

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 8 月 11 日 (11.08.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/166175 A1

(51) 国际专利分类号:

C01B 32/16 (2017.01) *F02M 26/53* (2016.01)
B01D 71/02 (2006.01) *F01N 3/022* (2006.01)
F02D 19/08 (2006.01) *F01N 3/20* (2006.01)
F02D 45/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/114563

(22) 国际申请日: 2021 年 8 月 25 日 (25.08.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

202110154582.9 2021年2月4日 (04.02.2021) CN

(71) 申请人: 江苏大学 (JIANGSU UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省镇江市京口区学府路
301号, Jiangsu 212013 (CN)。

(72) 发明人: 毛功平 (MAO, Gongping); 中国江苏省镇
江市京口区学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。
毛欢 (MAO, Huan); 中国江苏省镇江市京口区
学府路301号, Jiangsu 212013 (CN)。

(74) 代理人: 南京智造力知识产权代理有限公司 (NANJING DOYES INTELLECTUAL PROPERTY
CO., LTD.); 中国江苏省南京市江宁区芝兰路
18号4幢1202室, Jiangsu 211100 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: CARBON NANOTUBE PREPARATION DEVICE AND METHOD USING SPARK-IGNITION DUAL-FUEL ENGINE

(54) 发明名称: 一种采用点燃式双燃料发动机的碳纳米管制备装置及方法

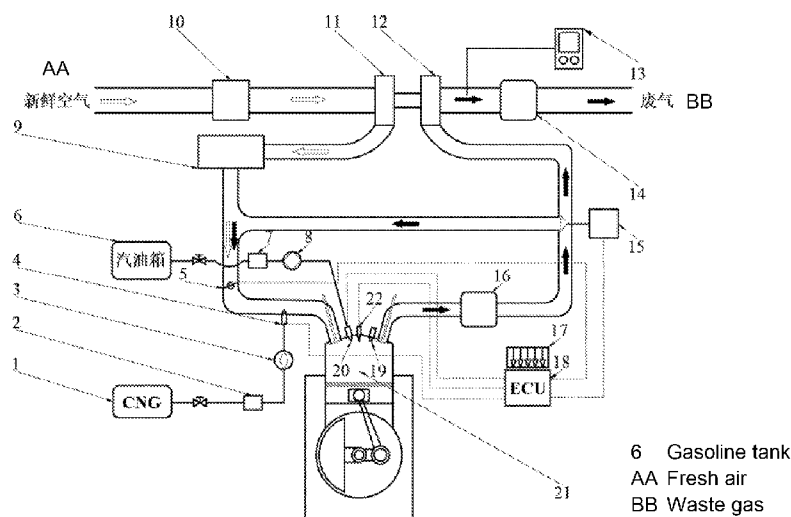


图 1

(57) Abstract: A carbon nanotube preparation device using a spark-ignition dual-fuel engine, the device comprising a natural gas storage cylinder (1), a gasoline tank (6) and a dual-fuel engine, wherein natural gas is ejected by using a gas intake passage and mixed with fresh air, and is then injected into an air cylinder (21); gasoline pre-mixed with catalyst oil-soluble ferric oxide nanoparticles is injected into the air cylinder (21) in a direct injection manner; after the two fuels enter the air cylinder (21), a combustible gas mixture is ignited in a spark ignition manner; and after a reaction in the air cylinder, a generated carbon nanotube is discharged out of the air cylinder (21) together with waste gas, and the waste gas passes through a carbon nanotube catcher (16) to collect the carbon nanotube and recover some iron nanoparticles, which are generated by means of reduction and have not participated in a catalytic reaction. The device further comprises an ECU, which is used for controlling an engine throttle valve (5), a gasoline injector (20), a gas injection valve (4), a spark

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

plug (22) and an EGR valve (15), such that the internal temperature of the air cylinder (21) of the engine, the equivalence ratio and the reaction time can meet the optimal conditions for the growth of a carbon nanotube, thereby realizing continuous mass production of high-purity carbon nanotubes. Further provided is a carbon nanotube preparation method using a spark-ignition dual-fuel engine.

(57) 摘要: 一种采用点燃式双燃料发动机的碳纳米管制备装置, 包括天然气贮气瓶(1)和汽油箱(6)和双燃料发动机; 天然气采用进气道喷射与新鲜空气混合后注入气缸(21)内, 提前与催化剂油溶性氧化铁纳米颗粒混合好后的汽油采用缸内直喷的方式喷入气缸(21), 两种燃料进入气缸(21)后采用火花式点火方式点燃可燃混合气, 缸内反应后, 生成的碳纳米管随废气一起被排出气缸(21), 废气通过碳纳米管捕集器(16)实现碳纳米管的收集及还原生成的部分未参与催化反应的纳米铁颗粒的回收; 还包括ECU, 用于对发动机节气门(5)、喷油器(20)、喷气阀门(4)、火花塞(22)及EGR阀(15)进行控制, 使得发动机气缸(21)内的温度、当量比、反应时间满足碳纳米管的生长的最佳条件, 实现较高纯度碳纳米管的连续大批量生产。还提供可一种采用点燃式双燃料发动机来制备碳纳米管的方法。

一种采用点燃式双燃料发动机的碳纳米管制备装置及方法

技术领域

本发明属于材料制备技术领域，具体涉及一种采用点燃式双燃料发动机的碳纳米管制备装置及方法。

背景技术

目前，碳纳米管因具有良好的导电性能、力学性能、热学性能、超导性能、储氢性能及光学性能被广泛的应用于高强度材料、传感器、纳米电子学、能量储存、催化剂载体、生物医学等领域，具有十分广阔的应用前景。从 1991 年碳纳米管被发现到现在，国内外学者已经对碳纳米管做了大量的研究，在其制备与应用方面取得了丰富的成果。对于碳纳米管的制备，目前已经相当成熟的方法有：电弧放电法、化学气相沉积法、激光蒸发法及火焰法，前三种方法都需要额外的供给能量，使得能耗增大，成本变高，为了解决这一问题火焰法应运而生。火焰法是近二十年逐渐发展起来的碳纳米管新型制备方法，其充分的利用了碳氢燃烧所产生的碳源和热源去制备碳纳米管，无需额外提供能量，具有低能耗、低成本、高效能等优点，因此受到了众多学者的关注，然而火焰法同时也存在着杂质多，涉及危险气体及产生有害污染气体等缺点，所以其具有很大的改良与优化空间。

