

(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
2018 年 10 月 25 日 (25.10.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/192345 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 32/05 (2017.01) **B01J 8/12** (2006.01)
D01F 9/00 (2006.01) **B01J 8/18** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/080597
- (22) 国际申请日: 2018 年 3 月 27 日 (27.03.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201710265954.9 2017年4月21日 (21.04.2017) CN
- (71) 申请人: 山东大展纳米材料有限公司(SHANDONG DAZHAN NANO MATERIALS CO., LTD) [CN/CN]; 中国山东省滨州市邹平县临池镇小临池村, Shandong 256220 (CN)。
- (72) 发明人: 李岩(LI, Yan); 中国山东省滨州市邹平县临池镇小临池村, Shandong 256220 (CN)。耿磊(GENG, Lei); 中国山东省滨州市邹平县临池镇小临池村, Shandong 256220 (CN)。吕振华(LV, Zhenhua); 中国山东省滨州市邹平县临池

镇小临池村, Shandong 256220 (CN)。李龙利(LI, Longli); 中国山东省滨州市邹平县临池镇小临池村, Shandong 256220 (CN)。鲍中村(BAO, Zhongcun); 中国山东省滨州市邹平县临池镇小临池村, Shandong 256220 (CN)。

(74) 代理人: 上海专利商标事务所有限公司(SHANGHAI PATENT & TRADEMARK LAW OFFICE, LLC); 中国上海市桂平路 435 号, Shanghai 200233 (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, 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,

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR SINGLE-STAGE CONTINUOUS PREPARATION OF CARBON NANOTUBES

(54) 发明名称: 一种单级连续化制备碳纳米管的装置及方法

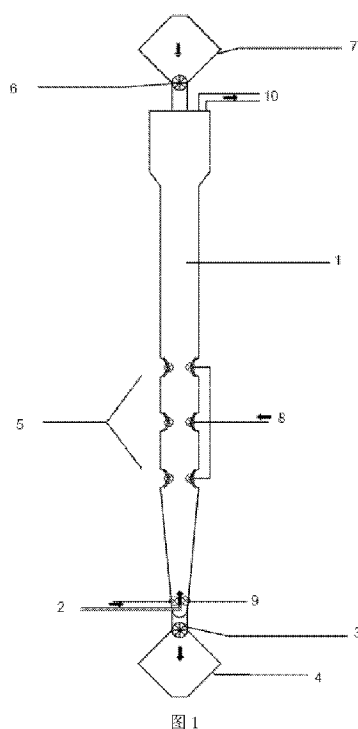


图 1

(57) Abstract: An apparatus for continuous preparation of carbon nanotubes, based on a fluidized bed reactor. The fluidized bed reactor comprises an annular variable diameter region, a raw material gas inlet, a catalyst feeding port, a protective gas inlet, and a pulse gas controller. The annular variable diameter region is located at a region from a 1/4 position starting from the bottom to the top. The pulse gas controller is disposed at the arc-shaped top portion of the annular variable diameter region. The catalyst feeding port is located at the top of the fluidized bed reactor. The raw material gas inlet and the protective gas inlet are located at the bottom of the fluidized bed reactor. The device is also provided with a product outlet and a tail gas outlet. The device has a simple structure and low cost, is easy to operate, has a high raw material utilization rate, can effectively control the problem of carbon deposition on the inner wall of a main reactor, can manufacture high-purity carbon nanotubes, and is suitable for large-scale industrial production.

(57) 摘要: 一种基于流化床反应器的连续化制备碳纳米管的装置, 所述流化床反应器具有环形变径区、原料气体进气口、催化剂进料口、保护性气体进气口以及脉冲气体控制器, 所述环形变径区的位置位于流化床反应器从底部起的 1/4 处至顶部, 所述脉冲气体控制器设置在所述环形变径的圆弧顶部, 所述催化剂进料口位于在流化床反应器顶部, 所述原料气体进气口和保护性气体进气口位于流化床反应器的底部, 所述装置还设有产品出口和尾气出口。所述装置结构简单, 成本低, 易于操作, 原料利用率高, 能有效控制主反应器内壁积炭问题, 制得纯度高的碳纳米管, 适用于工业化大规模生产。

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, 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))。

一种单级连续化制备碳纳米管的装置及方法

技术领域

5 本发明涉及一种单级连续化制备碳纳米管的装置及方法。本发明连续化制备碳纳米管的装置采用单级流化床，具有结构简单，易操作，可在常压或高压下连续化稳定生产碳纳米管，具有提高催化剂和原料的利用率及提高碳纳米管产品纯度的优点，能节约成本，适合大规模工业生产。

10 背景技术

 碳纳米管作为一维纳米材料，具有优异的物理机械性能，其主要是由呈六边形排列的碳原子构成的数层到数十层的同轴圆管。它具有非常大的长径比，直径通常在1-100nm之间，长度在数微米到数百微米。正是由于其大的长径比，碳纳米管在力学、电学、导电导热性能方面都表现非常优异。由于其
15 具有优异的性能，碳纳米管在催化剂载体，橡胶塑料复合材料，电化学材料，光电传感等诸多领域都具有广阔的、潜在的应用前景。

 碳纳米管的批量化、连续化生产一直是困扰碳纳米管技术走向应用的制约瓶颈。一直以来，碳纳米管制备所需要的碳源主要以低碳的烯烃，烷烃，醇类为主，此低碳类利于裂解，成本较高；也可使用分子量大的碳源如甲苯，
20 环己烷等，但是制备工艺复杂，制备的碳纳米管纯度很小。

 目前，制备碳纳米管的装置多采用流化床反应器，在催化剂的作用下使碳源裂解成碳纳米管。固定流化床工艺装置简单，操作灵活，只适合催化剂筛选和少量碳纳米管的制备；沸腾流化床可以处理大量催化剂，碳纳米管产量也很好，但是原料气转化率低，成本较高；浮游流化床适用于容易气化和
25 分解的催化体系，局限性很高；移动流化床则存在温度梯度和移动速度方面的问题。此外，对于传统流化床，催化剂密度和粒径对反应效率影响很大。催化剂的密度低，则制备的碳纳米管密度小，容易被吹出反应器，停留时间短，造成催化剂利用率低。相反，如果增加在反应器的停留时间，碳纳米管则容易结块，堵塞反应器，极易造成生产过程中流化困难等等。

30 因此，本领域仍需要开发一种能连续化高效率制备碳纳米管的装置，该装置应具有结构简单易操作，成本低，并能最大限度地提高催化剂和原料利用率并有效控制主反应器内壁积炭问题的优点。采用该装置进行连续化制备碳纳

米管时，反应过程中传热传质均匀稳定，得到的碳纳米管具有纯度高，所得的产品质量稳定，适用于工业化大规模生产。

发明内容

5 本发明的目的是提供一种能连续化生产碳纳米管的装置及方法，该装置具有结构简单，成本低，易于操作，原料利用率高的优点，能有效控制主反应器内壁积炭问题，制得纯度高的碳纳米管，适用于工业化大规模生产。

因此，本发明的一个方面，提供了一种连续化制备碳纳米管的装置，所述装置包括：(a)流化床反应器，所述流化床反应器具有环形变径区、原料气体进气口、催化剂进料口、保护性气体进气口以及脉冲气体控制器，所述环
10 形变径区的位置位于流化床反应器从底部起的1/4处至顶部，所述脉冲气体控制器设置在所述环形变径的圆弧顶部，所述催化剂进料口位于在流化床反应器顶部，所述原料气体进气口和保护性气体进气口位于流化床反应器的底部；所述装置还设有产品出口和尾气出口。

15 在本发明的一个优选实施方式中，所述装置还包括与流化床反应器流体连通的分离区、回路管和设置在回路管上的回料装置，所述分离区底部设有物料循环口，所述回路管的一端与所述分离区的物料循环口流体相连，另一端与流体反应器的底部流体相连。

