмотренных конструкций таким образом, что сначала закупоривают только каждое второе отверстие со стороны выходящего потока 12, а затем фильтрующее тело погружают в раствор для нанесения покрытия или пропитки, вследствие чего раствор для нанесения покрытия или пропитки поднимается в каналах, открытых со стороны выходящего потока. Избыточный раствор для нанесения покрытия или пропитки сдувают после нанесения покрытия или пропитки, а затем покрытые или пропитанные каналы закупоривают со стороны входящего потока 11.

Возможность изготовления конструкций в форме карманов состоит в том, чтобы подготовить пакет из пластин, отстоящих друг от друга, причем смежные свободные пространства, образующиеся благодаря зазорам, закупоривают в чередующемся порядке со стороны входящего потока 11 и со стороны выходящего потока 12, так что образуется конструкция в форме карманов. Нанесение СКВ-активного материала катализатора и материала молекулярного сита со стороны выходящего потока 12 может быть осуществлено таким образом, что на пластины, используемые для формирования конструкции, наносят СКВ-активный материал катализатора с одной стороны, а пластины располагают слоями так, что две стороны пластин с нанесенным материалом и две стороны пластин без него располагаются оппозитно в чередующемся порядке. При этом нанесение материала на пластины может быть осуществлено таким образом, что покрытие пластин производят послойно, причем нагруженность слоев СКВ-активным материалом катализатора возрастает в направлении стороны выходящего потока. Однако также существует возможность наносить материал на пластины путем распыления или намазывания материала молекулярного сита и/или растворов СКВ-активного покрытия или пропиточных растворов.

Так как отдельный слой для окисления ПХДД, ПХДФ или углеводов на фиг.3 отсутствует, то слою катализатора СКВ 16 и/или слою молекулярного сита 14 должна быть придана соответствующая окислительная активность.

На фиг.4 показана приблизительно идентичная конструкция, как и на фиг.3, только в данном случае между слоем катализатора СКВ 16 и слоем молекулярного сита 14 размещен слой 17, обладающий активностью по окислению ПХДД, ПХДФ и/или углеводов, для предотвращения забивания молекулярного сита диоксинами, фуранами или углеводородами. При этом слой 17 предпочтительно имеет пористость, подобную пористости слоя катализатора СКВ 16 или слоя фильтра твердых частиц 9.

Другой вариант осуществления системы нейтрализации отработавших газов по настоящему изобретению схематично показан на фиг.5 в виде сечения. В данном случае камеры 12а со стороны очищенных газов отделены от стороны очищенных

газов 12 после фильтра твердых частиц молекулярными ситами 14'. Для повышения механической прочности они могут быть нанесены на приемлемый, например, металлический или керамический носитель.

5 Разумеется, также существует возможность исполнения молекулярного сита в виде отдельного конструктивного элемента, который размещают между катализатором СКВ, содержащим переходные металлы, и выходом отработавших газов в окружающую среду. В таком случае рациональным является придание молекулярному сити активности по окислению ПХДД, ПХДФ и/или углеводородов с целью
10 разложения данных веществ и предотвращения забивания молекулярного сита.

Разумеется, описанные ранее варианты осуществления устройства могут быть реализованы разнообразными способами соответственно специальным знаниям, доступным специалистам в данной области техники, причем не выходя за рамки
15 основных идей настоящего изобретения; таким образом, описанные варианты осуществления носят только примерный характер.

Формула изобретения

1. Устройство для уменьшения выбросов полихлорированных дибензодиоксинов и
20 полихлорированных дибензофуранов, образующихся по меньшей мере на одном катализаторе, содержащем переходные металлы, причем катализатор, содержащий переходные металлы, нанесен на фильтр твердых частиц, установленный в линии отвода отработавших газов двигателя внутреннего сгорания, и не может быть отделен от него без разрушения целостности конструкции, отличающееся тем, что между
25 катализатором, содержащим переходные металлы, и отработавшими газами со стороны очищенных газов размещено по меньшей мере одно молекулярное сито, задерживающее полихлорированные дибензодиоксины и полихлорированные дибензофураны, а молекулярное сито со стороны входящего потока и/или устройство
30 перед молекулярным ситом обладает активностью по окислению углеводородов и/или полихлорированных дибензодиоксинов, и/или полихлорированных дибензофуранов.