发明内容

针对现有技术中存在不足，本发明提供了一种采用点燃式双燃料发动机的碳纳米管制备装置及方法，实现碳纳米管高纯度、低污染、连续大批量的生产。

本发明是通过以下技术手段实现上述技术目的的。

一种采用点燃式双燃料发动机的碳纳米管制备装置，包括天然气贮气瓶和汽油箱；

所述天然气贮气瓶通过管道与气缸的进气道连通，且天然气贮气瓶与进气道连接处设有喷气阀门；气缸的进气道上设有节气门；气缸的排气管上沿排气方向依次设有碳纳米管捕集器、EGR 阀和尾气分析仪，且排气管在设置 EGR 阀处，通过管道与进气道连通；

所述汽油箱通过管道与设置在气缸上的喷油器连通，且汽油箱的管道上设有截止阀；

所述气缸顶部设有火花塞和缸压传感器；

所述喷气阀门、节气门、尾气分析仪、EGR 阀、火花塞、缸压传感器均与电子控制单元信号连接，电子控制单元还接收的信号包括：排气中的氧含量、排气温度、节气门开度、发动机的转速、排气背压和发动机缸内压力。

上述技术方案中，所述碳纳米管捕集器两端分别设置若干电磁铁和过滤器，电磁铁上缠

绕有电磁铁线圈，且相邻电磁铁上设置的电磁铁线圈均不相同；过滤器内部设有若干长方体状的陶瓷孔塞，且过滤器内部设置的相邻陶瓷孔塞均不相同。

上述技术方案中，所述气缸的排气管上还设有废气涡轮和三效催化转化器，废气涡轮位于尾气分析仪和 EGR 阀之间，所述尾气分析仪位于废气涡轮和三效催化转化器之间。

上述技术方案中，所述气缸的进气道上沿进气方向还依次设有空气滤清器、压气机和中冷器，且压气机与废气涡轮连接。

上述技术方案中，所述喷油器与汽油箱之间沿进油方向还依次设有汽油滤清器和燃油泵。

上述技术方案中，所述天然气贮气瓶与喷气阀门之间沿进气方向还依次设有天然气滤清器和压力调节器。

一种采用点燃式双燃料发动机的碳纳米管制备方法，具体为：

天然气和新鲜空气混合后注入气缸内，与催化剂混合好的汽油也喷入气缸内，经过缸内反应后，废气通过碳纳米管捕集器后，部分废气通过 EGR 阀重新进入气缸，剩余的大部分废气通过废气涡轮和三元催化转换器后，排入大气；

所述天然气与汽油的消耗量比值为 0.4-0.5，所述催化剂为 7000 ppm 的油溶性氧化铁纳米颗粒，所述天然气中含有 10% 的硫化氢气体；

缸内反应过程中，发动机转速为 2000 r/min，缸内温度控制在 1000-1200℃ 范围内，当量比控制在 1.1-1.2 范围内。

进一步，所述当量比的控制过程为：电子控制单元获取排气中的氧含量和节气门开度，对节气门、喷油器和喷气阀门进行控制，进而改变当量比。

更进一步，所述节气门的开度为 10%-15%。

进一步，所述缸内温度的控制过程为：电子控制单元获取排气温度和气缸内部压力，对气缸内部的温度进行预估，通过 EGR 阀控制进入气缸内部的废气或者火花塞的点火提前时间或者喷油器和喷气阀门控制进气量与汽油喷射量的比值或者节气门开度或者 EGR 阀的开度，对缸内温度进行调节。

本发明的有益效果为：

(1) 本发明中，天然气采用进气道喷射与新鲜空气混合后注入气缸内，提前与催化剂油溶性氧化铁纳米颗粒混合好后的汽油采用缸内直喷的方式喷入气缸，两种燃料进入气缸后采用火花式点火方式点燃可燃混合气，经过缸内复杂的化学反应，由油溶性氧化铁纳米颗粒还原得到纳米铁颗粒所催化生成的碳纳米管随废气一起被排出气缸，废气通过碳纳米管捕集器，实现碳纳米管的收集及部分未参与催化反应的纳米铁颗粒的回收；在此工作过程中，电子控制单元对发动机节气门、喷油器、喷气阀门、火花塞及 EGR 阀进行控制，使得发动机缸内的温度、当量比、反应时间满足碳纳米管生长的最佳条件，最终实现较高纯度碳纳米管的连续

大批量生产。本发明不仅可以实现碳纳米管高纯度、低污染、连续大批量的生产，还能起到环保节能的作用。

(2) 本发明利用双燃料发动机作为燃烧器，使反应环境由原来的大气环境下变为在发动机气缸内，这样使得未完全反应的 CO、HC 等有毒物质能够被有效处理不会散入空气中造成环境污染，生成的碳纳米管颗粒也会在密闭环境下被收集，不会被人体吸入危害人体健康。

(3) 本发明制备的碳纳米管经过碳纳米管捕集器后被其中的过滤器收集，此外生成的未参与催化反应的纳米铁颗粒也吸附碳纳米管捕集器中的电磁铁线圈上；过滤器与电磁铁线圈均可拆卸，将其放入颗粒物提取装置中，经过干燥高压空气进行反吹，实现碳纳米管及纳米铁颗粒的回收。

