

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-5203

(P2014-5203A)

(43) 公開日 平成26年1月16日(2014.1.16)

| | | |
|-----------------------------|----------------|------------|
| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード(参考) |
| CO1B 3/38 (2006.01) | CO1B 3/38 | 4G075 |
| BO1J 19/00 (2006.01) | BO1J 19/00 321 | 4G140 |

審査請求 有 請求項の数 7 O L 外国語出願 (全 205 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2013-213112 (P2013-213112) | (71) 出願人 | 509346047 メギット・(ユーケイ)・リミテッド Meggitt (UK) Limited 英国ビーエイチ23・6イーダブリュー、 ドーセット、クライストチャーチ、ボーン マス・インターナショナル・エアポート、 エイビエーション・パーク・ウエスト、ア トランティック・ハウス |
| (22) 出願日 | 平成25年10月10日(2013.10.10) | (74) 代理人 | 100084146 弁理士 山崎 宏 |
| (62) 分割の表示 | 特願2010-512461 (P2010-512461) の分割 | (74) 代理人 | 100081422 弁理士 田中 光雄 |
| 原出願日 | 平成20年6月16日(2008.6.16) | (74) 代理人 | 100100170 弁理士 前田 厚司 |
| (31) 優先権主張番号 | 11/818, 916 | | |
| (32) 優先日 | 平成19年6月16日(2007.6.16) | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |

最終頁に続く

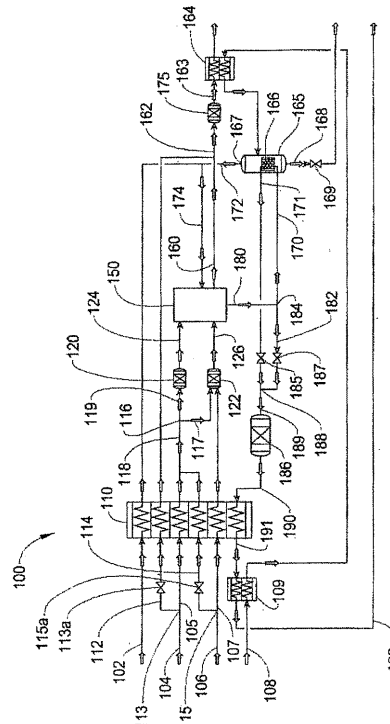
(54) 【発明の名称】 改質装置および改質方法

(57) 【要約】

【課題】本発明の課題は、小規模の改質装置であるが投資コストおよび操作コストの点で大規模改質装置に対し優位性を示す改質装置および改質方法を提供することである。

【解決手段】本発明は、気体状炭化水素-水蒸気改質方法および改質装置(100)に関し、第1燃料/空気混合物流(102)を部分燃焼させて、気体状炭化水素-水蒸気流の改質の間に使用される燃料/空気混合物流を加熱し、第2燃料/空気混合物流を燃焼させて、気体状炭化水素-水蒸気流の改質の間に使用される空気流を加熱し、気体状炭化水素-水蒸気流を改質して、合成ガス流(110)および燃料ガス流(112)を形成することを特徴とする。

【選択図】 図 1 A



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気体状炭化水素-水蒸気改質方法であって、

第 1 燃料 / 空気混合物流中の燃料を部分燃焼させて、気体状炭化水素-水蒸気流の改質の間に使用される燃料 / 空気混合物流を加熱すること、

第 2 燃料 / 空気混合物流を燃焼させて、気体状炭化水素-水蒸気流の改質の間に使用される空気流を加熱すること、および

気体状炭化水素-水蒸気流を改質して、合成ガス流および煙道ガス燃料流を形成することを特徴とする方法。

【請求項 2】

さらに、気体状炭化水素-水蒸気流の改質に先立ち、多段階の予備改質段階において、気体状炭化水素-水蒸気流を加熱および予備改質して、改質工程の間におけるメタルダスティングおよび / またはコーキングを低下させる請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記加熱は、熱交換器にて煙道ガスから熱を回収して気体状炭化水素-水蒸気流に供給することからなる請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記改質は、次のような少なくとも 3 つの段階からなる請求項 1 記載の方法：

(i) 気体状炭化水素-水蒸気流を、加熱した空気流から熱を回収することによって加熱して、加熱した改質装置流と冷却した空気流を形成する段階、

(ii) 加熱した改質装置流の少なくとも一部を改質する段階、および

(iii) 部分燃焼した燃料 / 空気混合物流の一部を、冷却した空気流の存在下に燃焼させて、冷却した空気流を再加熱する段階。

【請求項 5】

少なくとも 3 つの前記段階の各燃焼工程に供給される燃料 / 空気混合物の供給量を、受動制御する請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