2. Устройство по п.1, отличающееся тем, что катализатор, содержащий переходные металлы, размещен на фильтре твердых частиц со стороны входящего потока, а молекулярное сито в виде слоя молекулярного сита 14 размещено на фильтре твердых
35 частиц со стороны очищенных газов.

3. Устройство по п.1, отличающееся тем, что катализатор, содержащий переходные металлы, размещен на фильтре твердых частиц со стороны выходящего потока, а молекулярное сито в виде слоя молекулярного сита 14 размещено на катализаторе,
40 содержащем переходные металлы, со стороны очищенных газов.

4. Устройство по п.1, отличающееся тем, что фильтр твердых частиц выполнен из металла и/или металлокерамики, и/или керамики, и/или вспененного материала, и/или керамических волокон, и/или кварцевых волокон, и/или стеклянных волокон, и/или
45 карбида кремния, и/или алюмотитаната.

5. Устройство по п.1, отличающееся тем, что переходные металлы в катализаторе, содержащем переходные металлы, представляют собой медь и/или железо, и/или кобальт.

6. Устройство по п.1, отличающееся тем, что катализатор, содержащий переходные металлы, представляет собой катализатор селективного каталитического
50 восстановления оксидов азота в отработавших газах двигателя внутреннего сгорания посредством аммиака и/или отщепляющих аммиак восстановителей.

7. Устройство по п.1, отличающееся тем, что катализатор, содержащий переходные

металлы, содержит цеолит.

8. Устройство по п.7, отличающееся тем, что цеолит имеет тип MFI и/или BEA.

9. Устройство по п.1, отличающееся тем, что молекулярное сито выполнено из цеолитов и/или силикатов, и/или металлосиликатов, и/или алюминатов, и/или металлоалюминатов, и/или силикофосфатов, и/или металлосиликофосфатов, и/или силикоалюмофосфатов, и/или алюмофосфатов, и/или металлоалюмофосфатов, и/или алюмосиликатов.

10. Устройство п.1, отличающееся тем, что молекулярные сита имеют структуру решетки типа AEN и/или OSI, и/или EPI, и/или ERI, и/или FER, и/или FAU, и/или OFF, и/или MFI, и/или LTL, и/или VFI, и/или MAZ, и/или MEI, и/или EMT, и/или CHA, и/или KFI, и/или BEA, и/или MFS, и/или MEL, и/или MTW, и/или EUO, и/или MTT, и/или HEU, и/или FER, и/или TON, и/или MOR.

11. Устройство по п.1, отличающееся тем, что молекулярное сито выполнено из цеолитов такого типа, как морденит и/или эпистильбит, и/или шабазит, и/или эрионит, и/или маццит, и/или ферриерит, и/или фожазит, и/или оффретит, и/или ZSM-3, и/или ZSM-4, и/или ZSM-5, и/или ZSM-12, и/или ZSM-18, и/или ZSM-20, и/или ZSM-22, и/или ZSM-23, и/или ZSM-34, и/или ZSM-35, и/или ZSM-38, и/или ZSM-48, и/или ZSM-50, и/или Omega, и/или Beta, и/или Zeolith A, и/или Zeolith L, и/или Zeolith Y, и/или Zeolith X, и/или ZK-4, и/или ZK-5, и/или ZK-14, и/или ZK-20, и/или ZK-21, и/или ZK-22 по отдельности или в любой комбинации.

12. Устройство по п.1, отличающееся тем, что средний размер пор и/или пористость молекулярного сита меньше, чем у катализатора, содержащего переходные металлы.

13. Устройство по п.1, отличающееся тем, что молекулярное сито по меньшей мере на одной из своих поверхностей обладает активностью по окислению углеводородов и/или ПХДД, и/или ПХДФ.

14. Устройство по п.1, отличающееся тем, что катализатор, содержащий переходные металлы, по меньшей мере на стороне, обращенной в сторону очищенных газов, обладает активностью по окислению углеводородов и/или ПХДД, и/или ПХДФ.

15. Устройство по п.1, отличающееся тем, что между катализатором, содержащим переходные металлы, и молекулярным ситом размещен слой 17, обладающий активностью по окислению ПХДД и/или ПХДФ.