附图说明

图 1 为本发明所述采用点燃式双燃料发动机的碳纳米管制备装置的结构示意图；

图 2 为本发明制备碳纳米管工作过程中的电子控制系统示意图；

图 3 (a) 为本发明所述碳纳米管捕集器的内部结构示意图；

图 3 (b) 为本发明所述碳纳米管捕集器电磁铁端侧视图；

图 3 (c) 为本发明所述碳纳米管捕集器过滤器端侧视图；

图 4 为本发明所述颗粒物提取装置的结构示意图；

图中：1.天然气贮气瓶，2.天然气滤清器，3.压力调节器，4.喷气阀门，5.节气门，6.汽油箱，7.汽油滤清器，8.燃油泵，9.中冷器，10.空气滤清器，11.压气机，12.废气涡轮，13.尾气分析仪，14.三效催化转化器，15.EGR 阀，16.碳纳米管捕集器，17.传感器信号，18.电子控制单元，19.缸压传感器，20.喷油器，21.气缸，22.火花塞，23.电磁铁，24.电磁铁线圈，25.陶瓷孔塞，26.过滤器，27.过滤膜，28.碳纳米管收集腔，29.干燥压缩空气。

具体实施方式

下面结合附图以及具体实施例对本发明作进一步的说明，但本发明的保护范围并不限于此。

本发明选择双燃料发动机制备碳纳米管的原因是：首先考虑碳纳米管的生长条件，碳纳米管生成的主要影响因素为温度、碳源与催化剂，次要因素为当量比与采样时间，此外还需要保护气体如氮气、氩气等。对于温度，控制在 600-1200 °C 有利于碳纳米管的生成，一般温度在 600-900 °C 范围有利于多壁碳纳米管的生成，温度在 900-1200 °C 范围有利于单壁碳纳米管的生成；对于碳源，大量研究表明甲烷、乙烯、乙炔等小分子碳氢燃料及大分子重烃如苯、甲苯、二甲苯等都能够作为碳纳米管生长的碳源；对于碳纳米管生长所需的催化剂则种类繁

多,例如铁、钴、镍,及其金属盐和金属氧化物等;对于促进剂一般选用硫,可以选用硫化氢作为促进剂;对于当量比,一般控制在 1.1-1.2,有利于碳纳米管的大量生成并且保证生成的碳纳米管不被氧化;对于采样时间则根据实际情况选取,最佳采样时间能搜集到最多的碳纳米管。传统发动机的燃料一般为柴油和汽油,柴油和汽油的分解能产生各种烷烃、烯烃及苯类物质,可以满足碳源条件,发动机的气缸内部温度完全可以满足碳纳米管生长的温度条件,而且满足碳纳米管生成的温度条件时,缸内含有的大量氮气基本不会被氧化,能作为碳纳米管生成的保护气体;将催化剂研磨成微小颗粒物混入燃料,催化剂可随着燃料一起喷入到气缸中,催化碳纳米管的生成;发动机可以灵活地控制燃料的当量比和转速,去满足大批量碳纳米管生成的当量比和采样时间需求。由此可见,在满足这些要求后,随着发动机的正常运行,发动机缸内将源源不断地生成碳纳米管,碳纳米管随着废气排出,经过碳纳米管搜集装置后被捕集,因此发动机可作为批量连续生产碳纳米管的装置。然而,在满足碳纳米管生成的条件下,发动机将不可避免的生成碳烟,相关研究表明碳烟的生成会抑制碳纳米管的生成。为了抑制碳烟的生成且不改变碳纳米管的生长条件,因而需要使用一种双燃料发动机,在进气道喷射醇类及天然气等燃料有利于改善发动机缸内燃烧状况,使得碳烟生成减少,碳纳米管生成增多;同时采用进气道喷射和缸内直喷式双燃料发动机,对碳纳米管生成工况的调节更加灵活,更加利于碳纳米管的批量生产。其次传统燃烧器制备碳纳米管时,燃料在自由空间下燃烧,这样使用一些气体燃料存在安全隐患,例如生成的碳纳米管被人体吸入会降低细胞生存能力,甚至导致肺癌,此外还造成环境污染以及燃烧过程中许多能量散发到空气中造成能源浪费,而本发明在制备碳纳米管的过程中燃料在气缸内部燃烧,增强了安全系数,燃烧废气经过后处理减少了环境污染,同时在生成碳纳米管的过程中,发动机曲轴对外输出功可以用于发电进而增加燃料利用率。

图 1 所示一种采用点燃式双燃料发动机的碳纳米管制备装置,包括天然气贮气瓶 1、天然气滤清器 2、压力调节器 3、汽油箱 6、汽油滤清器 7、燃油泵 8、中冷器 9、空气滤清器 10、压气机 11、废气涡轮 12、三效催化转化器 14、碳纳米管捕集器 16、电子控制单元 18、喷油器 20 和气缸 21。

天然气贮气瓶 1 和天然气滤清器 2 通过管道连接,且连接管道上设有减压阀,天然气滤清器 2 与压力调节器 3 通过管道连接,压力调节器 3 与气缸 21 的进气道连通,且压力调节器 3 与进气道连接处设有喷气阀门 4;气缸 21 的进气道上沿进气方向依次设有空气滤清器 10、压气机 11、中冷器 9 以及节气门 5;气缸 21 的排气管上沿排气方向依次设有碳纳米管捕集器 16、EGR 阀 15、废气涡轮 12、尾气分析仪 13 和三效催化转化器 14;气缸 21 的排气管在设置 EGR 阀 15 处,通过管道与进气道连通;压气机 11 与废气涡轮 12 通过联轴器连接;气缸

21 上设有喷油器 20, 喷油器 20 通过管道依次与燃油泵 8、汽油滤清器 7 和汽油箱 6 连通, 且汽油箱 6 和汽油滤清器 7 之间设有截止阀; 气缸 21 顶部的火花塞 22、缸压传感器 19 与电子控制单元 (ECU) 18 信号连接, 电子控制单元 18 还与喷气阀门 4、节气门 5、EGR 阀 15 信号连接, 电子控制单元 18 接收传感器信号 17, 控制节气门 5、喷气阀门 4、喷油器 20、火花塞 22 和 EGR 阀 15, 使得发动机气缸内环境满足碳纳米管的生长条件, 尽可能生成更多的碳纳米管。尾气分析仪 13 将检测出的 CO 浓度发送给电子控制单元 18。

