

(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
2016年3月3日 (03.03.2016)



(10) 国际公布号
WO 2016/029604 A1

- (51) 国际专利分类号:
F25B 15/04 (2006.01) *F02G 5/00* (2006.01)
C01B 3/34 (2006.01) *B60H 1/32* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/094990
- (22) 国际申请日: 2014年12月25日 (25.12.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410428203.0 2014年8月27日 (27.08.2014) CN
- (71) 申请人: 上海合既得动氢机器有限公司 (SHANGHAI HYDROGEN MOBILE REFRMER INSTRUMENT CO.,LTD) [CN/CN]; 中国上海市松江区新飞路1500弄18号, Shanghai 201612 (CN)。
- (72) 发明人: 向华 (XIANG, Hua); 中国上海市松江区新飞路1500弄18号, Shanghai 201612 (CN)。
- (74) 代理人: 上海金盛协力知识产权代理有限公司 (SHANGHAI CO-EFFORT IPR AGENT CO., LTD.);

中国上海市浦东新区陆家嘴环路958号华能联合大厦35楼, Shanghai 200120 (CN)。

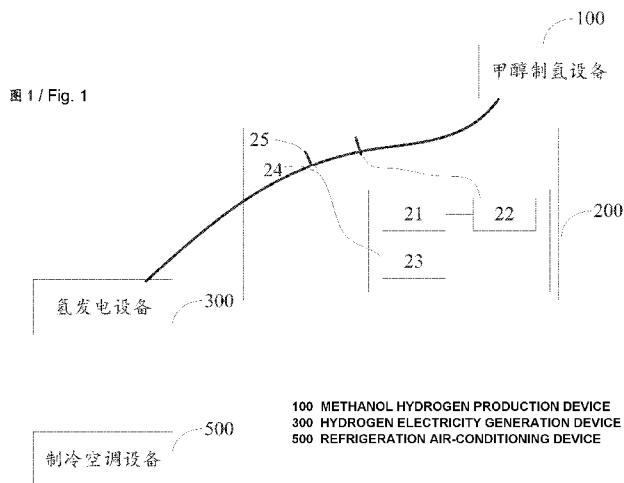
(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, 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)。

[见续页]

(54) Title: SYSTEM AND METHOD FOR INTEGRATION OF ELECTRICITY GENERATION AND REFRIGERATION

(54) 发明名称: 一种发电及制冷一体化的系统及方法



(57) Abstract: A system and method for the integration of electricity generation and refrigeration, the system comprising a methanol hydrogen production device (100), a hydrogen electricity generation device (300), and a refrigeration air-conditioning device (500). The methanol hydrogen production device (100) prepares hydrogen, and conveys the prepared hydrogen to the hydrogen electricity generation device (300). The hydrogen electricity generation device (300) utilises the hydrogen to give out electrical energy, and releases heat energy. The refrigeration air-conditioning device (500) utilises the heat energy released by the hydrogen electricity generation device and/or waste heat released by reforming hydrogen production of the methanol hydrogen production device for refrigeration. The refrigeration air-conditioning device (500) comprises a condenser (51), an evaporator (52), several throttle valves, a first adsorption generator (53) and a second adsorption generator (54), and an ammonia-containing mixture is provided within the two adsorption generators. The system and method effectively utilise the heat emitted by the hydrogen electricity generation device (300) for refrigeration, reduce the temperature of the electricity generation device, improve the system operating stability, and increase the service life of the device.

(57) 摘要:

[见续页]

根据细则 4.17 的声明:

- 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则 4.17(iii))
- 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种发电及制冷一体化的系统及方法，包括甲醇制氢设备（100）、氢发电设备（300）、制冷空调设备（500）；甲醇制氢设备（100）制备氢气，将制得的氢气输送至氢发电设备（300）；氢发电设备（300）利用氢气发出电能，并释放热能；制冷空调设备（500）利用氢发电设备释放的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢释放的余热制冷。制冷空调设备（500）包括冷凝器（51）、蒸发器（52）、若干节流阀、第一吸附发生器（53）、第二吸附发生器（54），两吸附发生器内设有含氨混合液。该系统及方法可有效利用氢发电设备（300）排放的热量制冷，能降低发电设备温度、提高系统工作稳定性、提升设备使用寿命。

说明书

一种发电及制冷一体化的系统及方法

技术领域

本发明属于发电及制冷技术领域，涉及一种发电及制冷系统，尤其涉及一种发电及制冷一体化的系统；同时，本发明还涉及一种发电及制冷一体化的方法。

背景技术

在众多的新能源中，氢能将会成为 21 世纪最理想的能源。这是因为，在燃烧相同重量的煤、汽油和氢气的情况下，氢气产生的能量最多，而且它燃烧的产物是水，没有灰渣和废气，不会污染环境；而煤和石油燃烧生成的是二氧化碳和二氧化硫，可分别产生温室效应和酸雨。煤和石油的储量是有限的，而氢主要存于水中，燃烧后唯一的产物也是水，可源源不断地产生氢气，永远不会用完。

氢是一种无色的气体。燃烧一克氢能释放出 142 千焦耳的热量，是汽油发热量的 3 倍。氢的重量特别轻，它比汽油、天然气、煤油都轻多了，因而携带、运送方便，是航天、航空等高速飞行交通工具最合适的燃料。氢在氧气里能够燃烧，氢气火焰的温度可高达 2500℃，因而人们常用氢气切割或者焊接钢铁材料。

在大自然中，氢的分布很广泛。水就是氢的大“仓库”，其中含有 11% 的氢。泥土里约有 1.5% 的氢；石油、煤炭、天然气、动植物体内等都含有氢。氢的主体是以化合物水的形式存在的，而地球表面约 70% 为水所覆盖，储水量很大，因此可以说，氢是“取之不尽、用之不竭”的能源。如果能用合适的方法从水中制取氢，那么氢也将是一种价格相当便宜的能源。

氢的用途很广，适用性强。它不仅能用作燃料，而且金属氢化物具有化学能、热能和机械能相互转换的功能。例如，储氢金属具有吸氢放热和吸热放氢的本领，可将热量储存起来，作为房间内取暖和空调使用。

氢作为气体燃料，首先被应用在汽车上。1976 年 5 月，美国研制出一种以氢作燃料的汽车；后来，日本也研制成功一种以液态氢为燃料的汽车；70 年代末期，前联邦德国的奔驰汽车公司已对氢气进行了试验，他们仅用了五千克氢，就使汽车行驶了 110 公里。

用氢作为汽车燃料，不仅干净，在低温下容易发动，而且对发动机的腐蚀作用小，可延长发动机的使用寿命。由于氢气与空气能够均匀混合，完全可省去一般汽车上所用的汽化器，从而可简化现有汽车的构造。更令人感兴趣的是，只要在汽油中加入 4% 的氢气。用它作为汽车发动机燃料，就可节油 40%，而且无需对汽油发动机作多大的改进。

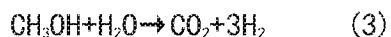
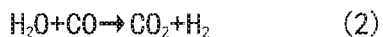
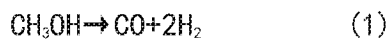
氢气在一定压力和温度下很容易变成液体，因而将它用铁罐车、公路拖车或者轮船运输都很方便。液态的氢既可用作汽车、飞机的燃料，也可用作火箭、导弹的燃料。美国飞往月球的“阿波罗”号宇宙飞船和我国发射人造卫星的长征运载火箭，都是用液态氢作燃料的。

另外，使用氢—氢燃料电池还可以把氢能直接转化成电能，使氢能的利用更为方便。目前，这种燃料电池已在宇宙飞船和潜水艇上得到使用，效果不错。当然，由于成本较高，一时还难以普遍使用。

现在世界上氢的年产量约为 3600 万吨，其中绝大部分是从石油、煤炭和天然气中制取的，这就得消耗本来就很紧缺的矿物燃料；另有 4% 的氢是用电解水的方法制取的，但消耗的电能

太多，很不划算，因此，人们正在积极探索研究制氢新方法。而用甲醇、水重整制氢可减少化工生产中的能耗和降低成本，有望替代被称为“电老虎”的“电解水制氢”的工艺，利用先进的甲醇蒸气重整——变压吸附技术制取纯氢和富含 CO_2 的混合气体，经过进一步的后处理，可同时得到氢气和二氧化碳气。

甲醇与水蒸气在一定的温度、压力条件下通过催化剂，在催化剂的作用下，发生甲醇裂解反应和一氧化碳的变换反应，生成氢和二氧化碳，这是一个多组份、多反应的气固催化反应系统。反应方程如下：



重整反应生成的 H_2 和 CO_2 ，再经过钯膜分离将 H_2 和 CO_2 分离，得到高纯氢气。变压吸附法的耗能高、设备大，且不适合小规模氢气的制备。

现有的氢气制备及发电系统中，氢气发电机会排出大量的热量，致使发电机的温度高达 276°C ，如今还没有很好的降温方法，导致发电机工作不稳定，减少使用寿命。

同时，氢气发电机还会排出一些余气，主要包括尚未充分反应的氢气、氧气、水蒸气等，如今是将这些气体排出，而其中的氢气是危险气体，存在一定的安全隐患。同时，这些气体是有一定利用价值的。

此外，现有的氢气发电系统，通常是利用已经制备好的氢气发电，即制备氢气与氢气发电是分离的。首先利用制氢设备制备氢气，将氢气放置于氢气缓冲罐中，而后通过氢气缓冲罐中的氢气发电。氢气缓冲罐的体积较为庞大，不便携带，移动性较差，从而制约了氢气制备及发电设备的便携性。

有鉴于此，如今迫切需要设计一种新的氢气发电系统，以便克服现有氢气发电系统的上述缺陷。

发明内容

本发明所要解决的技术问题是：提供一种发电及制冷一体化的系统，可利用氢发电设备排放的热量制冷，既降低了发电设备的温度，又有效利用了该热量。

此外，本发明还涉及一种发电及制冷一体化的方法，可利用氢发电设备排放的热量制冷，既降低了发电设备的温度，又有效利用了该热量。

为解决上述技术问题，本发明采用如下技术方案：

一种发电及制冷一体化的系统，所述系统包括：甲醇制氢设备、氢发电设备、制冷空调设备或/和移动冰箱设备、气压调节子系统、收集利用子系统；

所述甲醇制氢设备制备氢气，将制得的氢气输送至氢发电设备；氢发电设备利用氢气发出电能，并释放热能；制冷空调设备、移动冰箱设备利用氢发电设备释放的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢释放的余热制冷；