在本发明的一个优选实施方式中，所述环形变径区中环形变径的个数为
20 3-5个，所述环形变径区的位置位于流化床反应器从底部起的1/4至1/2处，所述变径的水平长度为主反应器直径的1/8至1/5，变径的曲率为 10° - 30° 。

在本发明的一个优选实施方式中，所述装置还包括设置在产品出口的物料密相输送装置，所述物料密相输送装置优选为高温风机或基于coanda效应的空气放大器。

25 在本发明的一个优选实施方式中，所述装置还包括设置在流化床反应器底部的coanda效应风幕。

在本发明的一个优选实施方式中，所述装置还包括设置在催化剂进料口的定量进料器和进料锁气装置，以及设置在产品出口的出料锁气装置。

在本发明的一个优选实施方式中，原料气体进气口和/或保护性气体进气
30 口在流化床反应器内多层布设和/或同一层多点布设。

在本发明的一个优选实施方式中，保护性气体进气口与原料气体进气口分开设置，或者合并进料。

本发明的另一个方面提供了一种使用本发明所述的装置进行连续化制备碳纳米管的方法，所述方法包括：

1) 向流化床反应器中提供流化状态的碳源气体和催化剂，在500-1050℃的温度下，所述碳源在催化剂的作用下裂解生成碳纳米管；

5 2) 通过脉冲气体控制器向环形变径区施加脉冲气体，随着环形变径处气体流速和流向的变化，其中催化剂含量大于X的碳纳米管被吹入流化床反应器上部继续裂解反应，其中X为1.5%-3%范围之间的任意值，所述催化剂的含量以生成的碳纳米管的重量为基准计；

10 3) 任选地，将分离区中催化剂含量大于X的碳纳米管通过回路管上的回料装置送回主反应器，继续裂解反应生成碳纳米管。

在本发明的一个优选实施方式中，经过所述保护性气体进气口进入的载气流速为0.5-300m/s，优选5.0-200 m/s，更优选10-100 m/s；经过所述流化床反应器的原料气体进气口进入的气体流速为0.2-300 m/s，优选1.0-200 m/s，更优选10-100m/s；流化床内气体流速为0.01-10米/秒，优选0.05-5米/秒，
15 更优选0.1-3米/秒；混合气体经进气口进入的气体流速为0.1m/s-2 m/s，优选0.3m/s-1m/s；所述流化床反应器内的压力为常压至4MPa。

附图说明

下面，结合附图对本发明进行说明。

20 附图中：

图1是本发明的一种单级连续化制备碳纳米管的反应装置的示意图；

图2是本发明的另一种单级连续化制备碳纳米管的反应装置示意图，所述反应装置包括分离区；

图3是本发明的实施例1制备的碳纳米管的SEM照片；

25 图4是本发明的实施例2制备的碳纳米管的SEM照片；

图5是本发明的实施例3制备的碳纳米管的SEM照片。

具体实施方式

本发明提供了一种连续化制备碳纳米管的装置，所述装置包括流化床反
30 应器，所述流化床反应器具有环形变径区、原料气体进气口、催化剂进料口、保护性气体进气口以及脉冲气体控制器，所述环形变径区的位置位于流化床反应器从底部起的1/4处至顶部，所述脉冲气体控制器设置在所述环形变径的

圆弧顶部，所述催化剂进料口位于在流化床反应器顶部，所述原料气体进气口和保护性气体进气口位于流化床反应器的底部；所述装置还设有产品出口和尾气出口。

- 5 发明人发现在环形变径区的环形变径顶部开启脉冲气流能产生coanda效应，改变气体的流速和流向，产生“翻腾”效果并对碳纳米管颗粒进行筛分，完全反应的碳纳米管颗粒在重力作用下沉积到反应器底部，而未能完全反应的灰分较高的颗粒被气流吹入反应器上层，继续流化参与裂解反应，提高了碳源利用率和碳纳米管的纯度；同时还能起到辅助流化的效果以及清理附壁
- 10 物料的作用。

以下对本发明的连续化制备碳纳米管的装置的具体部件进行描述：

(1) 流化床反应器

- 在本发明中，流化床反应器是指适于采用催化剂催化裂解碳源制备碳纳
- 15 米管的流化床反应器，在该反应器中，在合适的温度下，例如500-1050℃，优选600-900℃，更优选650-800℃的条件下，碳源在催化剂的作用下，在催化剂载体上生长出碳纳米管。

- 本发明的流化床反应器具有原料气体进气口、保护性气体进气口和催化剂进料口。保护性气体由保护性气体进气口通入，对进入流化床反应器的反
- 20 应物料起流化作用，因此保护性气体进气口一般位于原料进口附近。所述催化剂进料口位于在流化床反应器顶部，所述原料气体进气口和保护性气体进气口位于流化床反应器的底部。

- 本发明的流化床反应器具有环形变径区，所述环形变径区的位置位于流化床反应器从底部起的1/4处至顶部，所述脉冲气体控制器设置在所述环形变
- 25 径的圆弧顶部。

环形变径区中环形变径的个数为3-5个，所述环形变径区的位置位于流化床反应器从底部起的1/4至1/2处，所述变径的水平长度为直径的1/8至1/5，变径的曲率为 10° - 30° 。

- coanda效应是流体离开原本的流动方向而附壁在凸出的弧面上，根据其
- 30 原理，仅提供环形变径区不设置脉冲气体，coanda效应不明显；不设置环形变径仅设置脉冲气体不能实现coanda效应；根据本发明，设置环形变径区并增加脉冲气体，可以实现coanda效应。

脉冲气体为保护性气体，在脉冲控制器的控制下每隔15S吹气，每次吹气2S，脉冲速度为15-20m/s。

通过脉冲气体控制器向环形变径区施加脉冲气体，随着环形变径处气体流速和流向的变化，其中催化剂含量大于X的碳纳米管被吹入流化床反应器上部继续裂解反应，其中X为1.5%-3%范围之间的任意值，所述催化剂的含量以生成的碳纳米管的重量为基准计。

在本发明的一个实施方式中，在流化床反应器的底部可以设置有原料气体进气管和保护性气体进气管，原料气体进气管通过原料气体进气口连接到反应器，保护性气体进气管通过位于原料气体进气口附近的保护性气体进气口连接到反应器。

在本发明的一个实施方式中，所述保护性气体进气口与原料气体进气口分开设置。

在本发明的另一个实施方式中，所述保护性气体进气口与原料气体进气口合并为一处进料。当所述保护性气体进气口与原料气体进气口合并进料时，可以仅设置原料气体进气管，原料气体与保护性气体均通过原料气体进气管从原料气体进气口进入反应器。

在本发明的另一个实施方式中，将原料气体和保护性气体的混合气体进料至流化床反应器。

在本发明的另一个实施方式中，反应装置顶部设有人孔以便于观测和检修。

在本发明的其它实施方式中，原料气体进气口位置和/或保护性气体进气口位置可以在主反应器内多层布设和/或同一层上多点布设，有利于流化反应和热量的传导。

(2) 分离区

在本发明中，分离区与所述流化床反应器的顶部流体连通，所述分离器底部设有物料循环口。

在本发明中，“流体连通”是指反应装置中的反应物料以流化状态的流体形式与另一反应装置连通。

在流化床反应器的温度条件下，碳源气体包裹磁性催化剂并在催化剂上生长出碳纳米管，催化反应程度越高，催化剂上生长的碳纳米管越多，该碳纳米管中的催化剂含量越少，这种催化剂含量少的碳纳米管是工业应用中需

要的产品；但催化反应程度低时生长得到的碳纳米管中催化剂含量较高，催化剂含量高于10%的碳纳米管应用范围很窄，需要进一步回收利用。

催化反应之后，流化床反应器的反应物料包括在催化剂作用下生成的碳纳米管、未反应的碳源气体和催化剂。完全反应的碳纳米管颗粒在重力作用下沉积到反应器底部，而未能完全反应的灰分较高的碳纳米管颗粒在气体作用下呈流化状态，被气流吹入反应器上层，可以经过反应器的顶部以流体形式进入分离区。