如图 2 所示, 传感器信号 17 包括排气中的氧含量、排气温度、节气门开度、发动机的转速、排气背压及发动机缸内压力, 排气中的氧含量通过氧传感器获取, 排气温度通过温度传感器获取, 节气门开度通过节气门位置传感器获取, 发动机的转速通过转速传感器获取, 排气背压通过背压传感器获取, 发动机缸内压力通过缸压传感器 19 获取; 氧传感器、温度传感器和背压传感器安装在碳纳米管捕集器 16 之前的排气管道中, 节气门位置传感器安装在节气门 5 处, 转速传感器安装在发动机齿轴处; 废气涡轮 12 与三元催化转换器 14 之间管道上也安装有背压传感器。

如图 3 (a) 所示, 碳纳米管捕集器 16 整体呈圆柱状, 碳纳米管捕集器 16 两端分别设置若干电磁铁 23 和过滤器 26; 电磁铁 23 为圆柱状, 电磁铁 23 上缠绕有电磁铁线圈 24, 且相邻电磁铁 23 上设置的电磁铁线圈 24 均不相同, 即一个电磁铁 23 在两端缠绕电磁铁线圈 24, 另一个电磁铁 23 在中间位置缠绕电磁铁线圈 24, 如图 3 (b) 所示; 过滤器 26 为圆柱状, 过滤器 26 内部设有若干长方体状的陶瓷孔塞 25, 且过滤器 26 内部设置的相邻陶瓷孔塞 25 均不相同, 即在过滤器 26 的一处两端设置陶瓷孔塞 25, 在过滤器 26 的另一处中间位置设置陶瓷孔塞 25, 如图 3 (c) 所示。在碳纳米管捕集器 16 工作过程中, 气缸 21 内的废气先通过电磁铁 23, 废气中的纳米铁颗粒具有磁性将被吸附在电磁铁线圈 24 的磁性侧面; 相关研究表明碳纳米管的直径为 1-2nm、长度为 5-100um, 具有很大的长径比, 陶瓷孔塞 25 和过滤器 26 的孔径均为 1um, 用于过滤掉碳纳米管; 当废气通过碳纳米管捕集器 16 时, 废气中的碳纳米管被捕集的同时, 未参与反应的纳米铁颗粒也会吸附在电磁铁 23 上, 起到回收利用的作用。

图 4 为颗粒物提取装置, 用于将过滤器 26 置于碳纳米管收集腔 28 中, 碳纳米管收集腔 28 一端通入干燥压缩空气 29, 另一端设置过滤膜 27, 在干燥压缩空气 29 的作用下 (干燥压缩空气 29 的流向与碳纳米管捕集器 16 捕集颗粒物时的气体流速方向相反), 将碳纳米管吹入到碳纳米管收集腔 28 内, 过滤膜 27 只允许空气通过, 最终碳纳米管颗粒在碳纳米管收集腔 28 内提取出来; 同时, 纳米铁颗粒以此原理被干燥压缩空气 29 吹出。

本发明采用点燃式双燃料发动机的碳纳米管制备装置的工作原理如下:

电子控制单元 18 控制喷气阀门 4 打开, 天然气贮气瓶 1 中的天然气经过天然气滤清器 2

进入发动机的进气道，与新鲜空气混合后注入气缸 21 内；打开汽油箱 6 和汽油滤清器 7 之间的截止阀，提前与催化剂和促进剂混合好的汽油，经过超声波水浴下经超声处理后混合均匀后，依次经过汽油滤清器 7、燃油泵 8 和喷油器 20 喷入气缸 21 内；两种燃料进入气缸 21 后采用火花式点火或压燃方式引燃可燃混合气体，经过缸内复杂的化学反应，生成的碳纳米管随着废气一起被排出气缸 21，废气通过碳纳米管捕集器 16 后，碳纳米管及少量未燃烧完全的颗粒物会被过滤下，废气再通过 ERG 阀 15，部分废气会重新进入气缸 21，起到控制缸内温度及抑制 NO_x 的生成的作用，剩余的大部分废气通过废气涡轮 12，使得部分废气余热被回收利用；大部分废气经尾气分析仪 13 检测之后被三元催化转换器 14 处理，废气中的 CO 和 HC 将被氧化成 H₂O 和 CO₂，使得最终排入大气中的废气只剩下 H₂O 和 CO₂。

发动机气缸 21 内的温度、氧含量及缸内每个燃烧周期长度对碳纳米管的生成起着至关重要的作用，这些因素必须控制在合适的范围才能保证碳纳米管的正常生长。在双燃料发动机制备碳纳米管的工作过程中，电子控制单元 18 接收氧传感器和节气门位置传感器的信号对节气门 5、喷油器 20 和喷气阀门 4 进行控制，进而改变气缸内部燃料的当量比，将当量比控制在 1.1-1.2 范围内，若当量比小于 1.1，则减小节气门开度，增大喷油器阀门开度与喷气阀门开度；若当量比大于 1.2，则增大节气门开度，减小喷油器阀门开度与喷气阀门开度；节气门开度（0-50%）改变当量比的同时影响 CO 浓度，节气门开度越大当量比越小，10%-15%的节气门开度使得当量比在 1.1-1.2 范围内，能保证 CO 浓度高于 10%；电子控制单元 18 接收温度传感器、缸压传感器 19 的信号，根据气缸内部压力和排气温度对气缸 21 内部的温度进行预估，通过 EGR 阀 15 控制进入气缸 21 内部的废气或火花塞 22 的点火提前时间或喷油器 20 和喷气阀门 4 控制天然气与汽油的消耗量或节气门开度或 EGR 阀 15 的开度，均可以对缸内温度进行调节，使其维持在 1000-1200 °C 范围内，若温度低于 1000°C，则增大天然气进气量与汽油喷射量的比值或增加点火提前角或增大节气门开度或减小 EGR 率（减小 EGR 阀 15 的开度，减少进入气缸 21 内部的废气），若温度高于 1200 °C，则减小天然气进气量与汽油喷射量的比值或减小点火提前角或减小节气门开度或增加 EGR 率（增大 EGR 阀 15 的开度，增加进入气缸 21 内部的废气）；电子控制单元 18 接收转速传感器的信号，控制喷气阀门 4、喷油器 20 和火花塞 22，改变喷油量、喷气量和点火时间，进而对发动机的转速进行调控，调节转速后可以改变发动机每个工作循环的时间，进而能对缸内的反应时间进行调控；电子控制单元 18 接收背压传感器的信号，当碳纳米管捕集器 16 因为颗粒物数量过多导致堵塞，使得排气背压过大时，电子控制单元 18 控制喷油器 20 和喷气阀门 4 停止燃料供给，结束发动机运转，避免造成发动机及传感器的损坏。因此，使用电子控制单元 18 对发动机进行控制，可以使得发动机缸内在正常运转的条件下尽可能生成更多的碳纳米管。此外，电子控制单元 18