所述甲醇制氢设备利用甲醇及水制备氢气，所述甲醇制氢设备包括固态氢气储存容器、液体储存容器、原料输送装置、制氢装置、膜分离装置；

所述制氢装置包括换热器、气化室、重整室；膜分离装置设置于分离室内，分离室设置

于重整室的里面；

所述固态氢气储存容器、液体储存容器分别与制氢装置连接；液体储存容器中储存有液态的甲醇和水；

所述固态氢气储存容器中储存固态氢气，当制氢系统启动时，通过气化模块将固态氢气转换为气态氢气，气态氢气通过燃烧放热，为制氢装置提供启动热能，作为制氢装置的启动能源；

所述液体储存容器中的甲醇和水通过原料输送装置输送至换热器换热，换热后进入气化室气化；

气化后的甲醇蒸气及水蒸气进入重整室，重整室内设有催化剂，重整室下部及中部温度为 $300^{\circ}\text{C}\sim 420^{\circ}\text{C}$ ；

所述重整室上部的温度为 $400^{\circ}\text{C}\sim 570^{\circ}\text{C}$ ；重整室与分离室通过连接管路连接，连接管路的全部或部分设置于重整室的上部，能通过重整室上部的高温继续加热从重整室输出的气体；所述连接管路作为重整室与分离室之间的缓冲，使得从重整室输出的气体的温度与分离室的温度相同或接近；

所述分离室内的温度设定为 $350^{\circ}\text{C}\sim 570^{\circ}\text{C}$ ；分离室内设有膜分离器，从膜分离器的产气端得到氢气；

所述原料输送装置提供动力，将液体储存容器中的原料输送至制氢装置；所述原料输送装置向原料提供 $0.15\sim 5\text{MPa}$ 的压强，使得制氢装置制得的氢气具有足够的压强；

所述制氢装置启动制氢后，制氢装置制得的部分氢气或/和余气通过燃烧维持制氢装置运行；

所述制氢装置制得的氢气输送至膜分离装置进行分离，用于分离氢气的膜分离装置的内外压强之差大于等于 0.7M Pa ；

所述膜分离装置为在多孔陶瓷表面真空镀钯银合金的膜分离装置，镀膜层为钯银合金，钯银合金的质量百分比钯占 $75\%\sim 78\%$ ，银占 $22\%\sim 25\%$ ；

所述甲醇制氢设备将制得的氢气通过传输管路实时传输至氢发电设备；所述传输管路设有气压调节子系统，用于调整传输管路中的气压；所述氢发电设备利用甲醇制氢设备制得的氢气发电；

所述气压调节子系统包括微处理器、气体压力传感器、阀门控制器、出气阀、出气管路；所述气体压力传感器设置于传输管路中，用以感应传输管路中的气压数据，并将感应的气压数据发送至微处理器；所述微处理器将从气体压力传感器接收的该气压数据与设定阈值区间进行比对；当接收到的压力数据高于设定阈值区间的最大值，微处理器控制阀门控制器打开出气阀设定时间，使得传输管路中气压处于设定范围，同时出气管路的一端连接出气阀，另一端连接所述甲醇制氢设备，通过燃烧为甲醇制氢设备的需加热设备进行加热；当接收到的压力数据低于设定阈值区间的最小值，微处理器控制所述甲醇制氢设备加快原料的输送速度；

所述收集利用子系统连接氢发电设备的排气通道出口，从排出的气体中分别收集氢气、氧气、水，利用收集到的氢气、氧气供甲醇制氢设备或/和氢发电设备使用，收集到的水作为甲醇制氢设备的原料，从而循环使用；

所述收集利用子系统包括氢氧分离器、氢水分离器、氢气止回阀、氧水分离器、氧气止

回阀，将氢气与氧气分离，而后分别将氢气与水分离、氧气与水分离；

所述制冷空调设备、移动冰箱设备均包括冷凝器、蒸发器、若干节流阀、第一吸附发生器、第二吸附发生器；所述第一吸附发生器、第二吸附发生器内设有含氮混合液，含氮混合液为氮-氮络合剂-水混合液或为氮-磷酸氮-水混合液；

所述氢发电设备的散热机构分别连接第一吸附发生器、第二吸附发生器；所述第一吸附发生器与第二吸附发生器分别通过第一节流阀、第二节流阀连接冷凝器；所述第一吸附发生器与第二吸附发生器分别通过第三节流阀、第四节流阀连接蒸发器；冷凝器通过第五节流阀与蒸发器连接；所述第一节流阀、第二节流阀、第三节流阀、第四节流阀、第五节流阀通过节流阀控制器控制其通断；

第一工作周期中，第一吸附发生器受到来自氢发电设备的散热机构的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢后的余热，脱附为气态氮，经过冷凝器冷凝为液态氮，释放热，热由冷却介质带出；液态氮通过第五节流阀进入蒸发器蒸发为气态氮，同时吸收热量制冷；气态氮进入第二吸附发生器，在冷却条件下与其中的含氮混合液发生络合反应，生成氮络合物；

第二工作周期中，第二吸附发生器受到来自氢发电设备的散热机构的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢后的余热，脱附为气态氮，经过冷凝器冷凝为液态氮，释放热，热由冷却介质带出；液态氮通过第五节流阀进入蒸发器蒸发为气态氮，同时吸收热量制冷；气态氮进入第一吸附发生器，在冷却条件下与其中的含氮混合液发生络合反应，生成氮络合物；如此循环。

一种发电及制冷一体化的系统，所述系统包括：甲醇制氢设备、氢发电设备、制冷空调设备或/和移动冰箱设备；

所述甲醇制氢设备制备氢气，将制得的氢气输送至氢发电设备；氢发电设备利用氢气发出电能，并释放热能；制冷空调设备或/和移动冰箱设备利用氢发电设备释放的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢释放的余热制冷。

作为本发明的一种优选方案，所述制冷空调设备包括冷凝器、蒸发器、若干节流阀、第一吸附发生器、第二吸附发生器；所述第一吸附发生器、第二吸附发生器内设有含氮混合液；

所述氢发电设备的散热机构分别连接第一吸附发生器、第二吸附发生器；所述第一吸附发生器与第二吸附发生器分别通过第一节流阀、第二节流阀连接冷凝器；所述第一吸附发生器与第二吸附发生器分别通过第三节流阀、第四节流阀连接蒸发器；冷凝器通过第五节流阀与蒸发器连接；所述第一节流阀、第二节流阀、第三节流阀、第四节流阀、第五节流阀通过节流阀控制器控制其通断；

第一工作周期中，第一吸附发生器受到来自氢发电设备的散热机构的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢后的余热，脱附为气态氮，经过冷凝器冷凝为液态氮，释放热，热由冷却介质带出；液态氮通过第五节流阀进入蒸发器蒸发为气态氮，同时吸收热量制冷；气态氮进入第二吸附发生器，在冷却条件下与其中的含氮混合液发生络合反应，生成氮络合物；

第二工作周期中，第二吸附发生器受到来自氢发电设备的散热机构的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢后的余热，脱附为气态氮，经过冷凝器冷凝为液态氮，释放热，热由冷却介质带出；液态氮通过第五节流阀进入蒸发器蒸发为气态氮，同时吸收热量制冷；气态氮进入第一吸附发生器，在冷却条件下与其中的含氮混合液发生络合反应，生成氮络合物；如此循环。

作为本发明的一种优选方案，所述含氮混合液为氮-氮络合剂-水混合液或为氮-磷酸氮

-水混合液。

作为本发明的一种优选方案，所述甲醇制氢设备利用甲醇及水制备氢气，所述甲醇制氢设备包括液体储存容器、原料输送装置、制氢装置、膜分离装置；

所述制氢装置包括换热器、气化室、重整室；膜分离装置设置于分离室内，分离室设置于重整室的里面；所述液体储存容器分别与制氢装置连接；液体储存容器中储存有液态的甲醇和水；

所述液体储存容器中的甲醇和水通过原料输送装置输送至换热器换热，换热后进入气化室气化；

气化后的甲醇蒸气及水蒸气进入重整室，重整室内设有催化剂，重整室下部及中部温度为 $300^{\circ}\text{C}\sim 420^{\circ}\text{C}$ ；

所述重整室上部的温度为 $400^{\circ}\text{C}\sim 570^{\circ}\text{C}$ ；重整室与分离室通过连接管路连接，连接管路的全部或部分设置于重整室的上部，能通过重整室上部的高温继续加热从重整室输出的气体；所述连接管路作为重整室与分离室之间的缓冲，使得从重整室输出的气体的温度与分离室的温度相同或接近；

所述分离室内的温度设定为 $350^{\circ}\text{C}\sim 570^{\circ}\text{C}$ ；分离室内设有膜分离器，从膜分离器的产气端得到氢气；

所述原料输送装置提供动力，将液体储存容器中的原料输送至制氢装置；所述原料输送装置向原料提供 $0.15\sim 5\text{MPa}$ 的压强，使得制氢装置制得的氢气具有足够的压强；

所述制氢装置启动制氢后，制氢装置制得的部分氢气或/和余气通过燃烧维持制氢装置运行；

所述制氢装置制得的氢气输送至膜分离装置进行分离，用于分离氢气的膜分离装置的内外压强之差大于等于 0.7M Pa ；

所述膜分离装置为在多孔陶瓷表面真空镀钯银合金的膜分离装置，镀膜层为钯银合金，钯银合金的质量百分比钯占 $75\%\sim 78\%$ ，银占 $22\%\sim 25\%$ ；

作为本发明的一种优选方案，所述甲醇制氢设备还包括固态氢气储存容器，固态氢气储存容器与制氢装置连接；

所述固态氢气储存容器中储存固态氢气，当制氢系统启动时，通过气化模块将固态氢气转换为气态氢气，气态氢气通过燃烧放热，为制氢装置提供启动热能，作为制氢装置的启动能源。

作为本发明的一种优选方案，所述甲醇制氢设备将制得的氢气通过传输管路实时传输至氢发电设备；所述传输管路设有气压调节子系统，用于调整传输管路中的气压；所述氢发电设备利用甲醇制氢设备制得的氢气发电；

所述气压调节子系统包括微处理器、气体压力传感器、阀门控制器、出气阀、出气管路；所述气体压力传感器设置于传输管路中，用以感应传输管路中的气压数据，并将感应的气压数据发送至微处理器；所述微处理器将从气体压力传感器接收的该气压数据与设定阈值区间进行比对；当接收到的压力数据高于设定阈值区间的最大值，微处理器控制阀门控制器打开出气阀设定时间，使得传输管路中气压处于设定范围，同时出气管路的一端连接出气阀，另一端连接所述甲醇制氢设备，通过燃烧为甲醇制氢设备的需加热设备进行加热；当接收到的

压力数据低于设定阈值区间的最小值，微处理器控制所述甲醇制氢设备加快原料的输送速度。

作为本发明的一种优选方案，所述收集利用子系统连接氢发电设备的排气通道出口，从排出的气体中分别收集氢气、氧气、水，利用收集到的氢气、氧气供甲醇制氢设备或/和氢发电设备使用，收集到的水作为甲醇制氢设备的原料，从而循环使用；