16. Устройство по любому из пп.13-15, отличающееся тем, что молекулярное сито и/или катализатор, содержащий переходные металлы, и/или слой 17, предназначенный для окисления углеводородов и/или ПХДД, и/или ПХДФ, содержит элементы платиновой группы металлов и/или вольфрам, и/или титан, и/или лантан, и/или молибден, и/или церий, и/или марганец, и/или ванадий.

17. Устройство по любому из пп.13-15, отличающееся тем, что катализатор, содержащий переходные металлы, и/или молекулярное сито, сформированное в виде слоя молекулярного сита 14, и/или слой 17, обладающий активностью по окислению углеводородов и/или ПХДД, и/или ПХДФ, связаны друг с другом и не могут быть отделены друг от друга без разрушения целостности конструкции.

18. Устройство по п.1, отличающееся тем, что катализатор, содержащий переходные металлы, и/или молекулярное сито, и/или слой, обладающий активностью по окислению углеводородов и/или ПХДД, и/или ПХДФ, размещены на отдельных конструктивных элементах.

19. Устройство по п.1, отличающееся тем, что размер свободных проходов через молекулярное сито находится в интервале от 3 до 12Å.

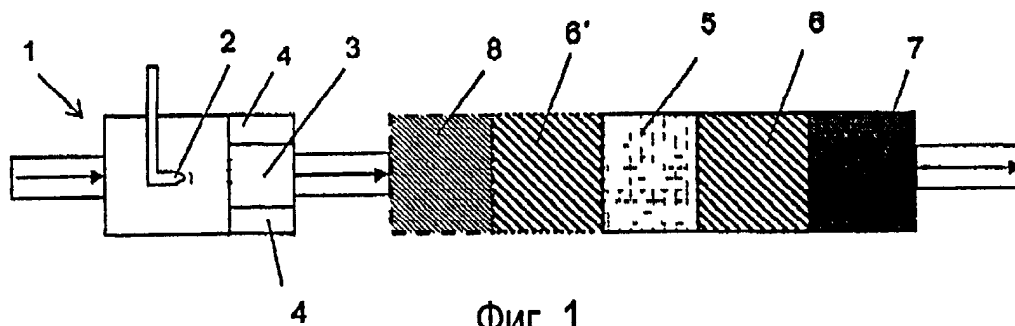
20. Устройство по п.1, отличающееся тем, что средняя толщина молекулярного сита

или слоя молекулярного сита составляет по меньшей мере $3\text{\AA}$ и самое большее 5 мкм.

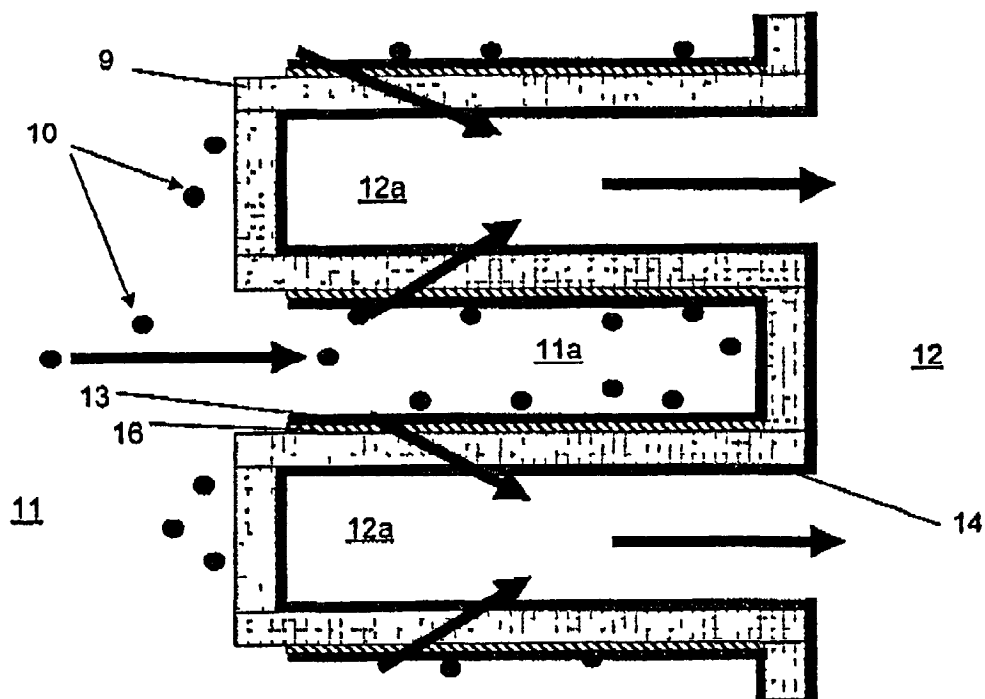
21. Устройство по п.2 или 3, отличающееся тем, что в случае нанесенного на фильтр твердых частиц слоистого катализатора, содержащего переходные металлы, средняя толщина слоя катализатора находится в интервале 5-500 мкм.