进入分离区的物料包括未反应的碳源气体和灰分较高的碳纳米管，灰分较高的碳纳米管在重力作用下沉积到分离区底部。在所述分离区底部设有物料循环口，从物料循环口进入回路管，重新送入反应器。

(3) 回路管和设置在回路管上的回料装置

在本发明中，利用回路管将分离器的物料循环口与反应器的底部流体连通。回路管的一端与所述分离区的物料循环口流体相连，另一端与反应器流体相连。在回路管上设置回料装置，从而将分离区中需进一步反应的物料回料至反应器。

在本发明的一个优选的实施方式中，所述回料装置是文丘里引射器。使用文丘里引射器可利用文丘里引射效应将分离的磁性催化剂含量高的碳纳米管送回反应器。

在本发明的一个优选的实施方式中，所述文丘里引射器设置在回路管与主反应器的连接处。

在本发明的另一个优选的实施方式中，所述文丘里引射器设置在主反应器外部的回路管上。

在本发明的另一个优选的实施方式中，所述文丘里引射器设置在主反应器内部。

在本发明的一个实例中，所述文丘里引射器包括引射气体进气管、被引射气体进气管和气体出口，所述文丘里引射器的引射气体管径为15-200mm，流速为0.5-300m/s，被引射气体管径为15-200mm，流速为0.5-200m/s。

(4) 物料密相输送装置

物料密相输送装置设置于产品出口，连接在排料锁气阀和物料储罐之间，该装置基于coanda效应对产品进行引流和输送，可实现施加少量气体就完成

物料的大量输送，且成本较低，易于维护保养。

所述物料密相输送装置优选为高温风机或基于coanda效应的空气放大器。

(5) coanda效应风幕

- 5 风幕设置在流化床反应器底部锥壁上，保护性气体从下部进入，进过一处环形腔，从弧形缝隙处高速喷出，以减少碳源气体与反应器器壁接触。设置在锥底反应器壁上的气幕，同样基于coanda效应，采用高速气流对反应器壁形成气幕，清除积碳和防止结块。

10 (6) 锁气装置

本发明的反应器上可采用锁气装置，以实现加压操作。

- 15 本发明的反应装置还包括设置在催化剂进料口的进料锁气装置，以及设置在产品出口的出料锁气装置。进料出的进料锁气阀和放料处的排料锁气阀，保证了反应器能够以高压进行反应，有效提高反应温度，提高产能。采用加压流化床是使聚式流化向散式流化转变的有效手段之一，在较高压力下不但可以增加处理量，而且由于减少了固相密度与气相密度之差，有利于流化质量的改善。

- 20 在本发明的一个实施方式中，所述流化床反应器内的压力为常压-4MPa，产品出口采用锁气放料阀进行控制。本发明的反应器为单级反应器，反应产品从底部连续出料。

(7) 定量加料装置

- 25 本发明的反应装置还包括催化剂定量加料装置，通过催化剂加料装置向反应器中稳定定量地加入催化剂。对反应装置中催化剂加料装置设置在流化床反应器顶部。

- 30 本发明的流化床反应器内壁可采用耐高温复合材料进行定时喷涂。本发明的流化床反应器还设有装置，可按照工艺要求通入大量水蒸气，烧蚀反应器内的积炭。

以下结合附图对本发明的具体实施方式详细描述：

图1是本发明一个较好的实施方式中使用的反应装置示意图。

图1中所示反应装置包括流化床反应器1，流化床反应器1底部设置有混合气体进气管2，产品定量出料器3，出料锁气装置4和环形变径区5，流化床反应器1顶部设有催化剂定量加料器6和进料锁气装置7，脉冲气体控制器8设置在环形变径区的圆弧顶部，在流化床反应器底部还设置有风幕9，尾气出口10位于流化床反应器1上部一侧。

使用图1所示的反应装置时，在反应之前将保护性气体通过混合气体进气管2从气体进气口进入流化床反应器1，将反应器升温，经催化剂定量加料器6加入催化剂，将原料气体和保护性气体的混合气体通过混合气体进气管2从气体进气口进入流化床反应器1，开启环形变径区5的脉冲气体控制器8，脉冲气体为保护性气体，在脉冲控制器的控制下每隔15S吹气，每次吹气2S，脉冲速度为15-20m/s，开启风幕9、进料锁气装置7和出料锁气装置4，进行碳纳米管的连续化生产。

图2是本发明一个较好的实施方式中使用的包含分离区的反应装置示意图。

图2中所示反应装置包括流化床反应器1和与所述主反应器顶部连通的分离区10，流化床反应器1底部设置有混合气体进气管2，产品定量出料器3，出料锁气装置4和环形变径区5，流化床反应器1顶部设有催化剂定量加料器6和进料锁气装置7，脉冲气体控制器8设置在环形变径区的圆弧顶部，在流化床反应器底部还设置有风幕9，尾气出口11位于分离区上部一侧，分离区底部设置有物料循环口和回路管12，分离区10通过回路管12与流化床反应器相连，在回路管12上设置有引射器13，引射气体14从引射气体进气口进入流化床反应器，流化床反应器的直径为400mm，环形变径的个数为4个，直径为80mm脉冲气体为保护性气体，在脉冲控制器的控制下每隔15S吹气，每次吹气2S，脉冲速度为15-20m/s。

使用图2所示的反应装置时，在反应之前将保护性气体通过混合气体进气管2从气体进气口进入流化床反应器1，将反应器升温，经催化剂定量加料器6加入催化剂，将原料气体和保护性气体的混合气体通过混合气体进气管2从气体进气口进入流化床反应器1，开启环形变径区5的脉冲气体控制器8，开启风幕9、进料锁气装置7和出料锁气装置4，进行碳纳米管的连续化生产，反应一段时间后，将分离区底部累积的催化剂含量较高的未完全反应的碳纳米管通过引射器13从物料循环口经回路管12引入流化床反应器，使其继续裂解反应

生成碳纳米管。

使用本发明所述的装置进行连续化制备碳纳米管的方法包括：

- 1) 向流化床反应器中提供流化状态的碳源气体和催化剂，在500-1050℃
5 的温度下，所述碳源在催化剂的作用下裂解生成碳纳米管；
- 2) 通过脉冲气体控制器向环形变径区施加脉冲气体，随着环形变径处气体流速和流向的变化，其中催化剂含量大于X的碳纳米管被吹入流化床反应器上部继续裂解反应，其中X为1.5%-3%范围之间的任意值，所述催化剂的含量以生成的碳纳米管的重量为基准计；
- 10 3) 任选地，将分离区中催化剂含量大于X的碳纳米管通过回路管上的回料装置送回主反应器，继续裂解反应生成碳纳米管。

以下对所述连续化制备碳纳米管的方法进行描述：

- (1) 提供流化状态的碳源和催化剂，所述碳源在催化剂作用下裂解生成
15 碳纳米管

在本发明的一个例子中，将碳源和催化剂分散在流化的保护性气体中，形成流化状态的碳源和催化剂。

在本发明中，术语“保护性气体”是指不会干扰碳源和催化剂反应的气体，其非限定性例子有，例如氮气、氦气、氩气等。

- 20 在本发明的另一个实例中，将碳源和催化剂混合，随后加热并施加驱动力使催化剂分散在流动的碳源蒸汽中，形成流化状态的碳源和催化剂。

在本发明上述实例中，利用驱动力提供所述流化状态，所述驱动力的形式包括载气载带、旋转驱动或压差驱动等驱动形式。载气载带包括利用氮气、氩气等保护性气体载带反应物。

- 25 在本发明的一个实施例中，在流化床反应器中利用保护性气体（例如氮气）载带碳源，将催化剂吹成悬浮状态，从而提供流化状态的碳源和催化剂。

- 在本发明中，术语“碳纳米管”表示一种具有特殊结构的一维量子材料，其径向尺寸为纳米量级，轴向尺寸为微米量级。碳纳米管主要由呈六边形排列的碳原子构成数层到数十层的同轴圆管。层与层之间保持固定的距离，约
30 0.34nm，直径一般为2~20 nm。