所述收集利用子系统包括氢氧分离器、氢水分离器、氢气止回阀、氧水分离器、氧气止回阀，将氢气与氧气分离，而后分别将氢气与水分离、氧气与水分离。

一种利用上述发电及制冷一体化的系统的发电及制冷方法，所述方法包括如下步骤：

氢气制备步骤：所述甲醇制氢设备制备氢气，将制得的氢气输送至氢发电设备；

发电步骤：氢发电设备利用氢气发出电能，并释放热能；

制冷步骤：制冷空调设备或/和移动冰箱设备利用氢发电设备释放的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢释放的余热制冷。

作为本发明的一种优选方案，所述制冷空调设备包括冷凝器、蒸发器、若干节流阀、第一吸附发生器、第二吸附发生器；所述第一吸附发生器、第二吸附发生器内设有含氮混合液；

所述氢发电设备的散热机构分别连接第一吸附发生器、第二吸附发生器；所述第一吸附发生器与第二吸附发生器分别通过第一节流阀、第二节流阀连接冷凝器；所述第一吸附发生器与第二吸附发生器分别通过第三节流阀、第四节流阀连接蒸发器；冷凝器通过第五节流阀与蒸发器连接；所述第一节流阀、第二节流阀、第三节流阀、第四节流阀、第五节流阀通过节流阀控制器控制其通断；

所述制冷步骤包括：

第一工作周期中，第一吸附发生器受到来自氢发电设备的散热机构的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢后的余热，脱附为气态氮，经过冷凝器冷凝为液态氮，释放热，热由冷却介质带出；液态氮通过第五节流阀进入蒸发器蒸发为气态氮，同时吸收热量制冷；气态氮进入第二吸附发生器，在冷却条件下与其中的含氮混合液发生络合反应，生成氮络合物；

第二工作周期中，第二吸附发生器受到来自氢发电设备的散热机构的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢后的余热，脱附为气态氮，经过冷凝器冷凝为液态氮，释放热，热由冷却介质带出；液态氮通过第五节流阀进入蒸发器蒸发为气态氮，同时吸收热量制冷；气态氮进入第一吸附发生器，在冷却条件下与其中的含氮混合液发生络合反应，生成氮络合物；如此循环。

本发明的有益效果在于：本发明提出的发电及制冷一体化的系统及方法，可利用氢发电设备排放的热量制冷，既降低了发电设备的温度，又有效利用了该热量制冷；从而可以提高系统工作稳定性，提升设备的使用寿命。

附图说明

图1为本发明发电及制冷一体化的系统的组成示意图。

图2为本发明发电及制冷一体化的系统的另一组成示意图。

图3为系统中制冷空调设备的组成示意图。

图4为系统中甲醇制氢设备的组成示意图。

图5为实施例三中甲醇制氢设备的组成示意图。

图6为实施例三中第一启动装置的结构示意图。

具体实施方式

下面结合附图详细说明本发明的优选实施例。

实施例一

请参阅图 1、图 2，本发明揭示了一种发电及制冷一体化的系统（如可以用于汽车领域，当然也可以用于其他领域），所述系统包括：甲醇制氢设备 100、氢发电设备 300、制冷空调设备 500（或/和移动冰箱设备）、气压调节子系统 200、收集利用子系统 400。

所述甲醇制氢设备制备氢气，将制得的氢气输送至氢发电设备；氢发电设备利用氢气发出电能，并释放热能；制冷空调设备 500、移动冰箱设备利用氢发电设备释放的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢释放的余热制冷。

【甲醇制氢设备】

请结合图 4，本实施例中，所述甲醇制氢设备利用甲醇水制备氢气，所述甲醇制氢设备包括固态氢气储存容器 80、液体储存容器 10、原料输送装置 50、制氢装置 20、膜分离装置 30。

所述固态氢气储存容器 80、液体储存容器 10 分别与制氢装置 20 连接；液体储存容器 10 中储存有液态的甲醇和水，所述固态氢气储存容器 80 中储存固态氢气。

当制氢系统启动时，通过气化模块将固态氢气储存容器 80 中的固态氢气转换为气态氢气，气态氢气通过燃烧放热，为制氢装置 20 提供启动热能，作为制氢装置 20 的启动能源。当然，固态氢气储存容器 80 不是本发明的必要设备，可以通过其他能源启动制氢装置 20。

所述原料输送装置 50 提供动力，将液体储存容器 10 中的原料输送至制氢装置 20；所述原料输送装置 50 向原料提供 0.15~5M Pa 的压强（如提供 0.2 M Pa 或 1.1M Pa 或 1.2M Pa 或 1.5M Pa 或 5M Pa 的压强），使得制氢装置 20 制得的氢气具有足够的压强。所述制氢装置 20 启动制氢后，制氢装置 20 制得的部分氢气或/和余气通过燃烧维持制氢装置 20 运行（当然，制氢装置 20 的运行还可以通过其他能源）。

所述制氢装置 20 制得的氢气输送至膜分离装置 30 进行分离，用于分离氢气的膜分离装置 30 的内外压强之差大于等于 0.7M Pa（如膜分离装置 30 的内外压强为 0.7M Pa 或 1.1M Pa 或 1.2M Pa 或 1.5M Pa 或 5M Pa）。

本实施例中，所述膜分离装置 30 为在多孔陶瓷表面真空镀钯银合金的膜分离装置，镀膜层为钯银合金，钯银合金的质量百分比钯占 75%~78%，银占 22%~25%。所述膜分离装置 30 的制备工艺包括如下步骤：

步骤 1、将多孔陶瓷设置于磁控溅射装置的真空室内；

步骤 2、利用磁控溅射装置的磁场产生机构产生磁场，使得金属靶产生偏差电流，金属靶作为负极，从而使多孔陶瓷表面带有磁层体；所述金属靶的材料为溅射贵重金属，所述贵重金属为钯银合金，质量百分比钯占 75%~78%，银占 22%~25%；

步骤 3、在金属靶产生偏差电流的同时，对磁控溅射装置的真空室进行加热，温度控制在 350℃~800℃；

步骤 4、抽出真空室内的气体，当真空室内的真空度小于 10^{-2} Pa 时，向真空室内充入设定浓度的氩气；

步骤 5、向金属靶通入电流，进行溅射镀膜；金属靶产生的离子在电场的作用下加速飞向

多孔陶瓷表面的过程中与氩原子发生碰撞，电离出大量的氩离子和电子，电子飞向多孔陶瓷表面；氩离子在电场的作用下加速轰击金属靶，溅射出大量的金属靶靶材原子或分子，呈中性的靶原子或分子沉积在多孔陶瓷表面上，形成 $1\sim 15\mu\text{m}$ 的贵金属薄膜；

其中，在溅射镀膜的过程中还包括氦气浓度检测步骤；实时或者以设定时间间隔检测真空室内的氦气浓度，当氦气浓度低于设定阈值时自动打开氦气充气阀门，向真空室内充入氦气，直至真空室内的氦气浓度符合设定阈值范围；

在溅射镀膜的过程中还包括气压检测步骤；实时或者以设定时间间隔检测真空室内的气压，当真空室内的气压不在设定阈值区间，调整真空室内的气压至设定阈值区间；

步骤6、向真空室内通入大气，取出工件。

优选地，所述制氢设备包括换热器、气化室、重整室；膜分离装置设置于分离室内，分离室设置于重整室的上部。

所述液体储存容器中的甲醇和水通过原料输送装置输送至换热器换热，换热后进入气化室气化；气化后的甲醇蒸气及水蒸气进入重整室，重整室内设有催化剂，重整室下部及中部温度为 $350^{\circ}\text{C}\sim 409^{\circ}\text{C}$ ；所述重整室上部的温度为 $400^{\circ}\text{C}\sim 570^{\circ}\text{C}$ ；重整室与分离室通过连接管路连接，连接管路的全部或部分设置于重整室的上部，能通过重整室上部的高温继续加热从重整室输出的气体；所述连接管路作为重整室与分离室之间的缓冲，使得从重整室输出的气体的温度与分离室的温度相同或接近；所述分离室内的温度设定为 $400^{\circ}\text{C}\sim 570^{\circ}\text{C}$ ；分离室内设有膜分离器，从膜分离器的产气端得到氢气。

以上介绍了甲醇水制氢设备的组成，本发明还揭示一种利用上述甲醇水制氢设备的制氢方法，所述制氢方法包括：

【步骤0】所述固态氢气储存容器中储存固态氢气，当制氢系统启动时，通过气化模块将固态氢气转换为气态氢气，气态氢气通过燃烧放热，为制氢设备提供启动热能，作为制氢设备的启动能源；

【步骤1】所述原料输送装置提供动力，将液体储存容器中的原料输送至制氢设备；所述原料输送装置向原料提供 $0.15\sim 5\text{M Pa}$ 的压强，使得制氢设备制得的氢气具有足够的压强；

【步骤2】制氢设备制备氢气；具体包括：

所述液体储存容器中的甲醇和水通过原料输送装置输送至换热器换热，换热后进入气化室气化；

气化后的甲醇蒸气及水蒸气进入重整室，重整室内设有催化剂，重整室下部及中部温度为 $300^{\circ}\text{C}\sim 420^{\circ}\text{C}$ ；

所述重整室上部的温度为 $400^{\circ}\text{C}\sim 570^{\circ}\text{C}$ ；重整室与分离室通过连接管路连接，连接管路的全部或部分设置于重整室的上部，能通过重整室上部的高温继续加热从重整室输出的气体；所述连接管路作为重整室与分离室之间的缓冲，使得从重整室输出的气体的温度与分离室的温度相同或接近；

所述分离室内的温度设定为 $350^{\circ}\text{C}\sim 570^{\circ}\text{C}$ ；分离室内设有膜分离器，从膜分离器的产气端得到氢气。

【步骤3】所述制氢设备制得的氢气输送至膜分离装置进行分离，用于分离氢气的膜分离装置的内外压强之差大于等于 0.7M Pa ；

本实施例中，甲醇制氢设备将分离室设置于重整室的上部，重整室上部相比中部及下部的温度较高，通过连接管路连接重整室与分离室，连接管路在输送的过程中能利用重整室上部的高温加热输送的气体，起到预热作用，同时加热方式非常便捷。在重整室与分离室之间的管路作为预热控温机构，可以对从重整室输出的气体进行加热，使得从重整室输出的气体的温度与分离室的温度相同或接近；从而可以分别保证重整室内催化剂的低温要求，以及分离室的高温要求，进而提高氢气制备效率。

【制冷空调设备】

制冷空调设备 500 或/和移动冰箱设备利用氢发电设备释放的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢释放的余热制冷。其中，甲醇制氢设备重整制氢释放的余热尤其重要，占总能耗的约 30%（重整释放余气温度通常在 230℃ 以上），若不能有效利用，势必带来大量浪费。