还可以通过控制喷油时刻与缸内进气时刻的同步，控制喷油压力、EGR 率和点火时间去抑制缸内的碳烟的生成，保证碳纳米管的纯度。

采用点燃式双燃料发动机的碳纳米管制备装置在使用前，需确定发动机试验的最佳工况，具体为：

(1) 选择将某款 4100Q 型号缸内直喷式汽油机，将其改装成进气道喷射+缸内直喷式双燃料发动机。

(2) 本实例选用的天然气为高硫天然气，含硫量高于 4%，汽油为国 V 标准汽油，含硫量 < 10 ppm。

(3) 为了确定碳纳米管生成的最佳条件需要先进行发动机试验，碳纳米管生成的主要影响因素为温度、碳源与催化剂，首先通过试验，确定温度与碳源两个因素符合碳纳米管的生成条件。天然气进气量与汽油喷射量的大小及比例、点火提前角、节气门开度及 EGR 率都会使得发动机缸内的温度及生成产物发生变化，因此，设置天然气与汽油的消耗量 (kg/h) 比值为：0-1.0，点火提前角为：-12-0°C A，节气门开度为：0-50%，EGR 率为：0-20%；通过缸压传感器 19 采集的信号分析缸内压力，进而对发动机缸内的平均温度进行预测，确定满足温度范围在 600-1200°C，保证 CO 浓度高于 10%。

(4) 基于最佳温度与 CO 浓度的工况下，改变天然气中硫化氢气体含量 (5%-15%) 和油溶性氧化铁纳米颗粒数量 (0-10000 ppm)，控制发动机的转速在 1000-3000 r/min，发动机运转后对尾气中的颗粒物进行瞬时取样，相同的工况取样五次，利用扫描电镜对颗粒物进行分析，碳纳米管平均生成量最大值时，确定最佳催化剂与促进剂的含量及发动机转速。

通过对产物分析发现，当油溶性氧化铁纳米颗粒与硫化氢气体的含量分别为 7000 ppm 和 10% 时，检测到的碳纳米管含量最多；同时发现，当缸内温度在 600-1000°C 时，虽然满足碳纳米管的生长温度，但是碳烟的含量高于碳纳米管的含量，说明此时缸内条件更有利于碳烟的生成，同时减少了碳纳米管的生成。当缸内温度在控制 1000°C 以上，发现碳烟颗粒的生成减少了，碳纳米管占颗粒物的绝大部分，所以尽量控制缸内温度在 1000-1200°C 范围内，更加利于碳纳米管的大量生长及保证碳纳米管的纯度。此外，当发动机转速在 2000r/min 以上时，生成的碳纳米管很少或者几乎没有，这是因为转速过高会导致缸内反应时间过短导致了碳纳米管的生成少；当转速低于 2000r/min 时，发现颗粒物以碳烟为主，这说明过低转速使得缸内的碳源物质转化成了碳烟，不利于碳纳米管的生成；因此将发动机转速设置为 2000r/min。

(5) 基于碳纳米管的最佳生成工况，建立脉谱图存储于电子控制单元 18 中，利用电子控制单元 18 对发动机的运行工况进行闭环控制，使得发动机一直维持在碳纳米管生成的最佳工况。

确定发动机试验的最佳工况后，制备碳纳米管的具体过程为：

(1) 将油溶性氧化铁纳米颗粒添入汽油中，经超声波水浴处理使得催化剂和汽油混合更加均匀，保证油溶性氧化铁纳米颗粒含量为 7000 ppm，天然气选择硫化氢含量为 10% 的高硫天然气。

(2) 在双燃料发动机工作过程中，高硫天然气采用进气道喷射，与新鲜空气在进气道中先混合后注入气缸 21 内；含有催化剂的汽油采用缸内直喷的方式喷入气缸，两种燃料的比例控制在天然气/汽油=0-1.0，且保证相同时刻进入气缸，最后采用火花式点火方式点燃可燃混合气。

(3) 当点火提前角为 -6°CA 、天然气与汽油的消耗量 (kg/h) 比值为 0.4-0.5、EGR 率为 10%、当量比为 1.1-1.2 和发动机转速为 2000 r/min 时，恰好能够满足缸内温度维持在 1000-1200 $^{\circ}\text{C}$ 范围内，检测的碳纳米管含量最大；基于这一碳纳米管的最佳生成工况，利用电子控制单元 18 对发动机的运行工况进行反馈控制，使得发动机一直维持在碳纳米管生成的最佳工况。

(4) 经过缸内复杂的化学反应，生成的碳纳米管随着废气一起被排出气缸 21，废气通过碳纳米管捕集器 16 后，碳纳米管将被捕集，同时在生成碳纳米管的过程中，氧化铁还原成铁催化碳纳米管的生成，有一部分未参与反应的铁形成铁颗粒随着废气排出气缸将被电磁铁 23 吸附起到回收利用的作用。

(5) 电磁铁 23 与过滤器 26 均可拆卸，分别将其放入颗粒物提取装置中，经过干燥高压空气 29 的反吹，铁颗粒和碳纳米管分别从电磁铁线圈 24 和过滤器 26 中吹出到收集腔 28 内，实现二者的收集。

所述实施例为本发明的优选的实施方式，但本发明并不限于上述实施方式，在不背离本发明的实质内容的前提下，本领域技术人员能够做出的任何显而易见的改进、替换或变型均属于本发明的保护范围。