前記受動制御は、気体状炭化水素-水蒸気改質過程にわたり、燃料および空気ラインにおける圧力降下を平衡させることによって行う請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

前記方法は、50% を超える炭化水素転化率を達成する請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

前記方法は、50% を超えるエネルギー効率を達成する請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

前記方法の全ての熱交換器、予備改質段階および改質段階においてメタルダスティング状態およびコーキング状態を回避する請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

気体状炭化水素-水蒸気改質方法であって、

(a) 1 つまたはそれ以上の空気流を予熱して、1 つまたはそれ以上の予熱した空気流を形成し、

(b) 少なくとも 1 つの空気流を少なくとも 1 つの燃料流の一部と混合して、メタルダスティング状態よりも低い温度を有する燃料 / 空気混合物を形成し、

(c) 燃料 / 空気混合物の一部中の燃料を部分燃焼させて、1 つまたはそれ以上の改質段階に使用されるメタルダスティング状態よりも高い温度を有する加熱した燃料流を形成し、

(d) 燃料 / 空気混合物の一部を、予熱した空気流の少なくとも一部の存在下に燃焼させて、改質段階に使用されるメタルダスティング状態よりも高い温度を有する、加熱した空気流を形成し、

(e) 1 つまたはそれ以上の水流を加熱して水蒸気を形成し、

(f) 水蒸気を、1 つまたはそれ以上の気体状炭化水素流と混合して、気体状炭化水素-

10

20

30

40

50

水蒸気流を形成し、

(g) 1つまたはそれ以上の予備改質段階において、このような1つまたはそれ以上の予備改質段階にわたり、メタルダスティング状態およびコーキング状態を回避しうるように組み合わせた温度と組成とを有する気体状炭化水素-水蒸気流を加熱および部分改質して、改質装置流を形成し、

(h) 1つまたはそれ以上の改質装置段階において、このような1つまたはそれ以上の改質段階にわたり、メタルダスティング状態およびコーキング状態を回避しうるように組み合わせた温度と組成とを有する改質装置流を改質して、合成ガス流および燃料ガス流を形成し、

(i) 熱を、煙道ガス燃料流から回収して工程(g)の予備改質段階に供給すると共に、水流の予熱に供給し、

(j) 熱を、合成ガス流から回収して工程(a)からの空気流を予熱すると共に、工程(e)における水蒸気の形成に供給することを特徴とする方法。

【請求項11】

前記各予備改質段階は、

(i) 熱を、煙道ガス燃料流から回収して気体状炭化水素-水蒸気流を加熱する工程、および

(ii) 加熱した気体状炭化水素-水蒸気流を部分改質する工程。

からなる請求項10記載の方法。

【請求項12】

1つまたはそれ以上の改質装置段階において改質装置流を改質および再加熱して、合成ガス流および煙道ガス燃料流を形成する前記工程は、次のような多段階からなる請求項10記載の方法：