所述制冷空调设备 500 包括冷凝器 51、蒸发器 52、第一吸附发生器 53、第二吸附发生器 54、可逆泵体 55，以及若干节流阀 561、562、563、564；所述第一吸附发生器 53、第二吸附发生器 54 内设有含氮混合液，含氮混合液为氨-氮络合剂-水混合液或为氨-磷酸氢氨-水混合液。

所述氢发电设备 300 的散热机构分别连接第一吸附发生器 53、第二吸附发生器 54；所述第一吸附发生器 53 与第二吸附发生器 54 分别通过第一节流阀 561、第二节流阀 562 连接冷凝器 51；所述第一吸附发生器 53 与第二吸附发生器 54 分别通过第三节流阀 563、第四节流阀 564 连接蒸发器 52；冷凝器 51 通过第五节流阀 565 与蒸发器 52 连接；第一吸附发生器 53 与第二吸附发生器 54 通过两个管路连接，形成回路；在其中一个管路中设置可逆泵体 55。所述第一节流阀 561、第二节流阀 562、第三节流阀 563、第四节流阀 564、第五节流阀 565 通过节流阀控制器控制其通断。

第一工作周期中，第一吸附发生器 53 受到来自氢发电设备 300 的散热机构的热能，脱附为气态氮，经过冷凝器 51 冷凝为液态氮，释放热，热由冷却介质带出；液态氮通过第五节流阀 565 进入蒸发器 52 蒸发为气态氮，同时吸收热量制冷；气态氮进入第二吸附发生器 54，在冷却条件下与其中的含氮混合液发生络合反应，生成氮络合物。

第二工作周期中，第二吸附发生器 54 受到来自氢发电设备 300 的散热机构的热能，脱附为气态氮，经过冷凝器 51 冷凝为液态氮，释放热，热由冷却介质带出；液态氮通过第五节流阀 565 进入蒸发器 52 蒸发为气态氮，同时吸收热量制冷；气态氮进入第一吸附发生器 53，在冷却条件下与其中的含氮混合液发生络合反应，生成氮络合物；如此循环。

当然，所述系统还可以包括车载冰箱设备，利用氢发电设备释放的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢释放的余热制冷。

【气压调节子系统】

如图 1 所示，所述气压调节子系统 200 包括微处理器 21、气体压力传感器 22、阀门控制器 23、出气阀 24、出气管路 25。所述气体压力传感器 22 设置于传输管路中，用以感应传输管路中的气压数据，并将感应的气压数据发送至微处理器 21；所述微处理器 21 将从气体压力传感器 22 接收的该气压数据与设定阈值区间进行比对，并以此控制出气阀 24 的开关。当接收到的压力数据高于设定阈值区间的最大值，微处理器 21 控制阀门控制器 23 打开出气阀设定时间，使得传输管路中气压处于设定范围。优选地，出气管路 25 的一端连接出气阀 24，另

一端连接所述甲醇制氢设备 100，通过燃烧为甲醇制氢设备 100 的需加热设备（如重整室）进行加热；当接收到的压力数据低于设定阈值区间的最小值，微处理器 21 控制所述甲醇制氢设备 100 加快原料的输送速度，从而提高制氢速度。

【收集利用子系统】

如图 2 所示，所述收集利用子系统 400 包括氨水分离器 401、氢气止回阀 402，氢发电设备 300 的排气通道出口连接氨水分离器 401 的入口，氨水分离器 401 出口处连接的管路内设有氢气止回阀 402，防止氢气倒灌；所述氨水分离器 401 用于分离氢气与水。此外，所述收集利用子系统还包括氨氧分离器，用于分离氢气及氧气；氨氧分离器设置于所述氢发电设备排气通道出口与氨水分离器之间。

本实施例中，所述收集利用子系统 400 还包括氧水分离器 411、氧气止回阀 412，用于收集氧气。所述收集利用子系统 400 收集的氢气与氧气供甲醇制氢设备 100 使用，也可以供氢发电设备 300 使用。此外，收集到的氧气可以存放于设定容器中，供人们吸氧；收集到的水可以供人们饮用。

由于所述收集利用子系统包括气水分离器（如上述氨水分离器、氧水分离器），因此可以收集到水（比原料中的水分还要多若干倍，因为甲醇中也含有氢原子，制得氢气后与氧气反应得到水），将水输送至甲醇制氢设备 100，原料水可以循环利用，无需另外添加。

因此，本发明系统可以从氢发电设备的余气中收集氢气、氧气、水等有用物质，可以提高系统的发电效率，同时节省原料（水）。

以上介绍了本发明发电及制冷一体化系统的组成，本发明在揭示上述系统的同时，还揭示一种利用上述发电及制冷一体化的系统的发电及制冷方法，所述方法包括如下步骤：

【步骤 S1】氢气制备步骤：所述甲醇制氢设备制备氢气，将制得的氢气输送至氢发电设备。

【步骤 S2】发电步骤：氢发电设备利用氢气发出电能，并释放热能。

【步骤 S3】制冷步骤：制冷空调设备或/和移动冰箱设备利用氢发电设备释放的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢释放的余热制冷。制冷步骤具体包括：

第一工作周期中，第一吸附发生器受到来自氢发电设备的散热机构的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢后的余热，脱附为气态氨，经过冷凝器冷凝为液态氨，释放热，热由冷却介质带出；液态氨通过第五节流阀进入蒸发器蒸发为气态氨，同时吸收热量制冷；气态氨进入第二吸附发生器，在冷却条件下与其中的含氮混合液发生络合反应，生成氮络合物。

第二工作周期中，第二吸附发生器受到来自氢发电设备的散热机构的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢后的余热，脱附为气态氨，经过冷凝器冷凝为液态氨，释放热，热由冷却介质带出；液态氨通过第五节流阀进入蒸发器蒸发为气态氨，同时吸收热量制冷；气态氨进入第一吸附发生器，在冷却条件下与其中的含氮混合液发生络合反应，生成氮络合物；如此循环。

实施例二

本实施例中，发电及制冷一体化的系统包括：甲醇制氢设备、氢发电设备、制冷空调设备。所述甲醇制氢设备制备氢气，将制得的氢气输送至氢发电设备；氢发电设备利用氢气发

出电能，并释放热能；制冷空调设备或/和移动冰箱设备利用氢发电设备释放的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢释放的余热制冷。

所述制冷空调设备包括冷凝器、蒸发器、若干节流阀、第一吸附发生器、第二吸附发生器；所述第一吸附发生器、第二吸附发生器内设有含氮混合液；所述含氮混合液可以为氨-氨络合剂-水混合液或为氨-磷酸氢氨-水混合液。

所述氢发电设备的散热机构分别连接第一吸附发生器、第二吸附发生器；所述第一吸附发生器与第二吸附发生器分别通过第一节流阀、第二节流阀连接冷凝器；所述第一吸附发生器与第二吸附发生器分别通过第三节流阀、第四节流阀连接蒸发器；冷凝器通过第五节流阀与蒸发器连接；所述第一节流阀、第二节流阀、第三节流阀、第四节流阀、第五节流阀通过节流阀控制器控制其通断。

第一工作周期中，第一吸附发生器受到来自氢发电设备的散热机构的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢后的余热，脱附为气态氮，经过冷凝器冷凝为液态氮，释放热，热由冷却介质带出；液态氮通过第五节流阀进入蒸发器蒸发为气态氮，同时吸收热量制冷；气态氮进入第二吸附发生器，在冷却条件下与其中的含氮混合液发生络合反应，生成氮络合物；

第二工作周期中，第二吸附发生器受到来自氢发电设备的散热机构的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢后的余热，脱附为气态氮，经过冷凝器冷凝为液态氮，释放热，热由冷却介质带出；液态氮通过第五节流阀进入蒸发器蒸发为气态氮，同时吸收热量制冷；气态氮进入第一吸附发生器，在冷却条件下与其中的含氮混合液发生络合反应，生成氮络合物；如此循环。

实施例三

本实施例与实施例一的区别在于，本实施例中，甲醇制氢设备不设置固态氢气储存容器80，请参阅图5，甲醇制氢设备包括：液体储存容器10、原料输送装置50、快速启动装置、制氢装置20、膜分离装置30。所述快速启动装置为制氢设备提供启动能源；所述快速启动装置包括第一启动装置40、第二启动装置60。

如图6所示，所述第一启动装置40包括壳体41、第一加热机构42、第一气化管路43，第一气化管路43的内径为1~2mm，第一气化管路43紧密地缠绕于第一加热机构42上；第一加热机构42可以为电加热棒，利用交流电或蓄电池、干电池即可。

所述第一气化管路43的一端连接液体储存容器10，甲醇被送入第一气化管路43中；第一气化管路43的另一端输出被气化的甲醇，而后通过点火机构点火燃烧；或者，第一气化管路43的另一端输出被气化的甲醇，且输出的甲醇温度达到自燃点，甲醇从第一气化管路43输出后直接自燃。

所述第二启动装置60包括第二气化管路，第二气化管路的主体设置于所述重整室内，第二气化管路为重整室加热（还可以为制氢系统其他单元加热）。第一气化管路43或/和第二气化管路输出的甲醇为重整室加热的同时加热第二气化管路，将第二气化管路中的甲醇气化。

首先，需要第一气化管路43输出的甲醇加热第二气化管路，待第二气化管路可以持续产生气化的甲醇后设定时间，可以选择关闭第一启动装置40，而由第二气化管路输出的甲醇为第二气化管路加热；这样可以进一步减少对外部能源的依赖。

请参阅图6，为了提高制氢设备的加热速度，在所述制氢装置20的重整室内壁设有加热

管路 21，加热管路 21 内放有催化剂（如可以将加热温度控制在 $380^{\circ}\text{C}\sim 480^{\circ}\text{C}$ ）；所述快速启动装置 40 通过加热所述加热管路 21 为重整室加热，可以提高加热效率。

所述制氢系统启动后，制氢系统通过制氢设备制得的氢气提供运行所需的能源；此时，可以关闭快速启动装置。

以上介绍了本发明甲醇水制氢系统的组成，本发明在揭示上述制氢系统的同时，还揭示一种上述甲醇水制氢系统的制氢方法，所述方法包括如下步骤：

【步骤 S1】快速启动步骤：所述制氢系统利用快速启动装置提供启动能源启动。具体包括：

第一启动装置的第一加热机构通电设定时间，待第一加热机构达到设定温度后向第一气化管路通入甲醇；由于第一气化管路紧密地缠绕于第一加热机构上，甲醇温度逐步升高；第一气化管路输出被气化的甲醇，而后通过点火机构点火燃烧；或者，第一气化管路输出被气化的甲醇，且输出的甲醇温度达到自燃点，甲醇从第一气化管路输出后直接自燃；