碳源在催化剂的作用下制备碳纳米管的反应是本领域已知的。

适用于本发明方法的碳源无特别的限制，可以是7碳以下的低碳烃类，也

可以为重质碳源蒽油和废轮胎油，其中，蒽油为煤焦油组分的一部分，主要成分为有蒽、菲、萘等；所述的废轮胎油为废轮胎热解制得的燃料油，主要成分为不饱和烃类及苯系物。

适用于本发明方法的催化剂是碳纳米管生产中常用的含铁、钴、镍或过渡金属的催化剂，如 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂等。赤泥是从铝土矿中提炼氧化铝的生产过程中产生的残渣，为红色泥状废料，又称“红泥”。赤泥中含有丰富的Fe、Al和Ca的氧化物，以及少量的Ti氧化物等其他成分，这些成分正是催化碳纳米管生长的活性组分，因而赤泥也可以作为碳纳米管催化剂。

在本发明的一个实施方式中，所述催化剂的含铁、钴、镍等物质的量为1-50重量%，优选2-40%，更优选5-40%，以所述催化剂的重量为基准计。

在本发明的一个实例中，所述碳源为丙烯，所述催化剂为 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂，其含铁量为38重量%，以所述催化剂的总重量为基准计。

在本发明的另一个实例中，所述碳源为废轮胎油，所述催化剂为 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂，其含铁量为38重量%，以所述催化剂的总重量为基准计。

在本发明的另一个实例中，所述碳源为蒽油，所述催化剂为赤泥，其总铁含量为36.69%，以所述催化剂的总重量为基准计。

在本发明的一个实例中，所述碳源在催化剂作用下裂解生成碳纳米管的反应温度为500-1000℃，优选600-900℃，更优选650-800℃。

对本发明提供碳源和催化剂的方法无特别的限制，可以是本领域已知的任何常规方法。

2) 通过施加脉冲气体产生coanda效应筛分未反应完全的碳纳米管

在流化床反应器的温度条件下，碳源气体包裹催化剂并在催化剂上生长出碳纳米管，催化反应程度越高，催化剂上生长的碳纳米管越多，该碳纳米管中的催化剂含量越少，这种催化剂含量少的碳纳米管是工业应用中需要的产品；但催化反应程度低时生长得到的碳纳米管中催化剂含量较高，需要进一步回收利用。

在环形变径区的环形变径顶部开启脉冲气流能产生coanda效应，改变气体的流速和流向，产生“翻腾”效果并对碳纳米管颗粒进行筛分，完全反应的碳纳米管颗粒在重力作用下沉积到反应器底部，而未能完全反应的灰分较高的颗粒被气流吹入反应器上层，其中催化剂含量大于X的碳纳米管被吹入流化床反应器上部继续裂解反应，X为1.5%-3%范围之间的任意值，所述催化

剂的含量以生成的碳纳米管的重量为基准计。

(3) 分离区中催化剂含量大于X的碳纳米管通过回路管上的回料装置送回主反应器

5 部分未反应完全的碳纳米管颗粒在气体作用下呈流化状态，被气流吹入反应器上层，可以经过反应器的顶部以流体形式进入分离区，进入分离区的物料包括未反应的碳源气体和灰分较高的碳纳米管，灰分较高的碳纳米管在重力作用下沉积到分离区底部，并通过回路管的回料装置重新送入主反应器参与反应。

10 在本文中，物料的回送可以通过文丘里引射来实现，文丘里引射原理是指流体高速流动时，由于速度较周围的流体快而带动周围的流体一起流动，高速流体周边压力的变化对周围的流体产生引流的作用。

在本发明中，物料回送也可以通过设置在回路管上的高温风机、高温压气机等来实现，将分离器中的磁性催化剂含量高的碳纳米管颗粒和未反应气体重新送入流化床反应器参与反应。

在本发明的另一个实施方式中，经所述保护性气体进气口进入的载气流速为0.5-300m/s，优选5.0-200 m/s，更优选10-100 m/s，经过所述原料气体进气口进入的气体流速为0.2-300 m/s，优选1.0-200 m/s，更优选10-100m/s。

20 在本发明一个较好的实施例中，采用本发明所述反应装置连续化制备碳纳米管的方法包括如下具体步骤：

1) 通过保护性气体进气管在主反应器中通入N₂ 20-60min，将主反应器升温至600-1000℃；

2) 由催化剂定量加料器加入催化剂；

25 3) 将碳源在氮气保护下300-1000℃气化，气化后与氮气的混合气体通过原料气体进气管通入到主反应器内，将催化剂吹成悬浮沸腾状态，气、固两相充分接触，碳源气体在催化剂表面附着，并逐步裂解生成碳纳米管；

4) 反应一段时间后生成的碳纳米管越来越多，固体物料体积不断膨胀，开启脉冲气体控制器，在流化床反应器的环形变径区产生coanda效应，此时，
30 物料中的固体颗粒会在重力的作用和流动气体夹带下自然沉降，完全反应的碳纳米管颗粒在重力作用下沉积到反应器底部，而未完全反应的灰分较高的颗粒被气流吹入反应器上层，继续裂解反应；

5) 重复操作2、3、4步骤即可连续化生产碳纳米管。

在本发明一个较好的实施例中，采用本发明所述反应装置连续化制备碳纳米管的方法包括如下具体步骤：

5 1) 通过保护性气体进气管在主反应器中通入 N_2 20-60min，将主反应器升温至600-1000℃，在此温度下由催化剂定量加料器加入催化剂；

2) 将碳源在氮气保护下300-1000℃气化，气化后与氮气的混合气体通过原料气体进气管通入到主反应器内，将催化剂吹成悬浮沸腾状态，气、固两相充分接触，碳源气体在催化剂表面附着，并逐步裂解生成碳纳米管；

10 3) 反应一段时间后生成的碳纳米管越来越多，固体物料体积不断膨胀，开启脉冲气体控制器，脉冲气体为氮气，在脉冲控制器的控制下每隔15S吹气，每次吹气2S，脉冲速度为15-20m/s，在流化床反应器的环形变径区产生coanda效应，此时，物料中的固体颗粒会在重力的作用和流动气体夹带下自然沉降，完全反应的碳纳米管颗粒在重力作用下沉积到反应器底部，而未完全反应的灰分较高的颗粒被气流吹入反应器上层，继续裂解反应；

15 4) 吹入反应器上层的未完全反应的碳纳米管颗粒在气流作用下进入分离区，在分离区中在重力作用下逐渐沉积到分离区底部，通过回路管的回料装置重新送入流化床反应器参与反应。

20 在本发明的一个较好的实例中，保护性气体进气管进入的氮气流速为0.5-300m/s，优选5.0-200 m/s，更优选10-100 m/s；进入流化床反应器的混合气体体积配比为氮气：碳源气=1:1-1: 2；原料气体进气口进入的混合气体流速为0.2-300 m/s，优选1.0-200 m/s，更优选10-100m/s，反应时间为30min-1.5h；流化床内气体流速为0.01-10米/秒，优选0.05-5米/秒，更优选
25 0.1-3米/秒，脉冲气体为氮气等气体，在脉冲控制器的控制下每隔15S吹气，每次吹气2S，脉冲速度为15-20m/s。

本发明的有益效果在于：

30 (1) 反应器中部的数个环形变径，有助于反应体系的流化以及实现未反应碳纳米管颗粒的筛分，通过增加碳纳米管颗粒的反应时间来提高碳源利用率；

(2) 主反应器锥底两侧布设有基于coanda效应的风幕，能有效清理反应

器壁的积碳，防止结块，便于物料的放出；

(3) 通过控制反应器底阀处的排料锁气阀，可以做到高压裂解反应。在反应器传热因素局限下，用高压来提高反应温度，实现产能提高的释放，能源的节约；

5 (4) 基于coanda效应的物料输送装置，在提供少量保护性气体的条件下实现了大气量的粉体物料输送；

(5) 该装置结构简单，维护成本低，方法易操作，高效节能，适合大规模工业生产。

10 下面结合具体实施例对本发明做进一步说明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。对于下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件，或按照制造厂商所建议的条件。比例和百分比基于摩尔量，除非特别说明。