22. Способ изготовления устройства по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что катализатор, содержащий переходные металлы, получают нанесением покрытия предпочтительно на керамический или металлический фильтр твердых частиц, а слой молекулярного сита 14 наносят на слой катализатора 16 по меньшей мере на одной из последующих стадий обработки.

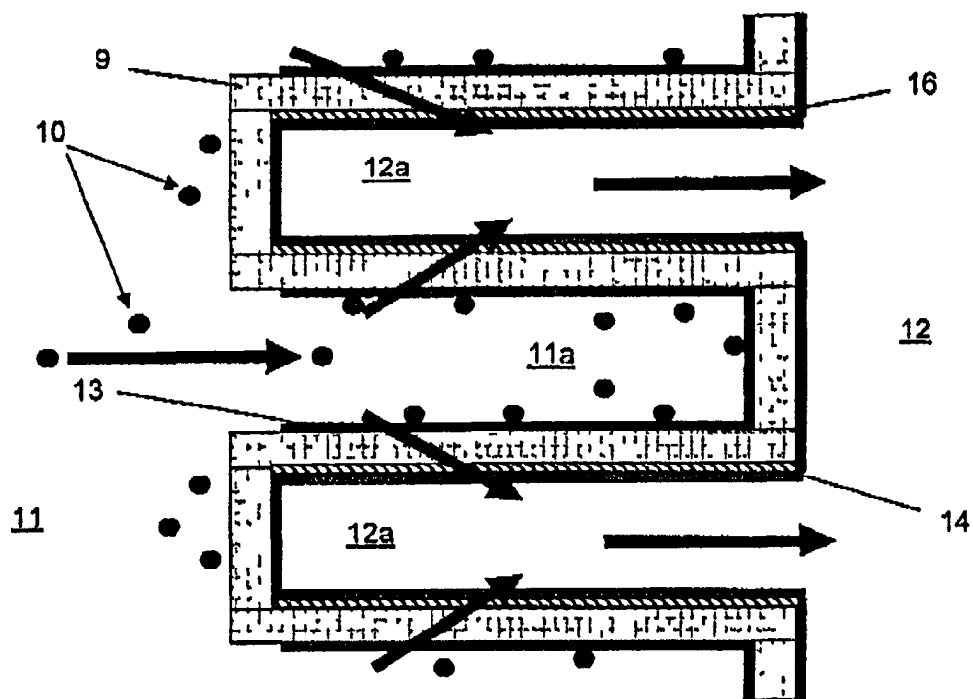
23. Способ изготовления устройства по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что катализатор, содержащий переходные металлы, получают нанесением покрытия предпочтительно на керамический или металлический фильтр твердых частиц, а ионы по меньшей мере одного переходного металла, концентрирующиеся на поверхности катализатора со стороны очищенных газов, замещают путем ионообмена на ионы другого металла, обладающего активностью по окислению углеводородов и/или ПХДД, или ПХДФ, и на данный слой наносят другой слой, выполненный в виде слоя молекулярного сита 14.