权 利 要 求 书

1.一种采用点燃式双燃料发动机的碳纳米管制备装置，其特征在于，包括天然气贮气瓶（1）和汽油箱（6）；

所述天然气贮气瓶（1）通过管道与气缸（21）的进气道连通，且天然气贮气瓶（1）与进气道连接处设有喷气阀门（4）；气缸（21）的进气道上设有节气门（5）；气缸（21）的排气管上沿排气方向依次设有碳纳米管捕集器（16）、EGR 阀（15）和尾气分析仪（13），且排气管在设置 EGR 阀（15）处，通过管道与进气道连通；

所述汽油箱（6）通过管道与设置在气缸（21）上的喷油器（20）连通，且汽油箱（6）的管道上设有截止阀；

所述气缸（21）顶部设有火花塞（22）和缸压传感器（19）；

所述喷气阀门（4）、节气门（5）、尾气分析仪（13）、EGR 阀（15）、火花塞（22）、缸压传感器（19）均与电子控制单元（18）信号连接，电子控制单元（18）还接收的信号包括：排气中的氧含量、排气温度、节气门开度、发动机的转速、排气背压和发动机缸内压力。

2.根据权利要求 1 所述的采用点燃式双燃料发动机的碳纳米管制备装置，其特征在于，所述碳纳米管捕集器（16）两端分别设置若干电磁铁（23）和过滤器（26），电磁铁（23）上缠绕有电磁铁线圈（24），且相邻电磁铁（23）上设置的电磁铁线圈（24）均不相同；过滤器（26）内部设有若干长方体状的陶瓷孔塞（25），且过滤器（26）内部设置的相邻陶瓷孔塞（25）均不相同。

3.根据权利要求 1 所述的采用点燃式双燃料发动机的碳纳米管制备装置，其特征在于，所述气缸（21）的排气管上还设有废气涡轮（12）和三效催化转化器（14），废气涡轮（12）位于尾气分析仪（13）和 EGR 阀（15）之间，所述尾气分析仪（13）位于废气涡轮（12）和三效催化转化器（14）之间。

4.根据权利要求 3 所述的采用点燃式双燃料发动机的碳纳米管制备装置，其特征在于，所述气缸（21）的进气道上沿进气方向还依次设有空气滤清器（10）、压气机（11）和中冷器（9），且压气机（11）与废气涡轮（12）连接。

5.根据权利要求 1 所述的采用点燃式双燃料发动机的碳纳米管制备装置，其特征在于，所述喷油器（20）与汽油箱（6）之间沿进油方向还依次设有汽油滤清器（7）和燃油泵（8）。

6.根据权利要求 1 所述的采用点燃式双燃料发动机的碳纳米管制备装置，其特征在于，所述天然气贮气瓶（1）与喷气阀门（4）之间沿进气方向还依次设有天然气滤清器（2）和压力调节器（3）。

7.一种根据权利要求 1-6 任一项所述的采用点燃式双燃料发动机的碳纳米管制备装置制备碳纳米管的方法，其特征在于：

天然气和新鲜空气混合后注入气缸（21）内，与催化剂混合好的汽油也喷入气缸（21）内，经过缸内反应后，废气通过碳纳米管捕集器（16）后，部分废气通过 ERG 阀（15）重新进入气缸（21），剩余的大部分废气通过废气涡轮（12）和三元催化转换器（14）后，排入大气；

所述天然气与汽油的消耗量比值为 0.4-0.5，所述催化剂为 7000 ppm 的油溶性氧化铁纳米颗粒，所述天然气中含有 10% 的硫化氢气体；

缸内反应过程中，发动机转速为 2000 r/min，缸内温度控制在 1000-1200℃ 范围内，当量比控制在 1.1-1.2 范围内。

8. 根据权利要求 7 所述的制备碳纳米管的方法，其特征在于，所述当量比的控制过程为：电子控制单元（18）获取排气中的氧含量和节气门开度，对节气门（5）、喷油器（20）和喷气阀门（4）进行控制，进而改变当量比。

9. 根据权利要求 8 所述的制备碳纳米管的方法，其特征在于，所述节气门（5）的开度为 10%-15%。

10. 根据权利要求 7 所述的制备碳纳米管的方法，其特征在于，所述缸内温度的控制过程为：电子控制单元（18）获取排气温度和气缸内部压力，对气缸（21）内部的温度进行预估，通过 EGR 阀（15）控制进入气缸（21）内部的废气或者火花塞（22）的点火提前时间或者喷油器（20）和喷气阀门（4）控制进气量与汽油喷射量的比值或者节气门开度或者 EGR 阀（15）的开度，对缸内温度进行调节。