气化的甲醇通过燃烧放热，为制氢设备提供启动能源；同时，第一气化管路输出的甲醇燃烧还为第二启动装置的第二气化管路加热，将第二气化管路中的甲醇气化；

待第二气化管路中输出气化的甲醇后，关闭第一启动装置，由第二启动装置的第二气化管路输出的甲醇为重整室加热，同时加热第二气化管路，将第二气化管路中的甲醇气化；所述重整室内壁设有加热管路，加热管路内放有催化剂；所述快速启动装置通过加热所述加热管路为重整室加热。

【步骤 S2】系统启动后，制氢系统通过制氢设备制得的氢气提供运行所需的能源；待制氢系统运行制得足够的氢气，关闭快速启动装置；由制氢设备制得的部分氢气或/和余气通过燃烧维持制氢设备运行。

综上所述，本发明提出的发电及制冷一体化的系统及方法，可利用氢发电设备排放的热量制冷，既降低了发电设备的温度，又有效利用了该热量制冷；从而可以提高系统工作稳定性，提升设备的使用寿命。

这里本发明的描述和应用是说明性的，并非想将本发明的范围限制在上述实施例中。这里所披露的实施例的变形和改变是可能的，对于那些本领域的普通技术人员来说实施例的替换和等效的各种部件是公知的。本领域技术人员应该清楚的是，在不脱离本发明的精神或本质特征的情况下，本发明可以以其它形式、结构、布置、比例，以及用其它组件、材料和部件来实现。在不脱离本发明范围和精神的情况下，可以对这里所披露的实施例进行其它变形和改变。

权 利 要 求 书

- 1、一种发电及制冷一体化的系统，其特征在于，所述系统包括：甲醇制氢设备、氢发电设备、制冷空调设备、移动冰箱设备、气压调节子系统、收集利用子系统；

所述甲醇制氢设备制备氢气，将制得的氢气输送至氢发电设备；氢发电设备利用氢气发出电能，并释放热能；制冷空调设备、移动冰箱设备利用氢发电设备释放的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢释放的余热制冷；

所述甲醇制氢设备利用甲醇及水制备氢气，所述甲醇制氢设备包括固态氢气储存容器、液体储存容器、原料输送装置、制氢装置、膜分离装置；

所述制氢装置包括换热器、气化室、重整室；膜分离装置设置于分离室内，分离室设置于重整室的里面；

所述固态氢气储存容器、液体储存容器分别与制氢装置连接；液体储存容器中储存有液态的甲醇和水；

所述固态氢气储存容器中储存固态氢气，当制氢系统启动时，通过气化模块将固态氢气转换为气态氢气，气态氢气通过燃烧放热，为制氢装置提供启动热能，作为制氢装置的启动能源；或者，所述甲醇制氢设备利用快速启动装置提供启动能源启动；快速启动装置包括加热机构、气化管理路，气化管理路的内径为1~2mm，气化管理路紧密地缠绕于加热机构上；所述气化管理路的一端连接液体储存容器，将甲醇送入气化管理路中；气化管理路的另一端输出被气化的甲醇，而后通过点火机构点火燃烧；或者，气化管理路的另一端输出被气化的甲醇，且输出的甲醇温度达到自燃点，甲醇从气化管理路输出后直接自燃；所述快速启动装置为制氢装置提供启动能源；所述重整室内壁设有加热管路，加热管路内放有催化剂；所述快速启动装置通过加热所述加热管路为重整室加热；

所述液体储存容器中的甲醇和水通过原料输送装置输送至换热器换热，换热后进入气化室气化；

气化后的甲醇蒸气及水蒸气进入重整室，重整室内设有催化剂，重整室下部及中部温度为300℃~420℃；

所述重整室上部的温度为400℃~570℃；重整室与分离室通过连接管路连接，连接管路的全部或部分设置于重整室的上部，能通过重整室上部的高温继续加热从重整室输出的气体；所述连接管路作为重整室与分离室之间的缓冲，使得从重整室输出的气体的温度与分离室的温度相同或接近；

所述分离室内的温度设定为350℃~570℃；分离室内设有膜分离器，从膜分离器的产气端得到氢气；

所述原料输送装置提供动力，将液体储存容器中的原料输送至制氢装置；所述原料输送装置向原料提供0.15~5MPa的压强，使得制氢装置制得的氢气具有足够的压强；

所述制氢装置启动制氢后，制氢装置制得的部分氢气或/和余气通过燃烧维持制氢装置运行；

所述制氢装置制得的氢气输送至膜分离装置进行分离，用于分离氢气的膜分离装置的内外压强之差大于等于0.7M Pa；

所述膜分离装置为在多孔陶瓷表面真空镀钯银合金的膜分离装置，镀膜层为钯银合金，钯银合金的质量百分比钯占75%~78%，银占22%~25%；

所述甲醇制氢设备将制得的氢气通过传输管路实时传输至氢发电设备；所述传输管路设有气压调节子系统，用于调整传输管路中的气压；所述氢发电设备利用甲醇制氢设备制得的氢气发电；

所述气压调节子系统包括微处理器、气体压力传感器、阀门控制器、出气阀、出气管路；所述气体压力传感器设置于传输管路中，用以感应传输管路中的气压数据，并将感应的气压数据发送至微处理器；所述微处理器将从气体压力传感器接收的该气压数据与设定阈值区间进行比对；当接收到的压力数据高于设定阈值区间的最大值，微处理器控制阀门控制器打开出气阀设定时间，使得传输管路中气压处于设定范围，同时出气管路的一端连接出气阀，另一端连接所述甲醇制氢设备，通过燃烧为甲醇制氢设备的需加热设备进行加热；当接收到的压力数据低于设定阈值区间的最小值，微处理器控制所述甲醇制氢设备加快原料的输送速度；

所述收集利用子系统连接氢发电设备的排气通道出口，从排出的气体中分别收集氢气、氧气、水，利用收集到的氢气、氧气供甲醇制氢设备或/和氢发电设备使用，收集到的水作为甲醇制氢设备的原料，从而循环使用；

所述收集利用子系统包括氢氧分离器、氨水分离器、氢气止回阀、氨水分离器、氧气止回阀，将氢气与氧气分离，而后分别将氢气与水分离、氧气与水分离；

所述制冷空调设备、移动冰箱设备均包括冷凝器、蒸发器、若干节流阀、第一吸附发生器、第二吸附发生器；所述第一吸附发生器、第二吸附发生器内设有含氨混合液，含氨混合液为氨-氨络合剂-水混合液或为氨-磷酸氢氨-水混合液；

所述氢发电设备的散热机构分别连接第一吸附发生器、第二吸附发生器；所述第一吸附发生器与第二吸附发生器分别通过第一节流阀、第二节流阀连接冷凝器；所述第一吸附发生器与第二吸附发生器分别通过第三节流阀、第四节流阀连接蒸发器；冷凝器通过第五节流阀与蒸发器连接；所述第一节流阀、第二节流阀、第三节流阀、第四节流阀、第五节流阀通过节流阀控制器控制其通断；

第一工作周期中，第一吸附发生器受到来自氢发电设备的散热机构的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢后的余热，脱附为气态氨，经过冷凝器冷凝为液态氨，释放热，热由冷却介质带出；液态氨通过第五节流阀进入蒸发器蒸发为气态氨，同时吸收热量制冷；气态氨进入第二吸附发生器，在冷却条件下与其中的含氨混合液发生络合反应，生成氨络合物；

第二工作周期中，第二吸附发生器受到来自氢发电设备的散热机构的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢后的余热，脱附为气态氨，经过冷凝器冷凝为液态氨，释放热，热由冷却介质带出；液态氨通过第五节流阀进入蒸发器蒸发为气态氨，同时吸收热量制冷；气态氨进入第一吸附发生器，在冷却条件下与其中的含氨混合液发生络合反应，生成氨络合物；如此循环。

- 2、一种发电及制冷一体化的系统，其特征在于，包括：甲醇制氢设备、氢发电设备、制冷空调设备或/和移动冰箱设备；

所述甲醇制氢设备制备氢气，将制得的氢气输送至氢发电设备；氢发电设备利用氢气发出电能，并释放热能；制冷空调设备或/和移动冰箱设备利用氢发电设备释放的热能或/

和甲醇制氢设备重整制氢释放的余热制冷。

3、根据权利要求 2 所述的发电及制冷一体化的系统，其特征在于：

所述制冷空调设备、移动冰箱设备均包括冷凝器、蒸发器、若干节流阀、第一吸附发生器、第二吸附发生器；所述第一吸附发生器、第二吸附发生器内设有含氮混合液；

所述氢发电设备的散热机构分别连接第一吸附发生器、第二吸附发生器；所述第一吸附发生器与第二吸附发生器分别通过第一节流阀、第二节流阀连接冷凝器；所述第一吸附发生器与第二吸附发生器分别通过第三节流阀、第四节流阀连接蒸发器；冷凝器通过第五节流阀与蒸发器连接；所述第一节流阀、第二节流阀、第三节流阀、第四节流阀、第五节流阀通过节流阀控制器控制其通断；

第一工作周期中，第一吸附发生器受到来自氢发电设备的散热机构的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢后的余热，脱附为气态氮，经过冷凝器冷凝为液态氮，释放热，热由冷却介质带出；液态氮通过第五节流阀进入蒸发器蒸发为气态氮，同时吸收热量制冷；气态氮进入第二吸附发生器，在冷却条件下与其中的含氮混合液发生络合反应，生成氮络合物；

第二工作周期中，第二吸附发生器受到来自氢发电设备的散热机构的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢后的余热，脱附为气态氮，经过冷凝器冷凝为液态氮，释放热，热由冷却介质带出；液态氮通过第五节流阀进入蒸发器蒸发为气态氮，同时吸收热量制冷；气态氮进入第一吸附发生器，在冷却条件下与其中的含氮混合液发生络合反应，生成氮络合物；如此循环。

4、根据权利要求 3 所述的发电及制冷一体化的系统，其特征在于：

所述含氮混合液为氮-氮络合剂-水混合液或为氮-磷酸氢氮-水混合液。

5、根据权利要求 2 所述的发电及制冷一体化的系统，其特征在于：

所述甲醇制氢设备利用甲醇及水制备氢气，所述甲醇制氢设备包括液体储存容器、原料输送装置、制氢装置、膜分离装置；

所述制氢装置包括换热器、气化室、重整室；膜分离装置设置于分离室内，分离室设置于重整室的里面；所述液体储存容器分别与制氢装置连接；液体储存容器中储存有液态的甲醇和水；

所述液体储存容器中的甲醇和水通过原料输送装置输送至换热器换热，换热后进入气化室气化；

气化后的甲醇蒸气及水蒸气进入重整室，重整室内设有催化剂，重整室下部及中部温度为 $300^{\circ}\text{C}\sim 420^{\circ}\text{C}$ ；

