

(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 2022/166174 A1

(51) 国际专利分类号:
B82Y 40/00 (2011.01) *F02M 26/53* (2016.01)
F02D 19/08 (2006.01) *F01N 3/022* (2006.01)
F02D 45/00 (2006.01) *D01F 9/12* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/114562

(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:
202110166866.X 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)。

徐志建 (XU, Zhijian); 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,
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。

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR SYNTHESIZING CARBON NANOTUBE BY USING DUAL-FUEL RCCI ENGINE

(54) 发明名称: 利用双燃料RCCI发动机合成碳纳米管的装置和方法

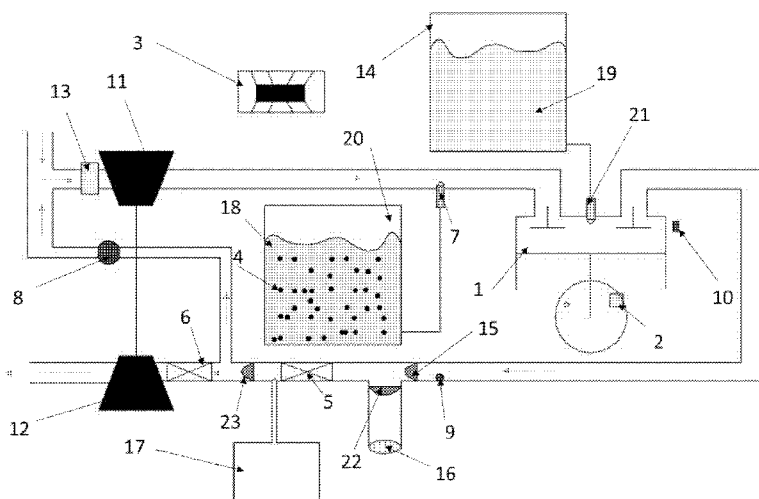


图 1

(57) Abstract: A device for synthesizing a carbon nanotube by using a dual-fuel RCCI engine, the device comprising a reaction system, a post-processing system and a control system. The reaction system comprises an engine (1), a fuel tank A (14) and a fuel tank B (20), wherein the two fuel tanks are respectively used for supplying ethanol mixed with ferric nitrate, and high-reactivity fuel to the engine (1), and gas generated after a reaction in an engine cylinder passes the post-processing system to capture a carbon nanotube. Further disclosed is a synthesis method of the device for synthesizing a carbon nanotube by using a dual-fuel RCCI engine. The economical efficiency of an engine can be improved, the combustion characteristics of the engine can be improved, and emission pollutants generated are reduced while a carbon nanotube is prepared.



(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))。

(57) 摘要: 一种利用双燃料RCCI发动机合成碳纳米管的装置, 包括反应系统、后处理系统和控制系统; 反应系统包括发动机(1)、燃料箱A(14)和燃料箱B(20), 两燃料箱分别用于向发动机(1)供应混有硝酸铁的乙醇、高反应性燃料, 在发动机气缸反应后的气体经后处理系统, 实现碳纳米管的捕集; 还公开了利用双燃料RCCI发动机合成碳纳米管的装置的合成方法; 实现碳纳米管制备的同时, 能提高发动机的经济性、改善发动机的燃烧特性、减少排放污染物的生成。

利用双燃料 RCCI 发动机合成碳纳米管的装置和方法

技术领域

本发明属于新能源开发及废气再利用领域，具体涉及一种利用双燃料反应性控制压燃发动机缸内燃烧火焰合成碳纳米管的装置和方法。

背景技术

汽车作为一种逐渐普及的交通工具，其尾气排放的有害物质越来越受到人们的重视。柴油机作为汽车发动机的一种，在使用过程中存在噪声大、碳烟颗粒多等缺点，尤其碳烟颗粒的降低一直是研究重点。在添加纳米燃油添加剂后，虽然可以使一部分碳颗粒细化成纳米颗粒，但是纳米颗粒能够轻易穿过普通口罩，对人体造成极大的伤害。利用碳纳米管制备技术能够充分利用汽车所排放的尾气中的纳米碳颗粒，是解决我国现阶段环境问题的一个有效途径。