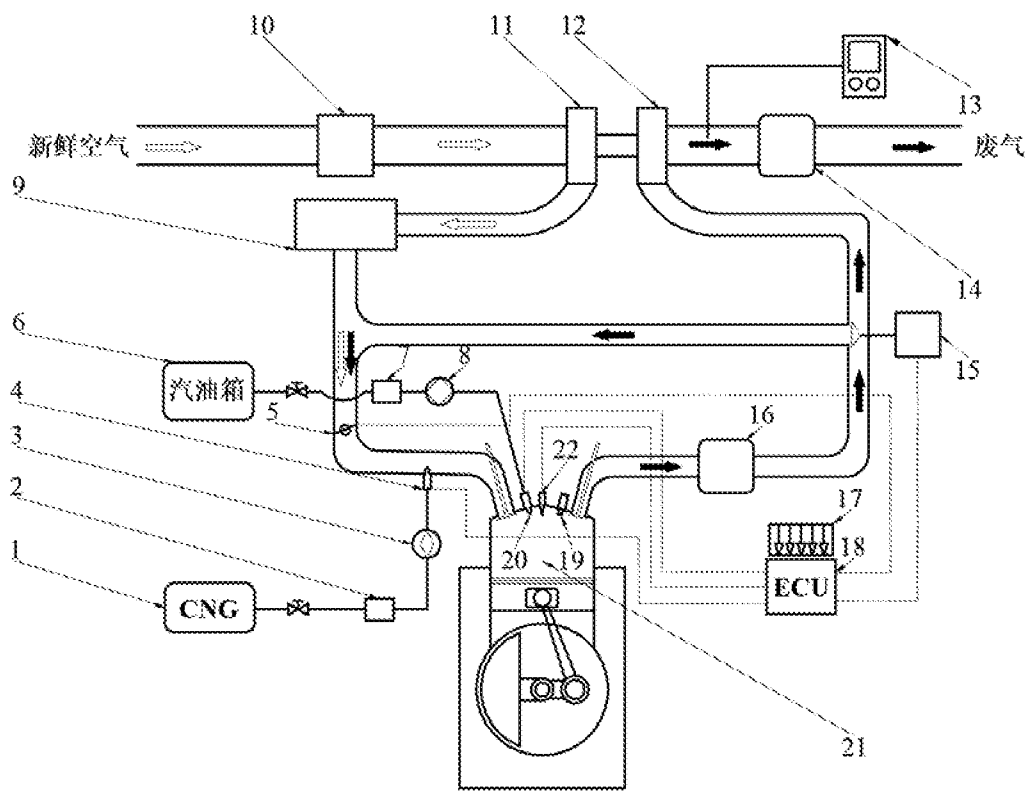


图 1

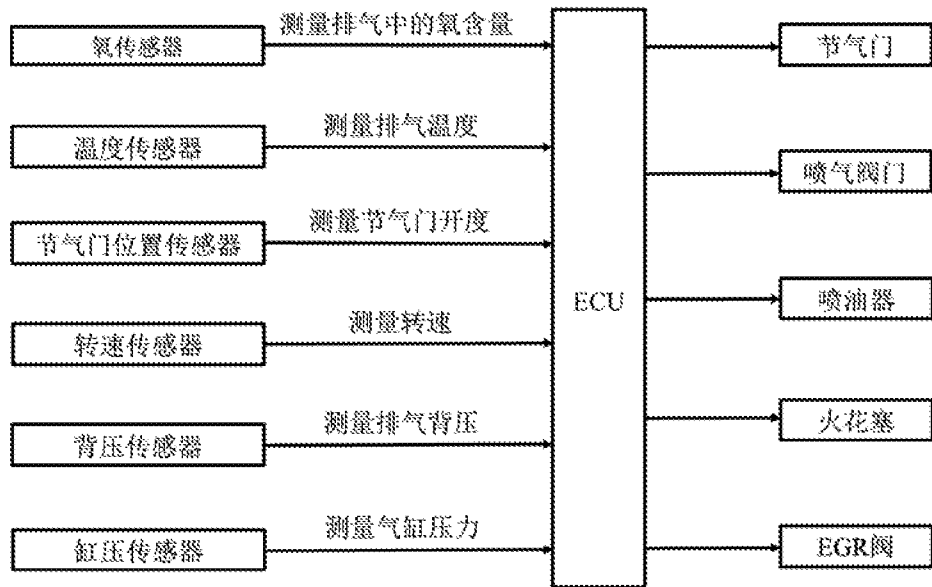


图 2

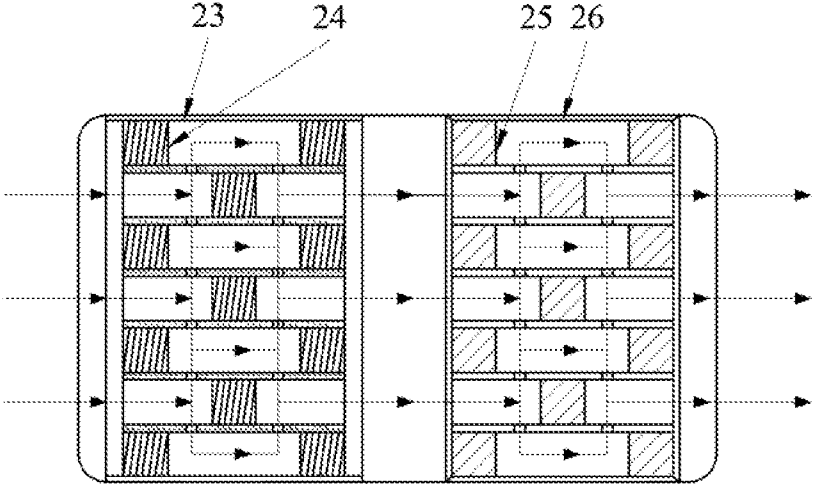


图 3 (a)

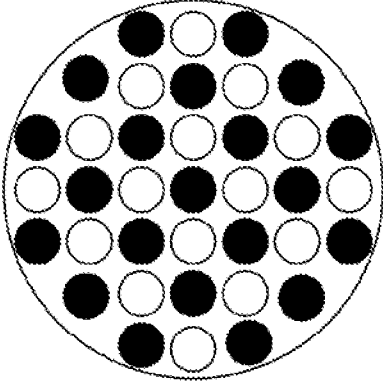


图 3 (b)

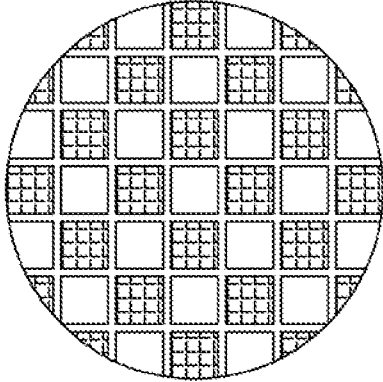


图 3 (c)