所述重整室上部的温度为 $400^{\circ}\text{C}\sim 570^{\circ}\text{C}$ ；重整室与分离室通过连接管路连接，连接管路的全部或部分设置于重整室的上部，能通过重整室上部的高温继续加热从重整室输出的气体；所述连接管路作为重整室与分离室之间的缓冲，使得从重整室输出的气体的温度与分离室的温度相同或接近；

所述分离室内的温度设定为 $350^{\circ}\text{C}\sim 570^{\circ}\text{C}$ ；分离室内设有膜分离器，从膜分离器的产

气端得到氢气；

所述原料输送装置提供动力，将液体储存容器中的原料输送至制氢装置；所述原料输送装置向原料提供 0.15~5MPa 的压强，使得制氢装置制得的氢气具有足够的压强；

所述制氢装置启动制氢后，制氢装置制得的部分氢气或/和余气通过燃烧维持制氢装置运行；

所述制氢装置制得的氢气输送至膜分离装置进行分离，用于分离氢气的膜分离装置的内外压强之差大于等于 0.7M Pa；

所述膜分离装置为在多孔陶瓷表面真空镀钯银合金的膜分离装置，镀膜层为钯银合金，钯银合金的质量百分比钯占 75%~78%，银占 22%~25%。

6、根据权利要求 2 所述的发电及制冷一体化的系统，其特征在于：

所述甲醇制氢设备还包括固态氢气储存容器，固态氢气储存容器与制氢装置连接；

所述固态氢气储存容器中储存固态氢气，当制氢系统启动时，通过气化模块将固态氢气转换为气态氢气，气态氢气通过燃烧放热，为制氢装置提供启动热能，作为制氢装置的启动能源。

7、根据权利要求 2 所述的发电及制冷一体化的系统，其特征在于：

所述甲醇制氢设备将制得的氢气通过传输管路实时传输至氢发电设备；所述传输管路设有气压调节子系统，用于调整传输管路中的气压；所述氢发电设备利用甲醇制氢设备制得的氢气发电；

所述气压调节子系统包括微处理器、气体压力传感器、阀门控制器、出气阀、出气管路；所述气体压力传感器设置于传输管路中，用以感应传输管路中的气压数据，并将感应的气压数据发送至微处理器；所述微处理器将从气体压力传感器接收的该气压数据与设定阈值区间进行比对；当接收到的压力数据高于设定阈值区间的最大值，微处理器控制阀门控制器打开出气阀设定时间，使得传输管路中气压处于设定范围，同时出气管路的一端连接出气阀，另一端连接所述甲醇制氢设备，通过燃烧为甲醇制氢设备的需加热设备进行加热；当接收到的压力数据低于设定阈值区间的最小值，微处理器控制所述甲醇制氢设备加快原料的输送速度。

8、根据权利要求 2 所述的发电及制冷一体化的系统，其特征在于：

所述发电及制冷一体化的系统还包括气压调节子系统、收集利用子系统

所述收集利用子系统连接氢发电设备的排气通道出口，从排出的气体中分别收集氢气、氧气、水，利用收集到的氢气、氧气供甲醇制氢设备或/和氢发电设备使用，收集到的水作为甲醇制氢设备的原料，从而循环使用；

所述收集利用子系统包括氢氧分离器、氢水分离器、氢气止回阀、氧水分离器、氧气止回阀，将氢气与氧气分离，而后分别将氢气与水分离、氧气与水分离。

9、一种利用权利要求 1 至 8 之一所述发电及制冷一体化的系统的发电及制冷方法，其特征在

于, 所述方法包括如下步骤:

氢气制备步骤: 所述甲醇制氢设备制备氢气, 将制得的氢气输送至氢发电设备;

发电步骤: 氢发电设备利用氢气发出电能, 并释放热能;

制冷步骤: 制冷空调设备或/和移动冰箱设备利用氢发电设备释放的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢释放的余热制冷。

10、 根据权利要求9所述的发电及制冷方法, 其特征在于:

所述制冷空调设备、移动冰箱设备均包括冷凝器、蒸发器、若干节流阀、第一吸附发生器、第二吸附发生器; 所述第一吸附发生器、第二吸附发生器内设有含氨混合液;

所述氢发电设备的散热机构分别连接第一吸附发生器、第二吸附发生器; 所述第一吸附发生器与第二吸附发生器分别通过第一节流阀、第二节流阀连接冷凝器; 所述第一吸附发生器与第二吸附发生器分别通过第三节流阀、第四节流阀连接蒸发器; 冷凝器通过第五节流阀与蒸发器连接; 所述第一节流阀、第二节流阀、第三节流阀、第四节流阀、第五节流阀通过节流阀控制器控制其通断;

所述制冷步骤包括:

第一工作周期中, 第一吸附发生器受到来自氢发电设备的散热机构的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢后的余热, 脱附为气态氨, 经过冷凝器冷凝为液态氨, 释放热, 热由冷却介质带出; 液态氨通过第五节流阀进入蒸发器蒸发为气态氨, 同时吸收热量制冷; 气态氨进入第二吸附发生器, 在冷却条件下与其中的含氨混合液发生络合反应, 生成氨络合物;

第二工作周期中, 第二吸附发生器受到来自氢发电设备的散热机构的热能或/和甲醇制氢设备重整制氢后的余热, 脱附为气态氨, 经过冷凝器冷凝为液态氨, 释放热, 热由冷却介质带出; 液态氨通过第五节流阀进入蒸发器蒸发为气态氨, 同时吸收热量制冷; 气态氨进入第一吸附发生器, 在冷却条件下与其中的含氨混合液发生络合反应, 生成氨络合物; 如此循环。