碳纳米管有着许多优异的性能，如较高的导电和导热能力，以及力学性能极强。自十九世纪对碳的研究不断深入依赖，碳纤维、碳纳米管等碳类纳米颗粒被不断合成、运用。目前，碳纳米管的制备方法主要有石墨电弧法、激光蒸发法、化学气相沉积法、火焰法等。碳纳米管分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管，在能源领域可以制备具有高灵敏度的气体探测器，也能是较为理想的储氢材料；在生物医药领域，碳纳米管能作为很好地抗癌药物、生物成剂等运输至细胞内的有效纳米载体的制备研发，也可制作一系列生物诊断、制剂检测的生物探测器；在纳米机电领域，凭借着高力学性能，能制作出一系列碳纳米管基分子齿轮、纳米高频谐振器以及纳米驱动器等机电器件。火焰法是利用催化剂，如 Ni、Fe 等，催化火焰燃烧过程中的碳纳米颗粒生长为碳纳米管，当温度为 700℃ 左右时，纳米碳颗粒最适合向碳纳米管生长。发动机在 RCCI 燃烧中产生大量的 CO 可作为碳源，同时生成的其他污染物较少。传统火焰法制造碳纳米管不具备连续、批量生产的条件，火焰的使用具有安全隐患，其排放气体难以处理容易污染大气。如果作为单纯制备碳纳米管缺乏经济性，因此在工业生产上有较大的缺陷。

发明内容

针对现有技术中存在不足，本发明提供了一种利用双燃料反应性控制压燃发动机缸内燃烧火焰合成碳纳米管的装置和方法，不仅能提高发动机的经济性，改善发动机的燃烧特性，减少排放污染物的生成，还能通过高附加值碳纳米材料的生产，极大的降低发动机的综合运行成本。

本发明是通过以下技术手段实现上述技术目的的。

利用双燃料 RCCI 发动机合成碳纳米管的装置，包括：

控制系统，包括 ECU 以及与 ECU 信号连接的冷却液温度传感器、压力传感器和曲轴位置传感器；

反应系统，包括发动机、燃料箱 A 和燃料箱 B，发动机分别与燃料箱 A 和燃料箱 B 连通，所述燃料箱 A 中装有高反应性燃料，所述燃料箱 B 中装有乙醇和硝酸铁粉末的混合物；

后处理系统，包括纳米管捕集器、空压机和金属滤网，压力传感器和纳米管捕集器沿排气方向依次在发动机的排气管道中，压力传感器处设有电磁阀 A，电磁阀 A 和纳米管捕集器之间设有排气支管，且排气支管入口处设有电磁阀 B，排气支管末端设有金属滤网；纳米管捕集器后端还设有电磁阀 C，电磁阀 C 与纳米管捕集器之间设有空压机；电磁阀 C 后端设有与发动机进气管道连通的管道，且管道上设有 EGR 阀。