15 原料来源及制备：

(1) 碳源：

丙烯：购自山东京博化工，纯度：>99.5%；

丙烷：购自青岛隆华气体，纯度：>95%；

乙烯：购自山东齐鲁石化公司，纯度>99.9%。

20 (2) 催化剂：

铁系催化剂：40.4g九水硝酸铁、41.25g九水硝酸铝与97g碳酸铵混合共沉后，105℃烘干，600℃焙烧得到，其铁的含量在29.12%；

镍系催化剂：4.1g六水硝酸镍、52.5g六水硝酸镁、20.2g九水硝酸铁与124g碳酸铵混合共沉后，110℃烘干，650℃焙烧后得到，其铁的含量在31%，

25 镍含量在9.15%；

钴系催化剂：29.1g六水硝酸钴、55.6g六水硝酸镁与87g碳酸铵混合共沉后，100℃烘干，680℃焙烧后得到，其钴的含量在36.39%；

产品性能测试：

30 (1) 灰分测试：

根据国标GB/T 3780.10-2009测试碳纳米管的灰分，灰分主要成分即为测试过程中无法燃烧的磁性催化剂，灰分测定可以确定产品中的碳相含量，间

接表征碳纳米管的纯度；

(2) 比表面积测试：

根据国标GB/T 10722使用氮气物理吸附仪测试产品比表面积；

5

(3) 微观形貌测试：

通过扫描电子显微镜（SEM）、投射电子显微镜（TEM）确定碳纳米管的外径、长度。

10 实施例1：

基于图1所示的反应装置，碳源为丙烯，催化剂为铁系催化剂，其铁总含量为29.12%。

反应前从混合气体进气口通入氮气20min， N_2 流速为8.0m/s，在氮气保护下将主反应器升温至650℃。催化剂加料口开始持续稳定加料60g/h，将丙烯：氮

15 气为1:2的混合气体从混合气体进气口通入反应器，气体流量为1.2m/s，形成流化状态；主反应器环形变径处和底部气幕开启脉冲吹扫，排气锁料阀门处于开启状态，连续生产3h，生产碳纳米管9.25kg，碳纳米管的SEM图片如图3所示。

所得碳纳米管产品的参数和性能如下：灰分<2.5%，外径12-20nm，长度5-12 μm ，比表面积>260m²/g，黑色，堆密度0.18g/cm³。测试所得结果证实从产品

20 出口收集得到的碳纳米管的催化剂含量小于2.5%。

持续进行上述步骤，即可连续化生产多壁碳纳米管。

实施例2：

基于图1所示的制备装置，碳源为丙烷，催化剂为镍系催化剂，其镍总含

25 量为9.15%，铁含量为31%。

反应前从混合气体进气口通入氮气30min， N_2 流速为8.0m/s，在氮气保护下将主反应器升温至730℃。催化剂加料口开始持续稳定加料30g/h，将丙烷：氮

30 气为1:2.5的混合气体从混合气体进气口通入反应器，气体流量为0.9m/s，形成流化状态；主反应器环形变径处和底部气幕开启脉冲吹扫，排气锁料阀门处于开启状态，连续生产2h，生产碳纳米管3.51kg，碳纳米管的SEM图片如图4所示。

所得碳纳米管产品的参数和性能如下：灰分<2.0%，外径15-30nm，长度5-15

μm ，比表面积 $>210\text{m}^2/\text{g}$ ，黑色，堆密度 $0.22\text{g}/\text{cm}^3$ 。测试所得结果证实从产品出口收集得到的碳纳米管的催化剂含量小于2.0%。

持续进行上述步骤，即可连续化生产多壁碳纳米管。

5 实施例3：

基于图1所示的制备装置，碳源为乙烯，采用赤钴系催化剂，其钴总含量为36.39%。

反应前从混合气体进气口通入氮气60min， N_2 流速为 $8.0\text{m}/\text{s}$ ，在氮气保护下将主反应器升温至 690°C 。催化剂加料口开始持续稳定加料 $50\text{g}/\text{h}$ ，将乙烯：氮气为1:3的混合气体从混合气体进气口通入反应器，气体流量为 $0.8\text{m}/\text{s}$ ，形成流化状态；主反应器环形变径处和底部气幕开启脉冲吹扫，排气锁料阀门处于开启状态，连续生产3h，生产碳纳米管 4.57kg ，碳纳米管的SEM图片如图5所示。

所得碳纳米管产品的参数和性能如下：灰分 $<5\%$ ，外径 $20\text{--}30\text{nm}$ ，长度 $5\text{--}20\mu\text{m}$ ，比表面积 $>170\text{m}^2/\text{g}$ ，黑色，堆密度 $0.17\text{g}/\text{cm}^3$ 。测试所得结果证实从产品出口收集得到的碳纳米管的催化剂含量小于5%。

持续进行上述步骤，即可连续化生产多壁碳纳米管。

本发明连续化制备碳纳米管的工艺方法，其原料配比用量及工艺参数不局限于上述列举的实施例。在阅读了本发明的上述讲授内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

权利要求

1. 一种连续化制备碳纳米管的装置，所述装置包括：

(a) 流化床反应器，所述流化床反应器具有环形变径区、原料气体进气口、
5 催化剂进料口、保护性气体进气口以及脉冲气体控制器，所述环形变径区的位置位于流化床反应器从底部起的1/4处至顶部，所述脉冲气体控制器设置在所述环形变径的圆弧顶部，所述催化剂进料口位于在流化床反应器顶部，所述原料气体进气口和保护性气体进气口位于流化床反应器的底部；

所述装置还设有产品出口和尾气出口。

10

2. 如权利要求1所述的装置，其特征在于，所述装置还包括与流化床反应器流体连通的分离区、回路管和设置在回路管上的回料装置，所述分离区底部设有物料循环口，所述回路管的一端与所述分离区的物料循环口流体相连，另一端与流体反应器的底部流体相连。

15

3. 如权利要求1或2所述的装置，其特征在于，所述环形变径区中环形变径的个数为3-5个，所述环形变径区的位置位于流化床反应器从底部起的1/4至1/2处，所述变径的水平长度为主反应器直径的1/8至1/5，变径的曲率为 10° - 30° 。

20

4. 如权利要求1或2所述的装置，其特征在于，所述装置还包括设置在产品出口的物料密相输送装置，所述物料密相输送装置优选为高温风机或基于coanda效应的空气放大器。

25

5. 如权利要求1或2所述的装置，其特征在于，所述装置还包括设置在流化床反应器底部的coanda效应风幕。

6. 如权利要求1或2所述的装置，其特征在于，所述装置还包括设置在催化剂进料口的定量进料器和进料锁气装置，以及设置在产品出口的出料锁气
30 装置。

7. 如权利要求1或2所述的装置，其特征在于，原料气体进气口和/或保

护性气体进气口在流化床反应器内多层布设和/或同一层多点布设。

8. 如权利要求1或2所述的装置，其特征在于，保护性气体进气口与原料气体进气口分开设置，或者合并进料。

5

9. 一种使用如权利要求1-8中任一项所述的装置进行连续化制备碳纳米管的方法，所述方法包括：

1) 向流化床反应器中提供流化状态的碳源气体和催化剂，在500-1050℃的温度下，所述碳源在催化剂的作用下裂解生成碳纳米管；

10 2) 通过脉冲气体控制器向环形变径区施加脉冲气体，随着环形变径处气体流速和流向的变化，其中催化剂含量大于X的碳纳米管被吹入流化床反应器上部继续裂解反应，其中X为1.5%-3%范围之间的任意值，所述催化剂的含量以生成的碳纳米管的重量为基准计；