说明书附图

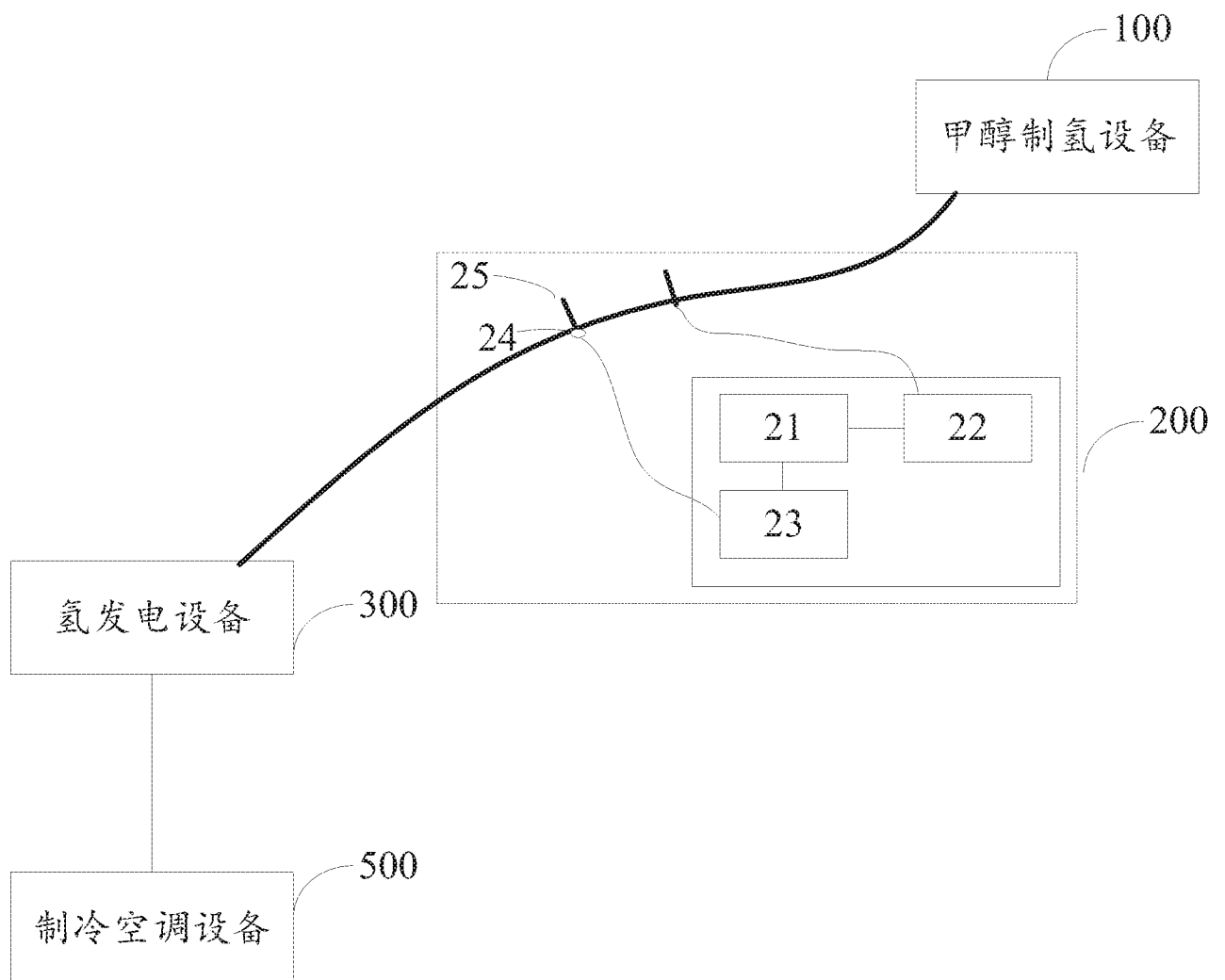


图 1

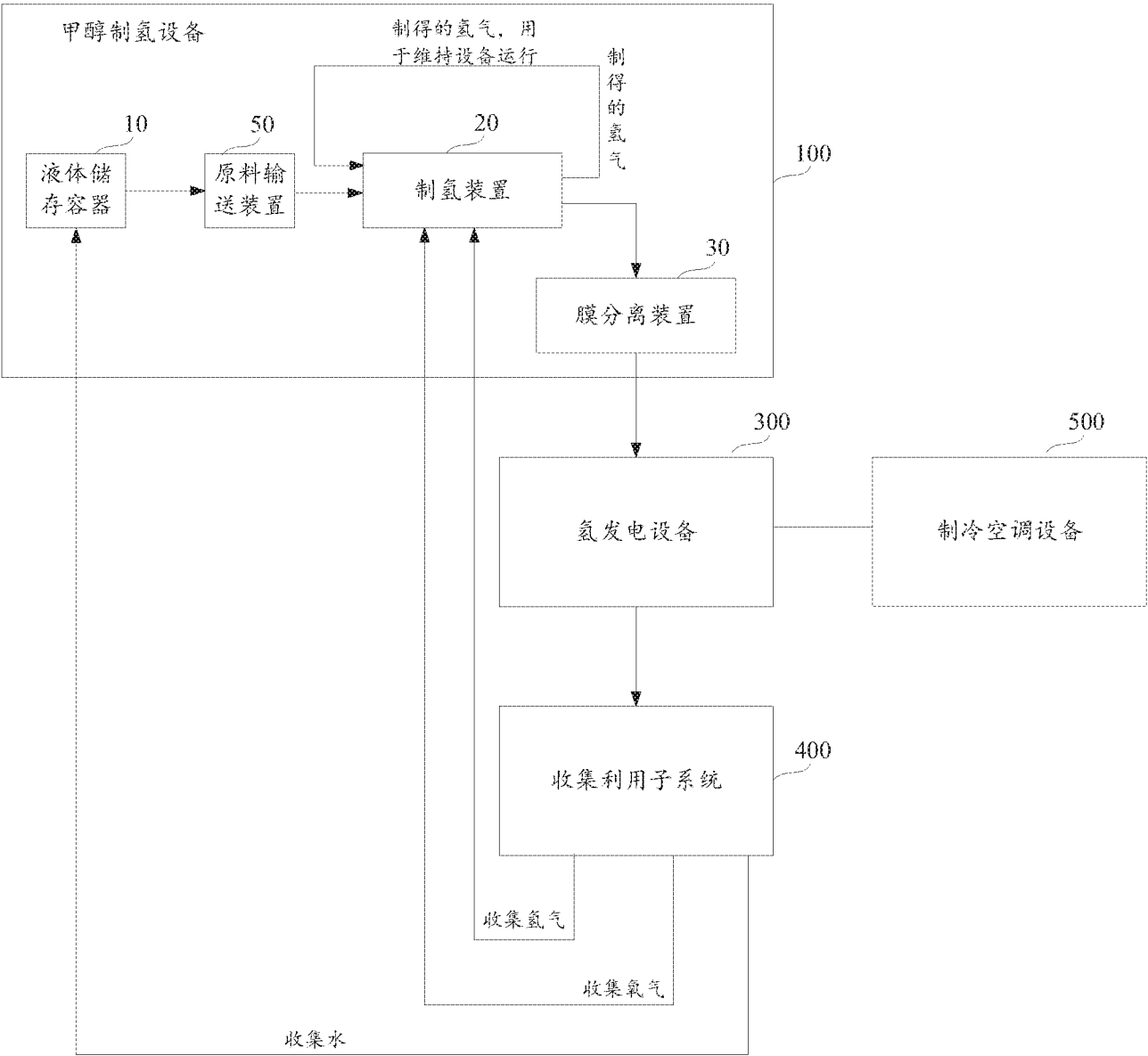


图 2

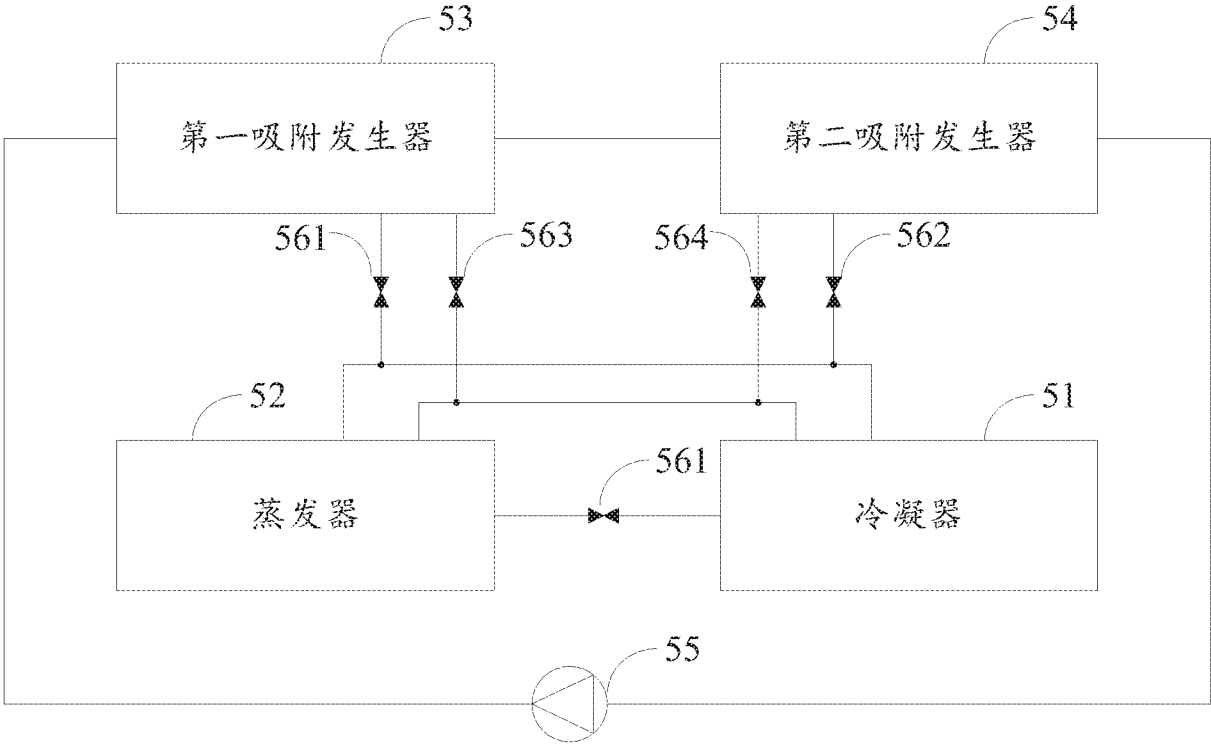


图 3

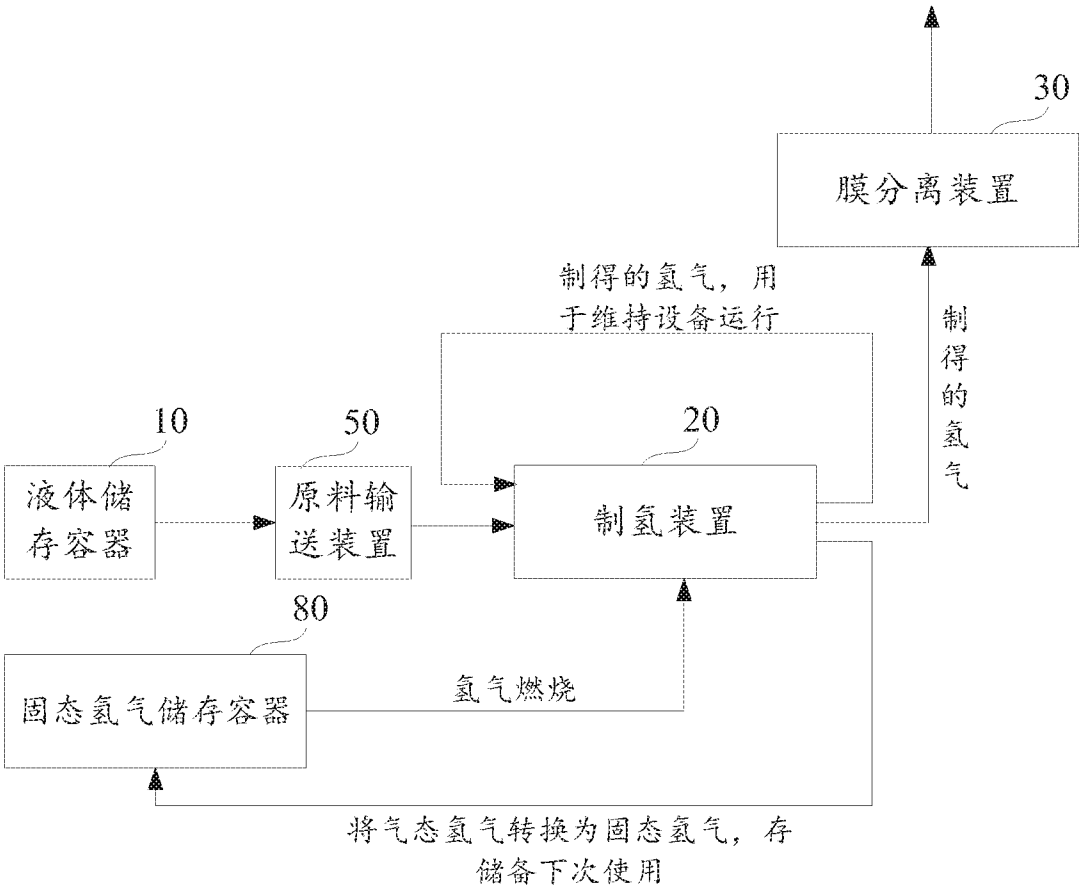


图 4

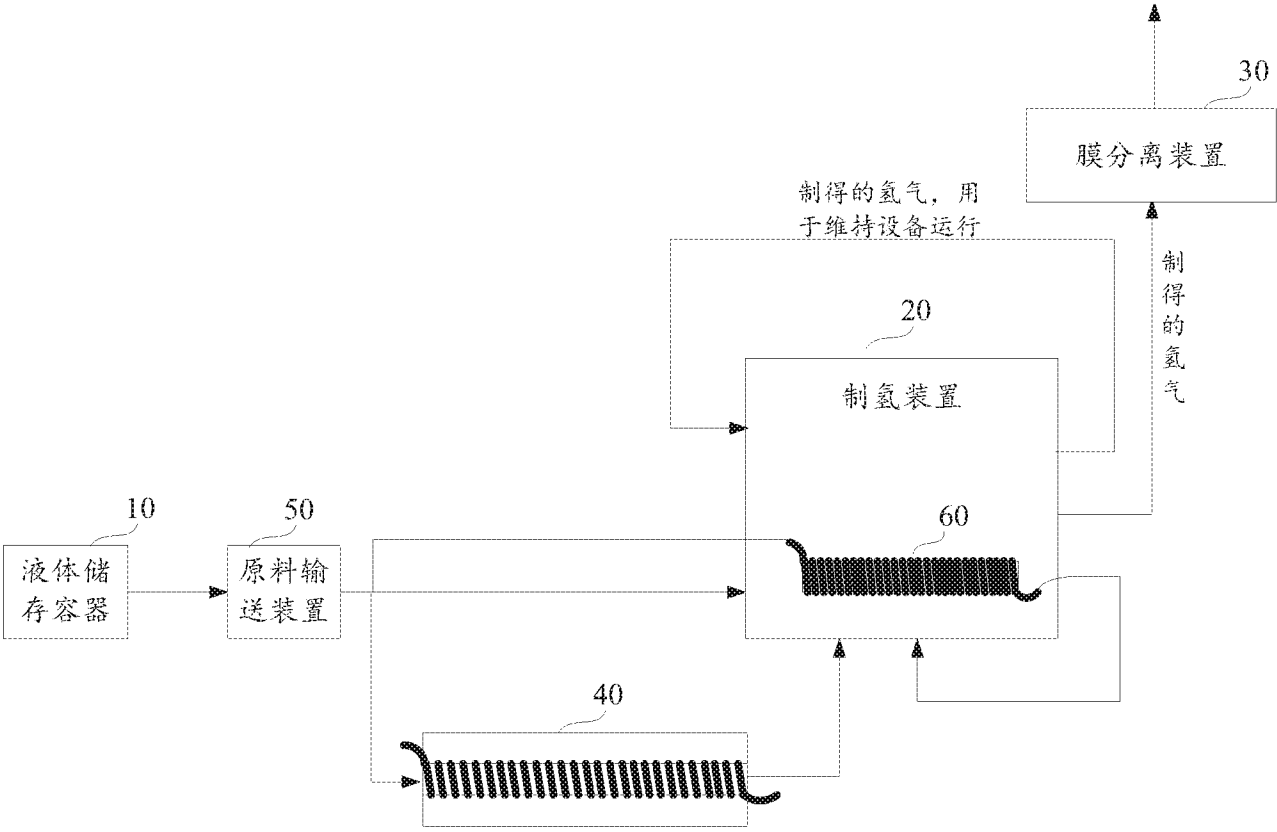


图 5

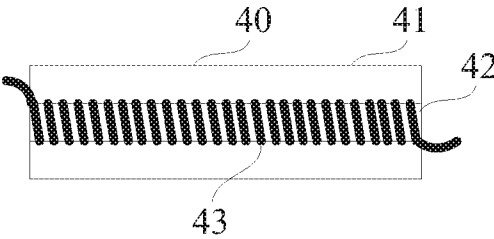


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/094990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F25B 15/04 (2006.01) i; C01B 3/34 (2006.01) i; F02G 5/00 (2006.01) i; B60H 1/32 (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)