上述技术方案中，所述发动机的进气管道中沿进气方向依次设有空气滤清器和压气机。

上述技术方案中，所述压气机后部的进气管道中安装有燃料喷嘴 A，燃料喷嘴 A 通过管道与燃料箱 B 连接。

上述技术方案中，所述发动机的气缸上安装有燃料喷嘴 B，燃料喷嘴 B 与燃料箱 A 通过管道连接。

上述技术方案中，所述高反应性燃料为柴油或生物柴油。

上述技术方案中，所述发动机的排气管道末端设有废气涡轮。

一种利用双燃料 RCCI 发动机合成碳纳米管的方法，具体为：

乙醇先喷入到发动机的气缸内，与空气形成混合气，在压缩终了阶段喷入高反应性燃料，反应后，进入到发动机排气管道中的碳纳米管被纳米管捕集器捕集；

所述乙醇中加入 5000ppm 的硝酸铁粉末；所述乙醇与高反应性燃料的消耗量比值为 0.4-0.67；

反应过程中，发动机气缸内的温度保持在 800~1000℃，发动机的转速为 500~1200r/min。

进一步，当温度低于 800℃，减小柴油喷油提前角或者减小 EGR 率或者增大乙醇与高反应性燃料的消耗量比值。

进一步，所述喷油提前角的范围是 -40~-25°，所述 EGR 率的范围是 10~20%。

进一步，当压力传感器采集的数值变大时，ECU 控制电磁阀 A 和电磁阀 C 关闭、电磁阀 B 和空气机打开，利用空气机和纳米滤网收集碳纳米管。

本发明的有益效果为：

本发明利用双燃料 RCCI 发动机，进气道喷射易挥发、低反应性的燃料乙醇，缸内喷射

高反应性燃料(如柴油、生物柴油),通过控制两种不同反应性燃料的喷射时刻(喷油提前角)、喷射量(当量比),实现低温预混合燃烧,并形成最有利于碳纳米管生长的前驱体物质的浓度场、温度场、反应持续时间等条件,促进碳纳米管在缸内持续生长。本发明还选取硝酸铁粉末作为催化剂的前驱体物质,溶解于乙醇中;在进气道喷射的乙醇与空气的混合物进入气缸内,在压缩终了阶段,喷入一定量的高反应性燃料,实现 RCCI 燃烧;燃烧过程中,硝酸铁在高温下分解成 Fe_2O_3 ,作为碳纳米管生长的催化剂,缸内硫化物为促进剂。燃烧过程中产生的大量 CO 作为碳源,燃烧放出的热量作为热源,在催化剂 Fe_2O_3 的作用下,形成碳纳米管;成形的碳纳米管随废气排出发动机,并在管道中被纳米管捕集器捕获;剩余排气经 SCR 处理后排入空气中,从而实现清洁排放;被捕获的碳纳米管可经纳米管捕集器反冲后回收、提纯,实现商业利用。本发明通过燃烧优化控制,实现碳纳米管的批量制备,不仅能提高发动机的经济性,改善发动机的燃烧特性,减少排放污染物的生成,还能通过高附加值碳纳米材料的生产,极大的降低发动机的综合运行成本。

附图说明

图 1 为本发明所述利用双燃料反应性控制压燃发动机缸内燃烧火焰合成碳纳米管的装置结构示意图;

图中: 1.发动机、2.曲轴位置传感器、3.ECU、4.硝酸铁粉末、5.纳米管捕集器、6.SCR、7.燃料喷嘴 A、8.EGR 阀、9.压力传感器、10.冷却液温度传感器、11.压气机、12.废气涡轮、13.空气滤清器、14.燃料箱 A、15.电磁阀 A、16.耐高温金属滤网、17.空压机、18.乙醇、19.高反应性燃料、20.燃料箱 B、21.燃料喷嘴 B、22.电磁阀 B、23.电磁阀 C。

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。

碳纳米管的商业化生产的生长条件极为苛刻,需要在一定的温度范围内,有着稳定的碳源,并有催化剂与促进剂加快碳纳米管发展。对于碳纳米管的生长温度而言,600-1200℃极有利于碳纳米管的生长,而发动机的 RCCI (Reactivity Controlled Compression Ignition, 反应性控制压燃) 燃烧最高温度在 1000℃左右,本发明在经过对 EGR 率、喷油时刻、乙醇柴油当量比控制后,燃烧温度区间控制在 800-1000℃内,有利于碳纳米管的生长,尤其是能够生成高纯度的单壁碳纳米管;本发明中,ECU3 控制发动机在一定的转速、负荷、当量比、喷油时刻下,借助 RCCI 发动机的特点生成大量 CO,并减少 HC 和 NO_x 的生成,该过程中,在缸内聚集大量的 CO,而 CO 也是碳纳米管生长的主要碳源,在气缸内形成富一氧化碳的环境,完全能满足碳纳米管生长的需要。CO 在适宜的温度下生长为碳纳米管的过程是缓慢的,

因此需要催化剂和促进剂的双重作用下加速生长过程；铁、钴、镍，及其金属盐、金属氧化物等正是 CO 生长成碳纳米管的有效催化剂，因此在乙醇 18 内溶解 5000ppm 的硝酸铁粉末 4，硝酸铁相对其他金属及其盐、氧化物毒性低、废气易收集；硝酸铁在高温下极易分解，分解成 Fe_2O_3 颗粒，可作为 CO 生长的催化剂。在适宜的温度下，CO 在这些纳米颗粒周围逐渐溶解、生长为碳纳米管，同时铁纳米颗粒会被包裹在碳纳米管中央，并随着排气一起排出气缸，并不会对缸内燃烧产生额外的影响。经过研究发现，硫化物与金属颗粒的组合更容易促进碳纳米管的生长，而柴油相对其他燃料本身就含有很高的硫化物（促进剂），在 EGR 的作用下部分排出气缸的硫化物会在 EGR 的作用下返回缸内，使得缸内硫化物含量增加，因此无需额外添加硫化物，这也无形中减少了碳纳米管火焰制备法过程中硫化物的排放。生长出的碳纳米管夹杂着 Fe_2O_3 的铁颗粒，进入到排气管中被纳米管捕集器 5 收集，其余排气经 SCR6 处理后排入大气中。排气管道中纳米管捕集器 5 前后分别安装有电磁阀 A15 和电磁阀 C23，电磁阀 A15 与纳米管捕集器 5 之间安装有排气支管，且排气支管入口处安装有电磁阀 B22、排气支管中设有耐高温金属过滤网 16，电磁阀 A15 前端设有压力传感器 9。当压力传感器 9 采集的压力信号过高，ECU3 控制发动机 1 关闭，并在一段时间后关闭纳米管捕集器 5 电磁阀 A15 和电磁阀 C23，打开排气支管入口处的电磁阀 B22。DPF5 与电磁阀 C23 之间装有空压机 17，反冲纳米管捕集器 5 中碳纳米管进入排气支管，经排气支管尾端耐高温纳米滤网 16 后被收集；完成碳纳米管的生成到收集的全阶段，实现碳纳米管的批量收集、绿色生产、低排放。