15 3) 任选地，将分离区中催化剂含量大于X的碳纳米管通过回路管上的回料装置送回主反应器，继续裂解反应生成碳纳米管。

10. 如权利要求9所述的方法，其特征在于，经过所述保护性气体进气口进入的载气流速为0.5-300m/s，优选5.0-200 m/s，更优选10-100 m/s；经过所述流化床反应器的原料气体进气口进入的气体流速为0.2-300 m/s，优选
20 1.0-200 m/s，更优选10-100m/s；流化床内气体流速为0.01-10米/秒，优选0.05-5米/秒，更优选0.1-3米/秒；混合气体经进气口进入的气体流速为0.1m/s-2 m/s，优选0.3m/s-1m/s；所述流化床反应器内的压力为常压至4MPa。

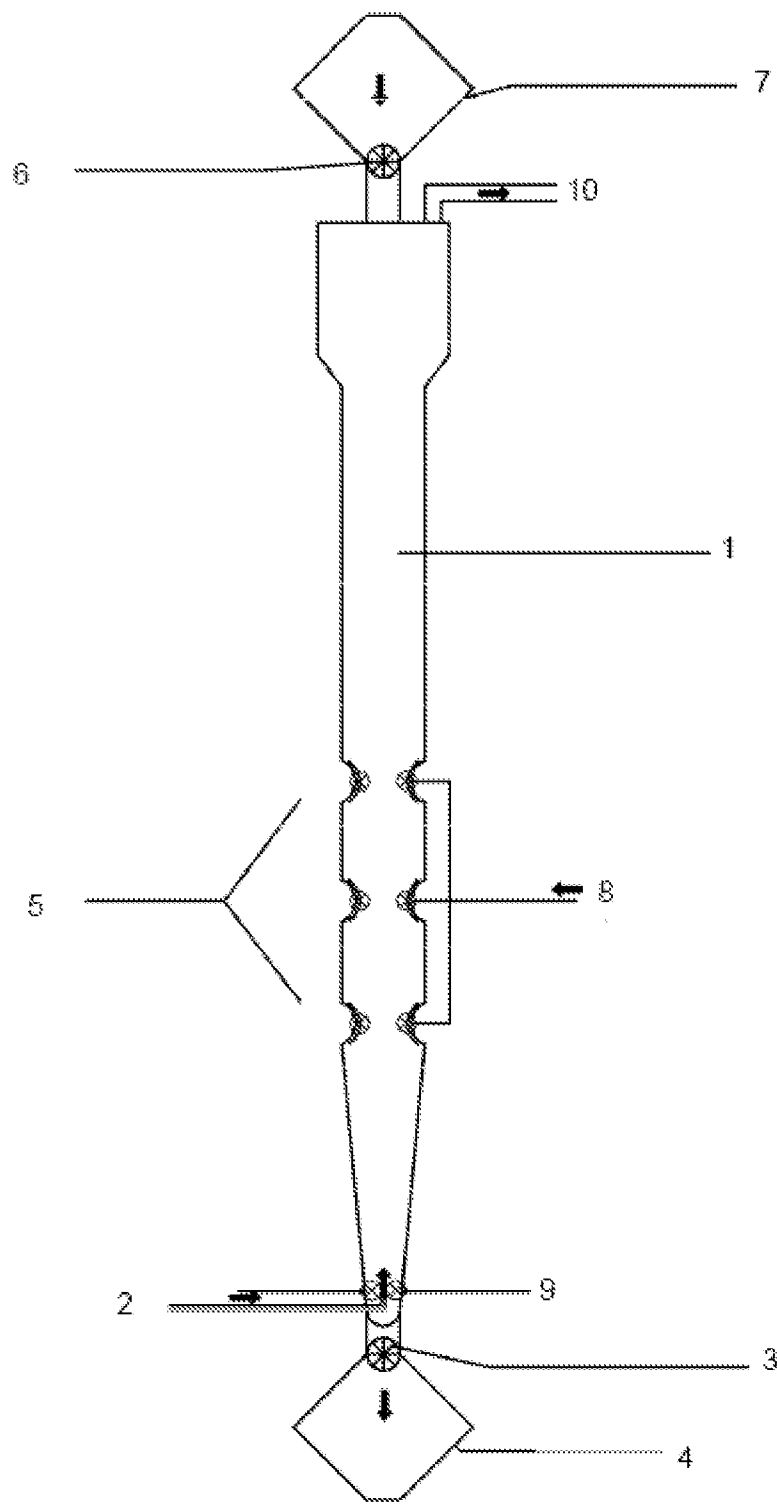


图 1

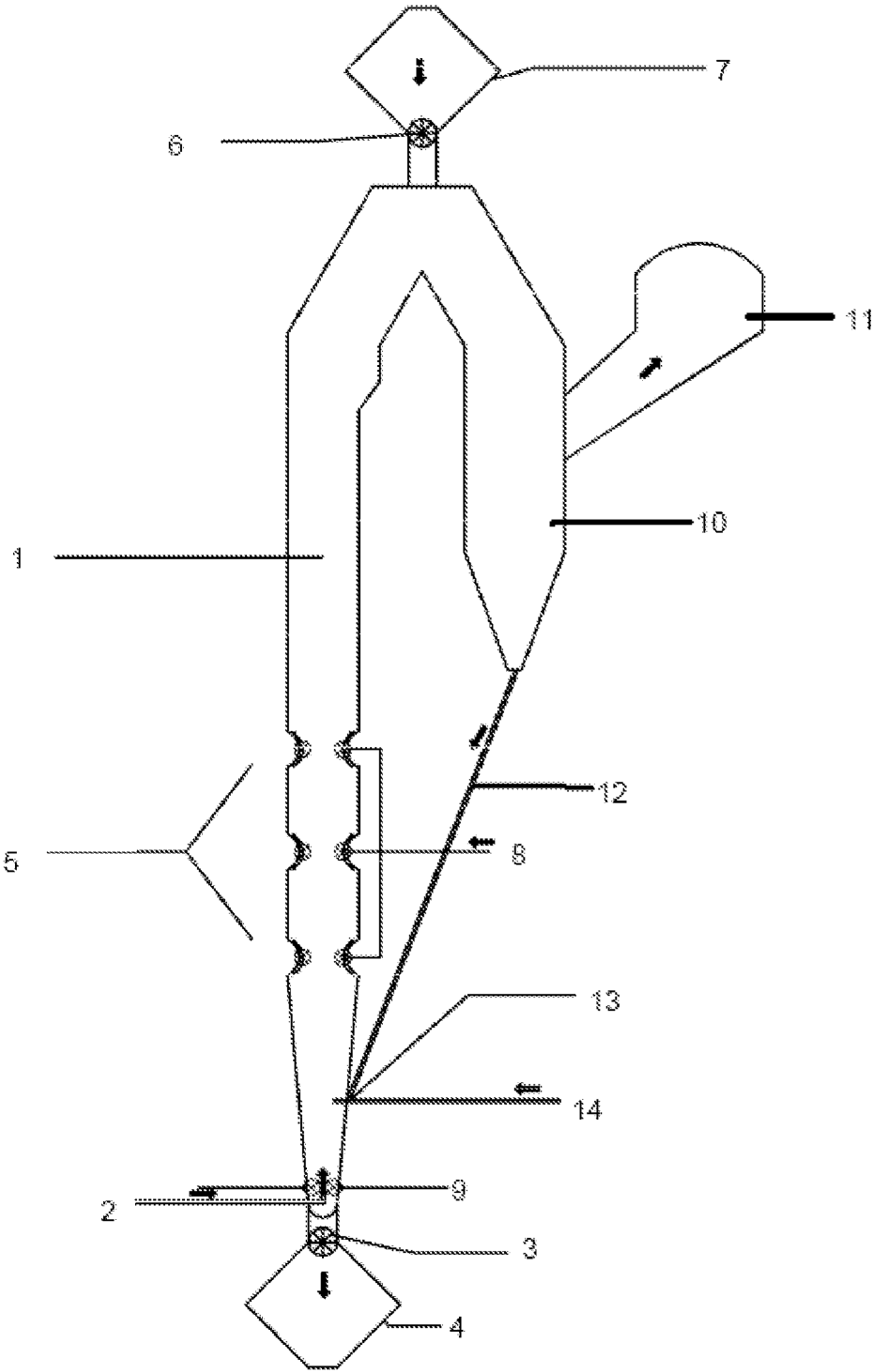


图 2