F25B 15/-; C01B 3/-; F02G 5/-; B60H 1/-; H01M 8/-

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)

CNPAT; CNKI; EPODOC; WPI: power generation, waste heat, heat energy, generat+, electric+, cool+, refrigerat+, waste, heat, energy, adsorp+, adsorb+, absorb+, hydrogen, methanol, reform+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 203589149 U (SHANGHAI HYDROGEN MOBILE REFORMER INSTRUMENT CO., LTD.), 07 May 2014 (07.05.2014), description, paragraphs [0063]-[0124], and figures 1-6	1-10
Y	CN 101844621 A (BEIJING UNIVERSITY OF AERONAUTICS AND ASTRONAUTICS), 29 September 2010 (29.09.2010), description, paragraphs [0045]-[0057], and figures 1-3	1-10
Y	CN 2364409 Y (LI, Dingyu), 16 February 2000 (16.02.2000), description, page 2, last paragraph to page 4, paragraph 2, and figure 1	1, 3, 4, 10
E	CN 204176957 U (SHANGHAI HYDROGEN MOBILE REFORMER INSTRUMENT CO., LTD.), 25 February 2015 (25.02.2015), description, paragraphs [0066]-[0133], and figures 1-6	1-10
E	CN 204176956 U (SHANGHAI HYDROGEN MOBILE REFORMER INSTRUMENT CO., LTD.), 25 February 2015 (25.02.2015), description, paragraphs [0069]-[0136], and figures 1-6	1-10
A	CN 101576330 A (BEIJING UNIVERSITY OF AERONAUTICS AND ASTRONAUTICS), 11 November 2009 (11.11.2009), the whole document	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 May 2015 (05.05.2015)	Date of mailing of the international search report 27 May 2015 (27.05.2015)
Name and mailing address of the ISA/CN: 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 FAN, Yunfei Telephone No.: (86-10) 62414090

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/094990

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/016216 A1 (FUELCELL POWER INC. et al.), 07 February 2008 (07.02.2008), the whole document	1-10
A	US 2013/0034783 A1 (HIBBS, B.D. et al.), 07 February 2013 (07.02.2013), the whole document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2014/094990

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 203589149 U	07 May 2014	None	
CN 101844621 A	29 September 2010	CN 101844621 B	10 October 2012
CN 2364409 Y	16 February 2000	None	
CN 204176957 U	25 February 2015	None	
CN 204176956 U	25 February 2015	None	
CN 101576330 A	11 November 2009	CN 101576330 B	10 November 2010
WO 2008/016216 A1	07 February 2008	KR 100725253 B1	29 May 2007
		CN 101356674 B	28 September 2011
		CN 101356674 A	28 January 2009
US 2013/0034783 A1	07 February 2013	WO 2004015796 A3	11 November 2004
		US 7531254 B2	12 May 2009
		US 7611789 B2	03 November 2009
		US 7563529 B2	21 July 2009
		WO 2004015796 A2	19 February 2004
		US 2008241621 A1	02 October 2008
		US 2008187809 A1	07 August 2008
		US 2008166613 A1	10 July 2008
		AU 2003279695 A1	25 February 2004
		US 2010055512 A1	04 March 2010
		US 2004028966 A1	12 February 2004
		US 8197974 B2	12 June 2012
		US 8586253 B2	19 November 2013
		US 2008166603 A1	10 July 2008
		US 2011039171 A1	17 February 2011
		AU 2003279695 A8	25 February 2004
		US 7588846 B2	15 September 2009
		US 7531256 B2	12 May 2009

A. 主题的分类 F25B 15/04(2006.01)i; C01B 3/34(2006.01)i; F02G 5/00(2006.01)i; B60H 1/32(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) F25B15/-; ; C01B3/-; ; F02G5/-; ; B60H1/-; ; H01M8/- 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)) CNPAT; CNKI; EPODOC; WPI: 发电, 制冷, 余热, 废热, 热能, 热量, 吸附, 吸收, 氢, 甲醇, 重整, generat+, electric+, cool+, refrigerat+, waste, heat, energy, adsorp+, adsorb+, absorb+, hydrogen, methanol, reform+																							
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>Y</td> <td>CN 203589149 U (上海合既得动氢机器有限公司) 2014年 5月 7日 (2014 - 05 - 07) 说明书第[0063]-[0124]段及图1-6</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101844621 A (北京航空航天大学) 2010年 9月 29日 (2010 - 09 - 29) 说明书第[0045]-[0057]段及图1-3</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 2364409 Y (李定宇) 2000年 2月 16日 (2000 - 02 - 16) 说明书第2页最后一段至第4页第2段及图1</td> <td>1、3、4、10</td> </tr> <tr> <td>E</td> <td>CN 204176957 U (上海合既得动氢机器有限公司) 2015年 2月 25日 (2015 - 02 - 25) 说明书第[0066]-[0133]段及图1-6</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>E</td> <td>CN 204176956 U (上海合既得动氢机器有限公司) 2015年 2月 25日 (2015 - 02 - 25) 说明书第[0069]-[0136]段及图1-6</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101576330 A (北京航空航天大学) 2009年 11月 11日 (2009 - 11 - 11) 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	Y	CN 203589149 U (上海合既得动氢机器有限公司) 2014年 5月 7日 (2014 - 05 - 07) 说明书第[0063]-[0124]段及图1-6	1-10	Y	CN 101844621 A (北京航空航天大学) 2010年 9月 29日 (2010 - 09 - 29) 说明书第[0045]-[0057]段及图1-3	1-10	Y	CN 2364409 Y (李定宇) 2000年 2月 16日 (2000 - 02 - 16) 说明书第2页最后一段至第4页第2段及图1	1、3、4、10	E	CN 204176957 U (上海合既得动氢机器有限公司) 2015年 2月 25日 (2015 - 02 - 25) 说明书第[0066]-[0133]段及图1-6	1-10	E	CN 204176956 U (上海合既得动氢机器有限公司) 2015年 2月 25日 (2015 - 02 - 25) 说明书第[0069]-[0136]段及图1-6	1-10	A	CN 101576330 A (北京航空航天大学) 2009年 11月 11日 (2009 - 11 - 11) 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																					
Y	CN 203589149 U (上海合既得动氢机器有限公司) 2014年 5月 7日 (2014 - 05 - 07) 说明书第[0063]-[0124]段及图1-6	1-10																					
Y	CN 101844621 A (北京航空航天大学) 2010年 9月 29日 (2010 - 09 - 29) 说明书第[0045]-[0057]段及图1-3	1-10																					
Y	CN 2364409 Y (李定宇) 2000年 2月 16日 (2000 - 02 - 16) 说明书第2页最后一段至第4页第2段及图1	1、3、4、10																					
E	CN 204176957 U (上海合既得动氢机器有限公司) 2015年 2月 25日 (2015 - 02 - 25) 说明书第[0066]-[0133]段及图1-6	1-10																					
E	CN 204176956 U (上海合既得动氢机器有限公司) 2015年 2月 25日 (2015 - 02 - 25) 说明书第[0069]-[0136]段及图1-6	1-10																					
A	CN 101576330 A (北京航空航天大学) 2009年 11月 11日 (2009 - 11 - 11) 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 2015年 5月 5日		国际检索报告邮寄日期 2015年 5月 27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) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国 传真号 (86-10)62019451		授权官员 樊云飞 电话号码 (86-10)62414090																					

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	WO 2008/016216 A1 (FUELCELL POWER INC. ET AL.) 2008年 2月 7日 (2008 - 02 - 07) 全文	1-10
A	US 2013/0034783 A1 (HIBBS BART D. ET AL.) 2013年 2月 7日 (2013 - 02 - 07) 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/CN2014/094990

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	203589149	U	2014年 5月 7日	无	
CN	101844621	A	2010年 9月 29日	CN 101844621	B 2012年 10月 10日
CN	2364409	Y	2000年 2月 16日	无	
CN	204176957	U	2015年 2月 25日	无	
CN	204176956	U	2015年 2月 25日	无	
CN	101576330	A	2009年 11月 11日	CN 101576330	B 2010年 11月 10日
WO	2008/016216	A1	2008年 2月 7日	KR 100725253	B1 2007年 5月 29日
				CN 101356674	B 2011年 9月 28日
				CN 101356674	A 2009年 1月 28日
US	2013/0034783	A1	2013年 2月 7日	WO 2004015796	A3 2004年 11月 11日
				US 7531254	B2 2009年 5月 12日
				US 7611789	B2 2009年 11月 3日
				US 7563529	B2 2009年 7月 21日
				WO 2004015796	A2 2004年 2月 19日
				US 2008241621	A1 2008年 10月 2日
				US 2008187809	A1 2008年 8月 7日
				US 2008166613	A1 2008年 7月 10日
				AU 2003279695	A1 2004年 2月 25日
				US 2010055512	A1 2010年 3月 4日
				US 2004028966	A1 2004年 2月 12日
				US 8197974	B2 2012年 6月 12日
				US 8586253	B2 2013年 11月 19日
				US 2008166603	A1 2008年 7月 10日
				US 2011039171	A1 2011年 2月 17日
				AU 2003279695	A8 2004年 2月 25日
				US 7588846	B2 2009年 9月 15日
				US 7531256	B2 2009年 5月 12日