如图 1 所示，利用双燃料反应性控制压燃发动机缸内燃烧火焰合成碳纳米管的装置包括控制系统、反应系统、后处理系统和 EGR 系统，EGR 系统包括 EGR 阀 8、压气机 11、废气涡轮 12 和空气滤清器 13。

控制系统包括 ECU3、冷却液温度传感器 10、压力传感器 9 和曲轴位置传感器 2，冷却液温度传感器 10 设置在气缸冷却液中，用于获取气缸中冷却液的温度，压力传感器 9 安装在排气管道中，曲轴位置传感器 2 安装在发动机曲轴处，用于获取活塞的位置和发动机的转速；由发动机的转速、冷却液的温度和负荷信号（由 ECU3 发送给发动机 1）获取缸内温度，冷却液温度传感器 10、压力传感器 9 和曲轴位置传感器 2 均与 ECU3 进行信号连接。

反应系统包括发动机 1、燃料喷嘴 A7、燃料箱 A14、硝酸铁粉末 4、乙醇 18、高反应性燃料 19（如柴油、生物柴油）、燃料喷嘴 B21 和燃料箱 B20，燃料喷嘴 B21 安装在发动机 1 的气缸上，燃料喷嘴 B21 与燃料箱 A14 通过管道连接，且燃料箱 A14 中装有高反应性燃料 19；发动机 1 的进气管道中沿进气方向依次设有空气滤清器 13 和压气机 11，且压气机 11 后部的进气管道中安装有燃料喷嘴 A7，燃料喷嘴 A7 通过管道与燃料箱 B20 连接，且燃料箱 B20 中装有乙醇 18 和硝酸铁粉末 4 的混合物。

后处理系统包括纳米管捕集器 5、SCR6（选择性催化还原系统）、空压机 17 和耐高温金属滤网 16，发动机 1 的排气管道中沿排气方向依次设有压力传感器 9、纳米管捕集器 5、SCR6 和废气涡轮 12，压力传感器 9 处设有电磁阀 A15，电磁阀 A15 和纳米管捕集器 5 之间设有排气支管，且排气支管入口处设有电磁阀 B22，排气支管末端设有耐高温金属滤网 16；纳米管捕集器 5 和 SCR6 之间设有电磁阀 C23，电磁阀 C23 与 DPF5 之间设有空压机 17；电磁阀 C23 与 SCR6 之间设有与发动机 1 进气管道连通的管道，且管道上设有 EGR 阀 8。

本发明用双燃料反应性控制压燃发动机缸内燃烧火焰合成碳纳米管的装置工作原理如下：

乙醇 18 提前喷入到气缸内，与空气形成混合气，随后在压缩终了阶段喷入柴油（高反应性燃料 19），在高压下使柴油自燃；该过程是特殊的 RCCI 燃烧，导致气缸内生成更多的 CO 和 HC，同时燃烧温度较低，也形成了碳纳米管的生成必要条件-碳源和温度；在乙醇 18 中加入一定量的硝酸铁粉末 4，在发动机 1 缸内燃烧中极易分解形成 Fe_2O_3 ，即作为碳纳米管的催化剂；同时柴油中含有较高量的硫化物，与催化剂的共同使用可以加快碳纳米管的生长。反应过程中，电磁阀 A15、电磁阀 C23 均打开，电磁阀 B22 和空气机 17 均关闭；且冷却液温度传感器 10、压力传感器 9 和曲轴位置传感器 2 实时采集数据。为了减少发动机硫化物排放，引入 EGR 技术实现部分硫化物重新进入气缸，增加气缸内硫化物浓度，避免额外加入硫化物而导致排放物的增加。而引入的 EGR 也会降低缸内温度和 NO_x 的排放，不仅可以通过 EGR 率调节缸内温度在 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ ，更能减少 NO_x 的排放。同时，控制喷油提前角、乙醇柴油当量比、乙醇纯度、发动机转速、发动机负荷皆可提升 CO 的排放和降低 HC 和 NO_x 的排放，为碳纳米管的碳源建立优良条件，这也能大大降低 RCCI 过程中其他污染物的排放。而生成的碳纳米管会包裹 Fe_2O_3 纳米颗粒从排气歧管进入到排气管道中，带离出气缸，避免 Fe_2O_3 的滞留而导致的发动机燃烧异常。进入到排气管道中的碳纳米管被纳米管捕集器 5 捕捉，当纳米管捕集器 5 收集满时安装在管道内的压力传感器 9 采集数值升高，并将信号传递给 ECU3。ECU3 根据信号值关闭工作中的电磁阀 A15、电磁阀 C23，同时打开排气支管的电磁阀 B22、空气机 17，利用高压空气将纳米管捕集器 5 中碳纳米管颗粒反冲至耐高温纳米滤网 16 处完成收集；其余排气经过 SCR6 和废气涡轮 12 处理 NO_x 后排入空气中。