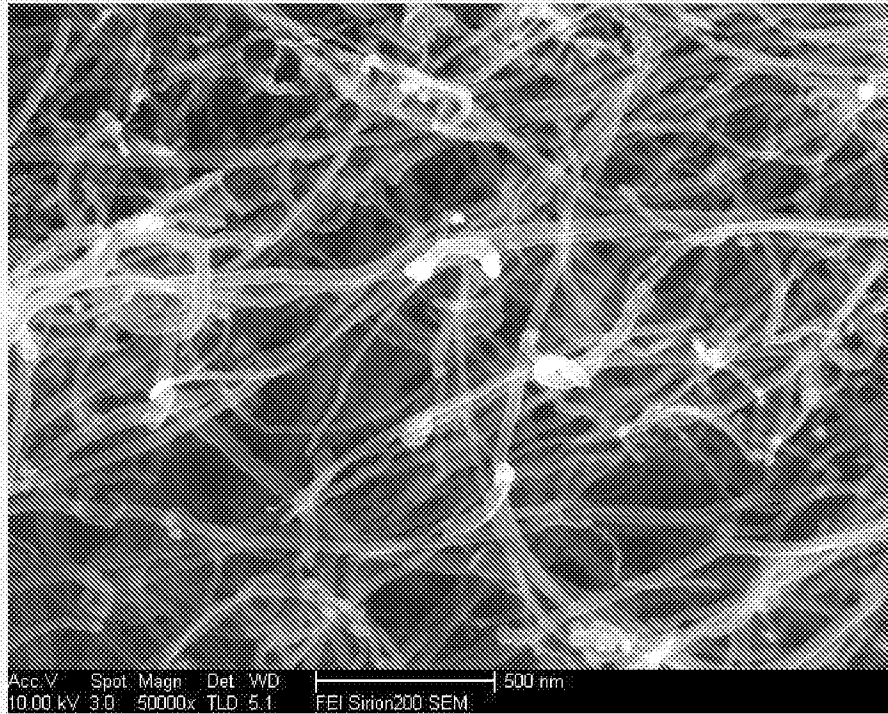


图 3

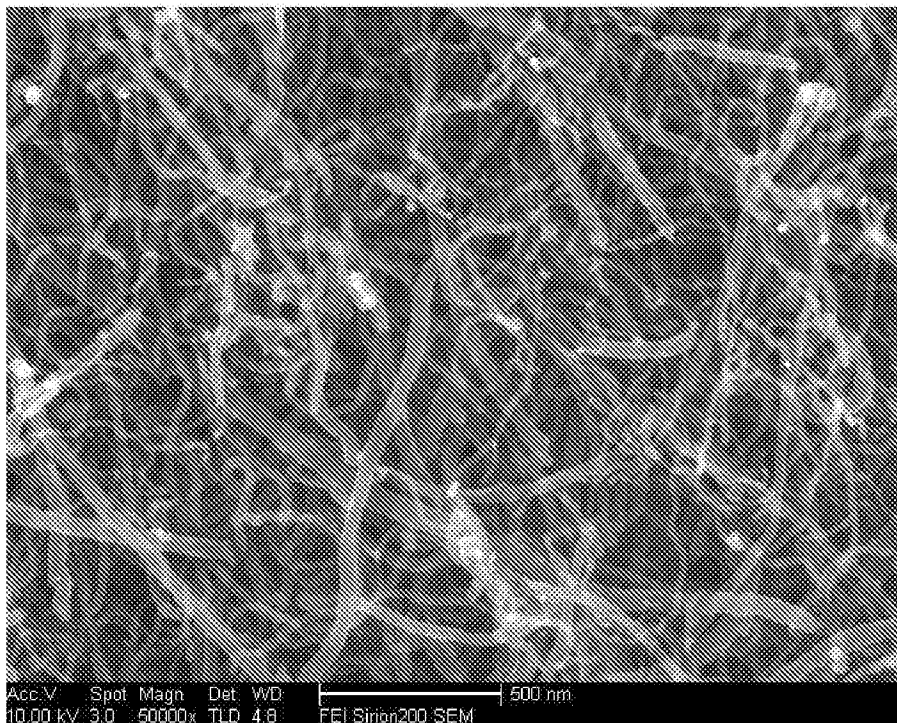


图 4

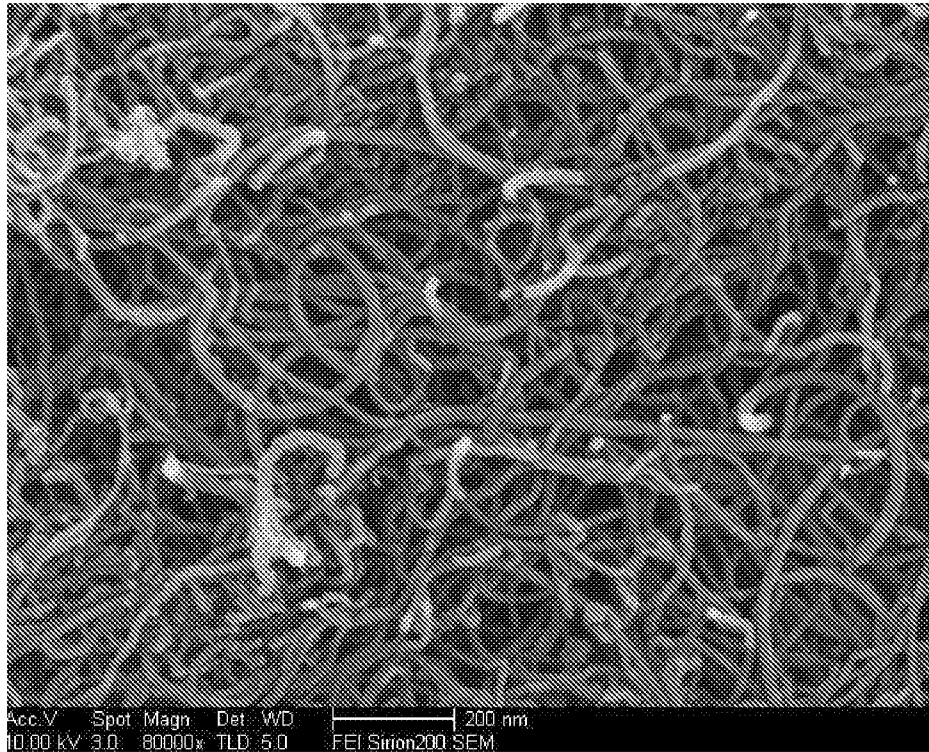


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/080597

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 32/05 (2017.01) i; D01F 9/00 (2006.01) i; B01J 8/12 (2006.01) i; B01J 8/18 (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; D01F; B01J

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)