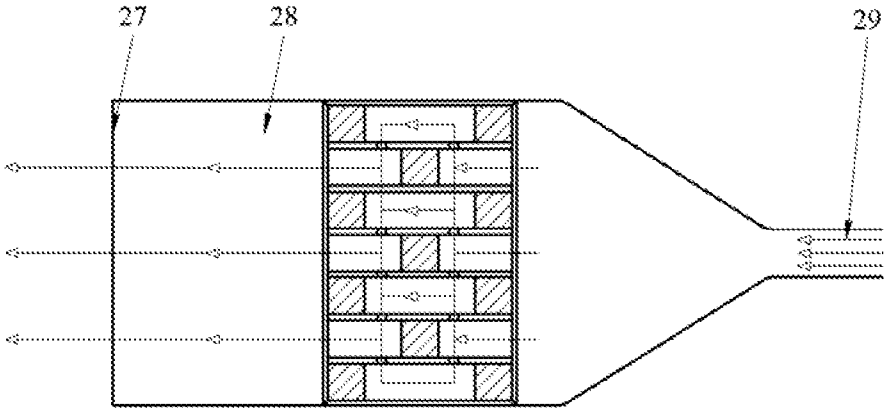


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/114563

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 32/16(2017.01)i; B01D 71/02(2006.01)i; F02D 19/08(2006.01)i; F02D 45/00(2006.01)i; F02M 26/53(2016.01)i;
F01N 3/022(2006.01)i; F01N 3/20(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B; B01D; F02D; F02M; F01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI; CNABS; VEN; SIPOABS; CNKI: 发动机, 内燃机, 排气, 尾气, 碳纳米管, 天然气, 汽油, 过滤器, engine, exhaust gas, carbon nano tube, nature gas, gasoline, filter

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112796896 A (JIANGSU UNIVERSITY) 14 May 2021 (2021-05-14) description, paragraphs 0034-0055, figures 1-6	1-10
X	CN 106573206 A (UNITED ARAB EMIRATES UNIVERSITY) 19 April 2017 (2017-04-19) claim 1, description paragraphs 0018-0032, figure 8	1-10
A	CN 103101900 A (CHANGZHOU NUORUIGE NANOTECHNOLOGY CO., LTD.) 15 May 2013 (2013-05-15) entire document	1-10
A	CN 106477556 A (NANCHANG UNIVERSITY) 08 March 2017 (2017-03-08) entire document	1-10
A	CN 110182787 A (JIANGXI COPPER TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 30 August 2019 (2019-08-30) entire document	1-10
A	CN 101077773 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 28 November 2007 (2007-11-28) entire document	1-10
A	WO 2010111624 A1 (UNIV NORTHEASTERN et al.) 30 September 2010 (2010-09-30) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 October 2021

Date of mailing of the international search report

25 November 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/114563

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112796896	A	14 May 2021	None			
CN	106573206	A	19 April 2017	EP	3099402	A4	30 August 2017
				EP	3099402	A2	07 December 2016
				WO	2015136385	A2	17 September 2015
				WO	2015136385	A3	14 January 2016
				EP	3099402	B1	06 January 2021
				CN	106573206	B	23 June 2020
CN	103101900	A	15 May 2013	None			
CN	106477556	A	08 March 2017	None			
CN	110182787	A	30 August 2019	None			
CN	101077773	A	28 November 2007	None			
WO	2010111624	A1	30 September 2010	US	2012219489	A1	30 August 2012
				EP	2411328	B1	24 July 2019
				US	2015266738	A1	24 September 2015
				US	9051185	B2	09 June 2015
				EP	2411328	A4	02 March 2016
				EP	2411328	A1	01 February 2012
				US	9738524	B2	22 August 2017
				EP	3584217	A1	25 December 2019

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/114563

A. 主题的分类

C01B 32/16(2017.01)i; B01D 71/02(2006.01)i; F02D 19/08(2006.01)i; F02D 45/00(2006.01)i; F02M 26/53(2016.01)i; F01N 3/022(2006.01)i; F01N 3/20(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C01B; B01D; F02D; F02M; F01N

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

DWPI; CNABS; VEN; SIPOABS; CNKI: 发动机, 内燃机, 排气, 尾气, 碳纳米管, 天然气, 汽油, 过滤器, engine, exhaust gas, carbon nano tube, nature gas, gasoline, filter

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 112796896 A (江苏大学) 2021年 5月 14日 (2021 - 05 - 14) 说明书第0034-0055段、附图1-6	1-10
X	CN 106573206 A (阿联酋大学) 2017年 4月 19日 (2017 - 04 - 19) 权利要求1、说明书第0018-0032段、附图8	1-10
A	CN 103101900 A (常州诺瑞格纳米科技有限公司) 2013年 5月 15日 (2013 - 05 - 15) 全文	1-10
A	CN 106477556 A (南昌大学) 2017年 3月 8日 (2017 - 03 - 08) 全文	1-10
A	CN 110182787 A (江西铜业技术研究院有限公司) 2019年 8月 30日 (2019 - 08 - 30) 全文	1-10
A	CN 101077773 A (清华大学) 2007年 11月 28日 (2007 - 11 - 28) 全文	1-10
A	WO 2010111624 A1 (UNIV NORTHEASTERN等) 2010年 9月 30日 (2010 - 09 - 30) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2021年 10月 13日

国际检索报告邮寄日期

2021年 11月 25日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

霍登武

电话号码 (86-10)62085703

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/114563

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	112796896	A	2021年 5月 14日	无			
CN	106573206	A	2017年 4月 19日	EP	3099402	A4	2017年 8月 30日
				EP	3099402	A2	2016年 12月 7日
				WO	2015136385	A2	2015年 9月 17日
				WO	2015136385	A3	2016年 1月 14日
				EP	3099402	B1	2021年 1月 6日
				CN	106573206	B	2020年 6月 23日
CN	103101900	A	2013年 5月 15日	无			
CN	106477556	A	2017年 3月 8日	无			
CN	110182787	A	2019年 8月 30日	无			
CN	101077773	A	2007年 11月 28日	无			
WO	2010111624	A1	2010年 9月 30日	US	2012219489	A1	2012年 8月 30日
				EP	2411328	B1	2019年 7月 24日
				US	2015266738	A1	2015年 9月 24日
				US	9051185	B2	2015年 6月 9日
				EP	2411328	A4	2016年 3月 2日
				EP	2411328	A1	2012年 2月 1日
				US	9738524	B2	2017年 8月 22日
				EP	3584217	A1	2019年 12月 25日