实施例

（1）选择某款柴油机机作为原机，在进气管道处加装燃油喷射嘴 B21，实现进气道喷射和缸内直喷的双燃料 RCCI 发动机。

（2）本实例中所使用的柴油为标准国五柴油，乙醇为含量大等于 99.7% 的无水乙醇，其纯度由后期自行配置。

（3）为保障在运行过程中，形成碳纳米管生长的适宜环境，对于发动机的部分运行条件

展开先期试验，其中对发动机运行过程中重要的几项参数展开试验，实验值主要如下：乙醇与柴油的消耗量 (Kg/h) 比值 (当量比)：0~1.0，乙醇纯度：20~100%，喷油提前角：-40~0°，硝酸铁含量：0~7000ppm，EGR 率：0~20%，发动机转速：0~1500r/min；试验时，利用燃烧分析仪确定发动机缸内温度，通过对比试验发现，缸内温度在 600-1200℃时碳纳米管的生长较好，但是由于低温燃烧导致碳烟颗粒物数量、表面积增加，碳纳米管纯度低，因此提高缸内生产温度；由于 RCCI 发动机燃烧温度总体较低，因此温度保持在 800~1000℃较为适宜；当温度低于 800℃，减小柴油喷油提前角（延迟点燃时燃料喷嘴 B21 的喷油时间）或者减小 EGR 率（减小 EGR 阀 8 的开度）或者增大乙醇与柴油的消耗量比值（通过燃料喷嘴 A7 和燃料喷嘴 B21，增加喷油量）。

(4) 缸内碳源 CO、HC 的排放使用废气分析仪测量其浓度，NO_x 使用 NO_x 检测分析仪检测其浓度；通过调节不同变量（喷油提前角、乙醇柴油当量比、乙醇纯度、硝酸铁含量、EGR 率和发动机转速），检测三种主要气体浓度，并采集不同变量下的碳烟颗粒，在投射电镜扫描下观察其形貌特征，重点观察碳纳米管纯度、形貌，尽量生成单一形态的碳纳米管。对不同变量取样五次，以减少测量误差，并依据碳纳米管的纯度和形貌的结果，确定不同变量的取值；经过实验对比发现：乙醇与柴油的消耗量 (Kg/h) 比值：0.4-0.67，乙醇纯度：60~70%，喷油提前角：-40~-25°，硝酸铁含量：5000ppm，EGR 率：10~20%，发动机转速：500~1200r/min。当变量处于这些范围时，碳纳米管具有一定纯度、单一形貌、产出量。

(5) 碳纳米管生成后从气缸中排出，经过纳米管捕集器 5 处理后，碳纳米管能够很好地被收集，同时后处理系统也能很好地捕捉从气缸内排出的 Fe₂O₃。

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情况下，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.利用双燃料 RCCI 发动机合成碳纳米管的装置，其特征在于，包括：

控制系统，包括 ECU (3) 以及 ECU (3) 信号连接的冷却液温度传感器 (10)、压力传感器 (9) 和曲轴位置传感器 (2)；

反应系统，包括发动机 (1)、燃料箱 A (14) 和燃料箱 B (20)，发动机 (1) 分别与燃料箱 A (14) 和燃料箱 B (20) 连通，所述燃料箱 A (14) 中装有高反应性燃料 (19)，所述燃料箱 B (20) 中装有乙醇 (18) 和硝酸铁粉末 (4) 的混合物；

后处理系统，包括纳米管捕集器 (5)、空压机 (17) 和金属滤网 (16)，压力传感器 (9) 和纳米管捕集器 (5) 沿排气方向依次在发动机 (1) 的排气管道中，压力传感器 (9) 处设有电磁阀 A (15)，电磁阀 A (15) 和纳米管捕集器 (5) 之间设有排气支管，且排气支管入口处设有电磁阀 B (22)，排气支管末端设有金属滤网 (16)；纳米管捕集器 (5) 后端还设有电磁阀 C (23)，电磁阀 C (23) 与纳米管捕集器 (5) 之间设有空压机 (17)；电磁阀 C (23) 后端设有与发动机 (1) 进气管道连通的管道，且管道上设有 EGR 阀 (8)。