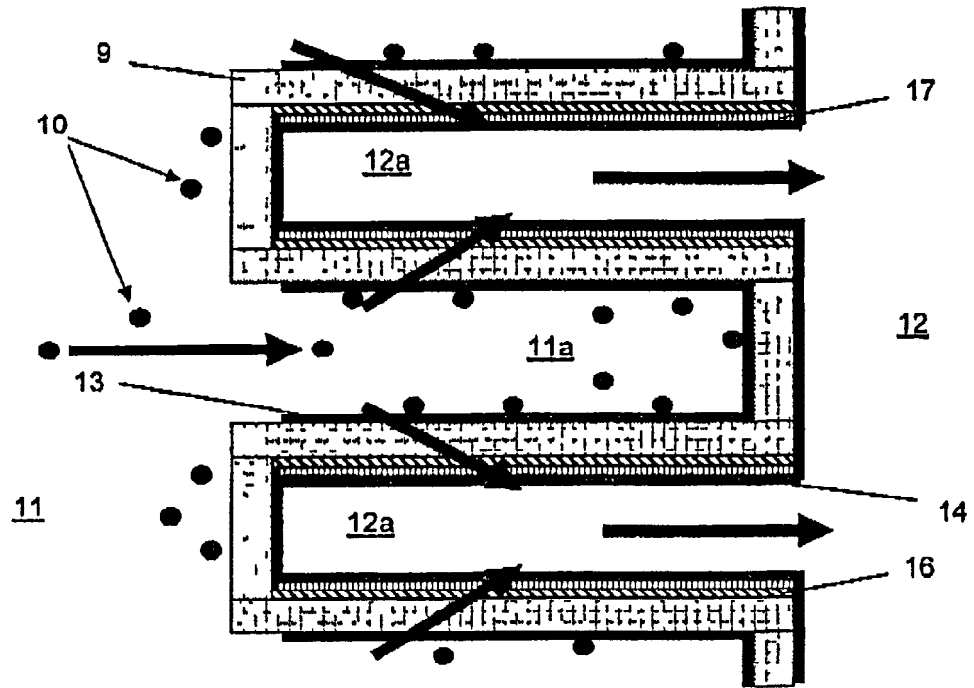
ФИГ. 1



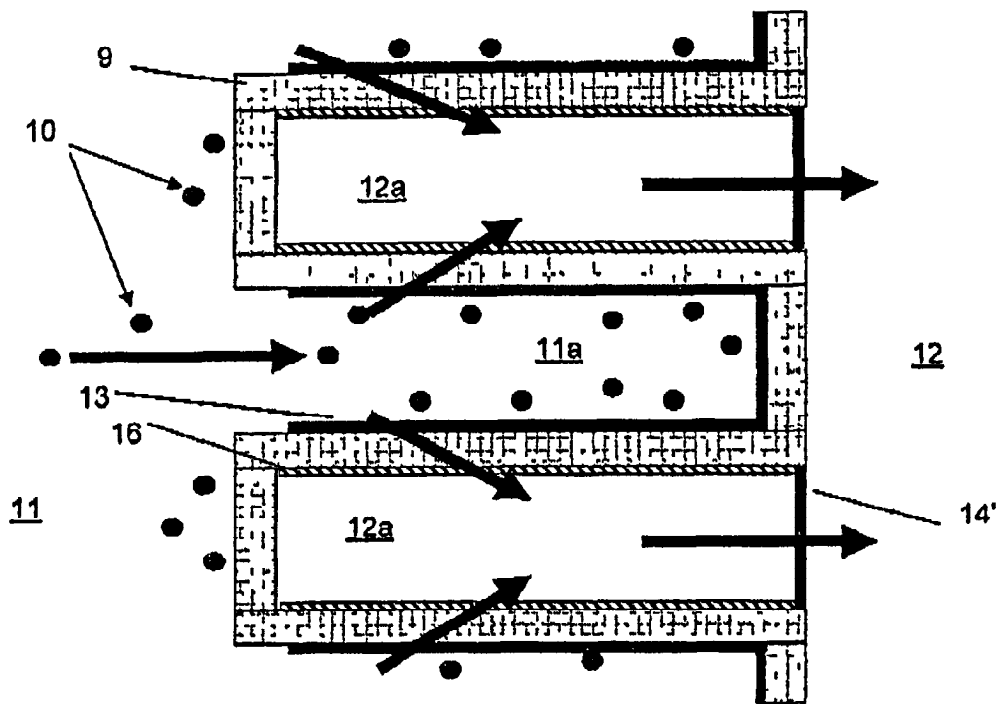
ФИГ. 2



ФИГ. 3



Фиг. 4



Фиг. 5