WPI; EPODOC; CNABS; CNTXT; USTXT; EPTXT; WOTXT; 山东大展纳米材料, 李岩, 耿磊, 吕振华, 李龙利, 鲍中村, 碳纳米管, 环形变径, 碳颗粒, 变径, 直径, 脉冲, 气流, 流化床, 圆弧, 反应器, 丙烯, 背压, 附壁, 康达效应, 科恩达, carbon, nano, tube, puls+, gas, fluid+, bed, CNT, CNF, fibr+, diameter, waisted, coanda, back 2w pressure.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1906337 A (STATOIL ASA), 31 January 2007 (31.01.2007), the abstract, description, page 1, paragraph 1, pages 3-4, page spread paragraph, page 9, paragraphs 2-3 from the bottom, page 11, lines 20-22 and page 13, penultimate paragraph to page 14, paragraph 1, and figures 1-2	1-10
A	CN 105271164 A (SHANDONG DAZHAN NANO MATERIALS CO., LTD.), 27 January 2016 (27.01.2016), the abstract, and figures	1-10
A	CN 103502146 A (ARKEMA FRANCE), 08 January 2014 (08.01.2014), the abstract, and figure 3	1-10
A	CN 103395774 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM-BEIJING), 20 November 2013 (20.11.2013), the abstract, and figure 1	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 05 June 2018	Date of mailing of the international search report 29 June 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer LI, Wei Telephone No. 86-(010)-53962165

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/080597

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1906337 A	31 January 2007	KR 20060123358 A	01 December 2006
		WO 2005052229 A2	09 June 2005
		US 2009291030 A1	26 November 2009
		WO 2005052229 A3	28 July 2005
		NO 20062919 A	21 August 2006
		AU 2004293656 B2	04 March 2010
		EA 012693 B1	30 December 2009
		JP 2007519592 A	19 July 2007
		US 2007154382 A1	05 July 2007
		JP 5081453 B2	28 November 2012
		GB 0327169 D0	24 December 2003
		AU 2004293656 A1	09 June 2005
		EA 200601014 A1	29 December 2006
		CA 2546639 C	29 March 2011
		EP 1697568 A2	06 September 2006
		CA 2546639 A1	09 June 2005
		BR PI0416727 A	16 January 2007
		US 7585483 B2	08 September 2009
		KR 100938969 B1	26 January 2010
		KR 100966216 B1	25 June 2010
		KR 20090096652 A	11 September 2009
CN 105271164 A	27 January 2016	EP 3170790 A1	24 May 2017
		US 2017144887 A1	25 May 2017
		EP 3170790 A4	27 September 2017
		WO 2016008454 A1	21 January 2016
CN 103502146 A	08 January 2014	EP 2688838 B1	13 December 2017
		KR 20140034159 A	19 March 2014
		US 8911701 B2	16 December 2014
		FR 2972942 B1	24 November 2017
		WO 2012131225 A1	04 October 2012
		EP 2688838 A1	29 January 2014
		ES 2657820 T3	07 March 2018
		JP 2014513661 A	05 June 2014
		FR 2972942 A1	28 September 2012
		JP 5937669 B2	22 June 2016
		CN 103502146 B	25 November 2015
		US 2012251433 A1	04 October 2012
CN 103395774 A	20 November 2013	CN 103395774 B	27 May 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/080597

A. 主题的分类 C01B 32/05(2017.01)i; D01F 9/00(2006.01)i; B01J 8/12(2006.01)i; B01J 8/18(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;D01F;B01J 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)) WPI;EPDOC;CNABS;CNTXT;USTXT;EPTXT;WOTXT; 山东大展纳米材料, 李岩, 耿磊, 吕振华, 李龙利, 鲍中村, 碳纳米管, 环形变径, 碳颗粒, 变径, 直径, 脉冲, 气流, 流化床, 圆弧, 反应器, 丙烯, 背压, 附壁, 康达效应, 科恩达, carbon, nano, tube, puls+, gas, fluid+, bed, CNT, CNF, fibr+, diameter, waisted, coanda, back 2w pressure.																	
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>A</td> <td>CN 1906337 A (斯塔托伊尔公司) 2007年 1月 31日 (2007 - 01 - 31) 说明书摘要和说明书第1页第1段, 第3-4页跨页段, 第9页倒数第2-3段, 第11页第20-22行和第13页倒数第2段至第14页第1段和附图1-2</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105271164 A (山东大展纳米材料有限公司) 2016年 1月 27日 (2016 - 01 - 27) 说明书摘要和摘要附图</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103502146 A (阿克马法国公司) 2014年 1月 8日 (2014 - 01 - 08) 说明书摘要和说明书附图3</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103395774 A (中国石油大学北京) 2013年 11月 20日 (2013 - 11 - 20) 说明书摘要和说明书附图1</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	A	CN 1906337 A (斯塔托伊尔公司) 2007年 1月 31日 (2007 - 01 - 31) 说明书摘要和说明书第1页第1段, 第3-4页跨页段, 第9页倒数第2-3段, 第11页第20-22行和第13页倒数第2段至第14页第1段和附图1-2	1-10	A	CN 105271164 A (山东大展纳米材料有限公司) 2016年 1月 27日 (2016 - 01 - 27) 说明书摘要和摘要附图	1-10	A	CN 103502146 A (阿克马法国公司) 2014年 1月 8日 (2014 - 01 - 08) 说明书摘要和说明书附图3	1-10	A	CN 103395774 A (中国石油大学北京) 2013年 11月 20日 (2013 - 11 - 20) 说明书摘要和说明书附图1	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
A	CN 1906337 A (斯塔托伊尔公司) 2007年 1月 31日 (2007 - 01 - 31) 说明书摘要和说明书第1页第1段, 第3-4页跨页段, 第9页倒数第2-3段, 第11页第20-22行和第13页倒数第2段至第14页第1段和附图1-2	1-10															
A	CN 105271164 A (山东大展纳米材料有限公司) 2016年 1月 27日 (2016 - 01 - 27) 说明书摘要和摘要附图	1-10															
A	CN 103502146 A (阿克马法国公司) 2014年 1月 8日 (2014 - 01 - 08) 说明书摘要和说明书附图3	1-10															
A	CN 103395774 A (中国石油大学北京) 2013年 11月 20日 (2013 - 11 - 20) 说明书摘要和说明书附图1	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 2018年 6月 5日		国际检索报告邮寄日期 2018年 6月 29日															
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(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 李伟 电话号码 86-(010)-53962165															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/080597

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	1906337	A	2007年 1月 31日	KR	20060123358	A	2006年 12月 1日
				WO	2005052229	A2	2005年 6月 9日
				US	2009291030	A1	2009年 11月 26日
				WO	2005052229	A3	2005年 7月 28日
				NO	20062919	A	2006年 8月 21日
				AU	2004293656	B2	2010年 3月 4日
				EA	012693	B1	2009年 12月 30日
				JP	2007519592	A	2007年 7月 19日
				US	2007154382	A1	2007年 7月 5日
				JP	5081453	B2	2012年 11月 28日
				GB	0327169	D0	2003年 12月 24日
				AU	2004293656	A1	2005年 6月 9日
				EA	200601014	A1	2006年 12月 29日
				CA	2546639	C	2011年 3月 29日
				EP	1697568	A2	2006年 9月 6日
				CA	2546639	A1	2005年 6月 9日
				BR	PI0416727	A	2007年 1月 16日
				US	7585483	B2	2009年 9月 8日
				KR	100938969	B1	2010年 1月 26日
				KR	100966216	B1	2010年 6月 25日
				KR	20090096652	A	2009年 9月 11日
CN	105271164	A	2016年 1月 27日	EP	3170790	A1	2017年 5月 24日
				US	2017144887	A1	2017年 5月 25日
				EP	3170790	A4	2017年 9月 27日
				WO	2016008454	A1	2016年 1月 21日
CN	103502146	A	2014年 1月 8日	EP	2688838	B1	2017年 12月 13日
				KR	20140034159	A	2014年 3月 19日
				US	8911701	B2	2014年 12月 16日
				FR	2972942	B1	2017年 11月 24日
				WO	2012131225	A1	2012年 10月 4日
				EP	2688838	A1	2014年 1月 29日
				ES	2657820	T3	2018年 3月 7日
				JP	2014513661	A	2014年 6月 5日
				FR	2972942	A1	2012年 9月 28日
				JP	5937669	B2	2016年 6月 22日
				CN	103502146	B	2015年 11月 25日
				US	2012251433	A1	2012年 10月 4日
CN	103395774	A	2013年 11月 20日	CN	103395774	B	2015年 5月 27日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)