2.根据权利要求 1 所述的利用双燃料 RCCI 发动机合成碳纳米管的装置，其特征在于，所述发动机 (1) 的进气管道中沿进气方向依次设有空气滤清器 (13) 和压气机 (11)。

3.根据权利要求 2 所述的利用双燃料 RCCI 发动机合成碳纳米管的装置，其特征在于，所述压气机 (11) 后部的进气管道中安装有燃料喷嘴 A (7)，燃料喷嘴 A (7) 通过管道与燃料箱 B (20) 连接。

4.根据权利要求 1 所述的利用双燃料 RCCI 发动机合成碳纳米管的装置，其特征在于，所述发动机 (1) 的气缸上安装有燃料喷嘴 B (21)，燃料喷嘴 B (21) 与燃料箱 A (14) 通过管道连接。

5.根据权利要求 1 所述的利用双燃料 RCCI 发动机合成碳纳米管的装置，其特征在于，所述高反应性燃料 (19) 为柴油或生物柴油。

6.根据权利要求 1 所述的利用双燃料 RCCI 发动机合成碳纳米管的装置，其特征在于，所述发动机 (1) 的排气管道末端设有废气涡轮 (12)。

7.一种根据权利要求 1-6 任一项所述的利用双燃料 RCCI 发动机合成碳纳米管的装置的合成方法，其特征在于：

乙醇 (18) 先喷入到发动机 (1) 的气缸内，与空气形成混合气，在压缩终了阶段喷入高反应性燃料 (19)，反应后，进入到发动机 (1) 排气管道中的碳纳米管被纳米管捕集器 (5) 捕集；

所述乙醇 (18) 中加入 5000ppm 的硝酸铁粉末 (4)；所述乙醇 (18) 与高反应性燃料 (19) 的消耗量比值为 0.4-0.67；

反应过程中，发动机（1）气缸内的温度保持在 800~1000℃，发动机（1）的转速为 500~1200r/min。

8.根据权利要求 7 所述的合成方法，其特征在于，当温度低于 800℃，减小柴油喷油提前角或者减小 EGR 率或者增大乙醇（18）与高反应性燃料（19）的消耗量比值。

9.根据权利要求 8 所述的合成方法，其特征在于，所述喷油提前角的范围是-40~-25°，所述 EGR 率的范围是 10~20%。

10.根据权利要求 8 所述的合成方法，其特征在于，当压力传感器（9）采集的数值变大时，ECU（3）控制电磁阀 A（15）和电磁阀 C（23）关闭、电磁阀 B（22）和空气机（17）打开，利用空气机（17）和纳米滤网（16）收集碳纳米管。

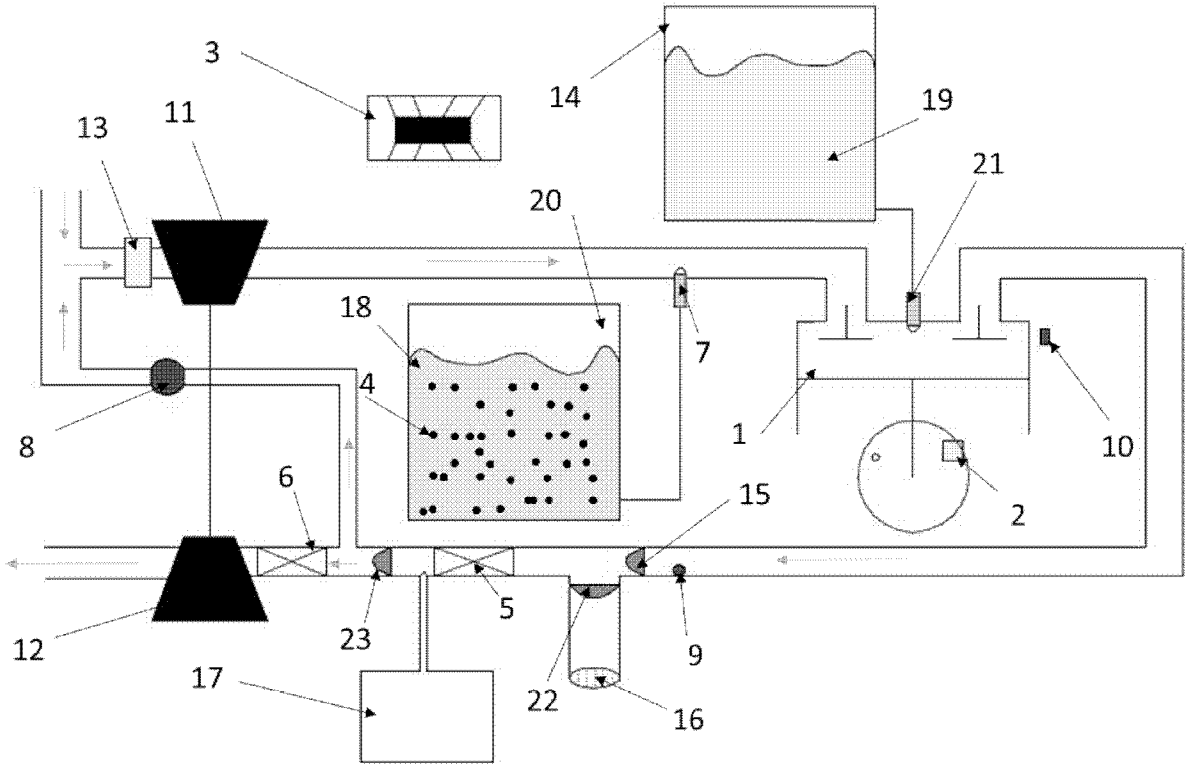


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/114562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B82Y 40/00(2011.01)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; D01F 9/12(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) B82Y40/-; F02D19/-; F02D45/-; F02M26/-; F01N3/-; D01F9/- 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) CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; USTXT: 江苏大学, 毛功平, 发动机, 内燃机, 柴油, 乙醇, 硝酸铁, 铁盐, 铁离子, 碳纳米管, 碳纤维, 制作, 合成, 生长, 捕集器, 捕捉器, 压力传感器, 电磁阀, engine, diesel, ethanol, ferric nitrate, Fe(NO ₃) ₃ , iron salt, iron ion, Fe ₃ +, carbon nanotube, CNT, carbon fiber, grow+, produc+, manufactur+, synthes+, filter?, pressure sensor, solenoid valve		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112796897 A (JIANGSU UNIVERSITY) 14 May 2021 (2021-05-14) claim, description, paragraphs 0026-0039 and figure 1	1-10
Y	CN 106573206 A (UNITED ARAB EMIRATES UNIVERSITY) 19 April 2017 (2017-04-19) claim, description, paragraphs 0018-0034 and figures 1-8	1-10
Y	CN 104454084 A (VOCATIONAL AND TECHNICAL COLLEGE OF IMAU) 25 March 2015 (2015-03-25) description paragraphs 0019-0025 and figures 1-2.	1-10
A	CN 104363750 A (N/C QUEST INC.) 18 February 2015 (2015-02-18) entire document	1-10
A	CN 108729986 A (HEBEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 02 November 2018 (2018-11-02) entire document	1-10
A	US 2013022531 A1 (UNIV UNITED ARAB EMIRATES et al.) 24 January 2013 (2013-01-24) 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 29 September 2021		Date of mailing of the international search report 25 October 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

International application No.

PCT/CN2021/114562

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004075453 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO.) 11 March 2004 (2004-03-11) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/114562

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112796897	A	14 May 2021	None			
CN	106573206	A	19 April 2017	EP	3099402	A2	07 December 2016
				WO	2015136385	A2	17 September 2015
				EP	3099402	B1	06 January 2021
				CN	106573206	B	23 June 2020
				US	2014140916	A1	22 May 2014
				HK	1226688	A0	06 October 2017
				US	9932236	B2	03 April 2018
CN	104454084	A	25 March 2015	CN	104454084	B	28 November 2017
CN	104363750	A	18 February 2015	AU	2013212461	B2	25 May 2017
				CA	2862678	C	21 July 2020
				US	9717186	B2	01 August 2017
				EP	2806728	B1	11 September 2019
				US	2015007496	A1	08 January 2015
				WO	2013110202	A1	01 August 2013
				AU	2013212461	A1	11 September 2014
				EP	2806728	A1	03 December 2014
				CN	104363750	B	21 July 2017
				CA	2862678	A1	01 August 2013
				BR	112014018523	A2	20 June 2017
				IN	201401736	P2	07 November 2014
CN	108729986	A	02 November 2018	None			
US	2013022531	A1	24 January 2013	US	2011000198	A1	06 January 2011
				US	8480992	B2	09 July 2013
				US	2014037525	A1	06 February 2014
JP	2004075453	A	11 March 2004	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/114562

A. 主题的分类 B82Y 40/00(2011.01)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; D01F 9/12(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) B82Y40/-; F02D19/-; F02D45/-; F02M26/-; F01N3/-; D01F9/- 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)) CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; USTXT: 江苏大学, 毛功平, 发动机, 内燃机, 柴油, 乙醇, 硝酸铁, 铁盐, 铁离子, 碳纳米管, 碳纤维, 制作, 合成, 生长, 捕集器, 捕捉器, 压力传感器, 电磁阀, engine, diesel, ethanol, ferric nitrate, Fe(NO3)3, iron salt, iron ion, Fe3+, carbon nanotube, CNT, carbon fiber, grow+, produc+, manu- factur+, synthes+, filter?, pressure sensor, solenoid valve																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 112796897 A (江苏大学) 2021年 5月 14日 (2021 - 05 - 14) 权利要求书、说明书第0026-0039段及图1。</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106573206 A (阿联酋大学) 2017年 4月 19日 (2017 - 04 - 19) 权利要求书、说明书第0018-0034段及图1-8。</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104454084 A (内蒙古农业大学职业技术学院) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 说明书第0019-0025段及图1-2。</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104363750 A (N/C探索有限责任公司) 2015年 2月 18日 (2015 - 02 - 18) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108729986 A (河北工业大学) 2018年 11月 2日 (2018 - 11 - 02) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2013022531 A1 (UNIV UNITED ARAB EMIRATES等) 2013年 1月 24日 (2013 - 01 - 24) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 112796897 A (江苏大学) 2021年 5月 14日 (2021 - 05 - 14) 权利要求书、说明书第0026-0039段及图1。	1-10	Y	CN 106573206 A (阿联酋大学) 2017年 4月 19日 (2017 - 04 - 19) 权利要求书、说明书第0018-0034段及图1-8。	1-10	Y	CN 104454084 A (内蒙古农业大学职业技术学院) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 说明书第0019-0025段及图1-2。	1-10	A	CN 104363750 A (N/C探索有限责任公司) 2015年 2月 18日 (2015 - 02 - 18) 全文	1-10	A	CN 108729986 A (河北工业大学) 2018年 11月 2日 (2018 - 11 - 02) 全文	1-10	A	US 2013022531 A1 (UNIV UNITED ARAB EMIRATES等) 2013年 1月 24日 (2013 - 01 - 24) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 112796897 A (江苏大学) 2021年 5月 14日 (2021 - 05 - 14) 权利要求书、说明书第0026-0039段及图1。	1-10																					
Y	CN 106573206 A (阿联酋大学) 2017年 4月 19日 (2017 - 04 - 19) 权利要求书、说明书第0018-0034段及图1-8。	1-10																					
Y	CN 104454084 A (内蒙古农业大学职业技术学院) 2015年 3月 25日 (2015 - 03 - 25) 说明书第0019-0025段及图1-2。	1-10																					
A	CN 104363750 A (N/C探索有限责任公司) 2015年 2月 18日 (2015 - 02 - 18) 全文	1-10																					
A	CN 108729986 A (河北工业大学) 2018年 11月 2日 (2018 - 11 - 02) 全文	1-10																					
A	US 2013022531 A1 (UNIV UNITED ARAB EMIRATES等) 2013年 1月 24日 (2013 - 01 - 24) 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 9月 29日		国际检索报告邮寄日期 2021年 10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 杨彬 电话号码 (86-28) 62967419																					

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
A	JP 2004075453 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO.) 2004年 3月 11日 (2004 - 03 - 11) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/114562

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	112796897	A	2021年 5月 14日	无			
CN	106573206	A	2017年 4月 19日	EP	3099402	A2	2016年 12月 7日
				WO	2015136385	A2	2015年 9月 17日
				EP	3099402	B1	2021年 1月 6日
				CN	106573206	B	2020年 6月 23日
				US	2014140916	A1	2014年 5月 22日
				HK	1226688	A0	2017年 10月 6日
				US	9932236	B2	2018年 4月 3日
CN	104454084	A	2015年 3月 25日	CN	104454084	B	2017年 11月 28日
CN	104363750	A	2015年 2月 18日	AU	2013212461	B2	2017年 5月 25日
				CA	2862678	C	2020年 7月 21日
				US	9717186	B2	2017年 8月 1日
				EP	2806728	B1	2019年 9月 11日
				US	2015007496	A1	2015年 1月 8日
				WO	2013110202	A1	2013年 8月 1日
				AU	2013212461	A1	2014年 9月 11日
				EP	2806728	A1	2014年 12月 3日
				CN	104363750	B	2017年 7月 21日
				CA	2862678	A1	2013年 8月 1日
				BR	112014018523	A2	2017年 6月 20日
				IN	201401736	P2	2014年 11月 7日
CN	108729986	A	2018年 11月 2日	无			
US	2013022531	A1	2013年 1月 24日	US	2011000198	A1	2011年 1月 6日
				US	8480992	B2	2013年 7月 9日
				US	2014037525	A1	2014年 2月 6日
JP	2004075453	A	2004年 3月 11日	无			