(i) 改質装置流を、熱交換器において加熱した空気流から熱を回収することによって加熱して、加熱した改質装置流と冷却した空気流を形成する段階、

(ii) 加熱した改質装置流の少なくとも一部を改質する段階、および

(iii) 加熱した燃料流の一部を、冷却した空気流の存在下に燃焼させて、次の段階用の加熱した空気流を形成する段階。

【請求項13】

さらに、合成ガス流の少なくとも一部を急冷熱交換器によって急冷する請求項11記載の方法。

【請求項14】

気体状炭化水素の水蒸気改質装置であって、

(a) 第1燃料/空気混合物流中の燃料を部分燃焼させて、改質装置モジュールによって燃焼される加熱した燃料流を形成する、燃料予熱器と、

(b) 第2燃料/空気混合物流の一部を空気流の存在下に燃焼させて、改質装置モジュールに対し熱を供給する加熱した空気流を形成する、空気予熱器と、

(c) 改質装置流から合成ガス流を形成する、改質装置モジュールとを備えることを特徴とする装置。

【請求項15】

前記改質装置モジュールは、1つまたはそれ以上の予備改質装置段階と、1つまたはそれ以上の改質装置段階とから構成される請求項14記載の装置。

【請求項16】

前記予備改質装置段階は、熱交換器と触媒室とから構成される請求項15記載の装置。

【請求項17】

前記予備改質装置段階は、改質装置モジュールから放出される煙道ガス燃料流から熱交換器を介し熱を回収しうるよう構成される請求項16記載の装置。

【請求項18】

改質装置段階は、

(i) 加熱した空気流から熱を回収して改質装置流を加熱すると共に冷却した空気流を

10

20

30

40

50

形成する、熱交換器と、

(ii) 加熱した改質装置流を改質する改質床と、

(iii) 加熱した燃料流の一部を燃焼させて冷却した空気流を再加熱する燃焼室とから構成される請求項 15 記載の装置。

【請求項 19】

当該装置は、改質装置段階の各燃焼室に供給される加熱した燃料流の供給量を受動制御するように構成した燃料分配制御ネットワークを備える請求項 18 記載の装置。

【請求項 20】

当該装置は、さらに、改質装置モジュールから放出後の合成ガス流から熱を回収する、少なくとも 1 つの熱交換器を備える請求項 14 記載の装置。

10

【請求項 21】

少なくとも 1 つの前記熱交換器は、合成ガス流の一部から熱を回収する少なくとも 1 つの急冷熱交換器を含む請求項 20 記載の装置。

【請求項 22】

少なくとも 1 つの前記熱交換器は、マルチストリーム熱交換器を含む請求項 20 記載の装置。

【請求項 23】

当該装置は、全ての熱交換器、予備改質段階および改質段階において、メタルダスティングおよびコーキングを回避ないし低下させるように構成される請求項 14 記載の装置。

【請求項 24】

さらに、合成ガスが改質装置モジュールから放出した後に、当該合成ガス流中の水素濃度を増加させる、水性ガスシフト反応器を備える請求項 14 記載の装置。

20

【請求項 25】

気体状炭化水素の水蒸気改質装置であって、

(a) 熱を合成ガス流から回収して少なくとも 1 つの空気流に供給する、合成ガス熱回収熱交換器、

(b) 空気流を、燃料流に接続して燃料 / 空気混合物を形成する第 1 空気流と、第 2 空気流とに分離する、空気流スプリッタ、

(c) 燃料 / 空気混合物を、燃料予熱器に連通する第 1 燃料 / 空気混合物と、空気予熱器に連通する第 2 燃料 / 空気混合物とに分離する、燃料流スプリッタ、

30

(d) 第 1 燃料 / 空気流中の燃料を部分燃焼させて改質装置用の加熱した燃料流を形成する、燃料予熱器、

(e) 第 2 燃料 / 空気流を第 2 空気流の存在下に燃焼させて改質装置用の加熱した空気流を形成する、空気予熱器、

(f) 加熱した気体状炭化水素流を水蒸気の存在下に部分改質して改質装置流を形成する、予備改質装置、

(g) 改質装置流を改質して合成ガス流を形成する改質装置、

(h) 合成ガス流から熱を回収して、水流から予備改質装置用の水蒸気を形成する、急冷熱交換器

40

を備えることを特徴とする装置。

【請求項 26】

前記予備改質装置は、プリント回路反応器を含む請求項 25 記載の装置。

【請求項 27】

前記改質装置は、プリント回路反応器を含む請求項 25 記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、気体状炭化水素の改質装置および改質方法、特に、効率が高くかつメタルダスティングやコーキングを減少させた気体状炭化水素の改質装置および改質方法に関する。

50

【背景技術】

【0002】

水蒸気改質は、水蒸気と気体状炭化水素の混合物を高温で触媒にさらすことにより、一般に合成ガスとして知られている炭素酸化物と水素の混合物を形成する触媒反応である。合成ガスは、さらに、水素やメタノールやアンモニアや輸送用燃料や潤滑油を含め、多種多様の汎用化学製品や特殊化学製品に変換されている。

【0003】

水蒸気改質に関与する化学反応は、従来から良く知られている。実際に1930年代以降、水蒸気改質は産業界で採用され、1960年代以降には高圧運転が導入された際に天然ガスの水蒸気改質は水素製造の主要な製造法となっている。

10

【0004】

このような改質反応に伴う重大な2つの問題として、メタルダスティングが挙げられ、これは、プロセスの非効率化や装置破壊につながる。メタルダスティングは、炭素気体雰囲気に関し、温度と圧力と組成の組合せが合金のダストへの腐食劣化を引き起こすような組合せとなった場合に起こる。改質装置システムにおいて、メタルダスティング状態を回避するのが困難であるため、メタルダスティングは、普遍的な脅威である。他方、コーキングは、気体状炭化水素から、流路を閉塞し破壊するような固体状態の炭素材料が形成される場合に起こり、これは、伝熱の悪化や転化率の低下や装置の破壊につながる。

【0005】

工業用の水蒸気改質装置は、通常管状の構造物であって、改質触媒を充填した数本の長い金属管が採用されている。炭化水素/水蒸気供給混合物は、金属管を通して流動し、触媒に接触し、合成ガスに変換される。改質反応は、吸熱反応であるため、熱を供給して必要な改質温度（一般に800 を超える温度）を維持する必要がある。従来からの管状改質システムでは、この熱供給は、金属管を燃焼炉内に配置し、通常天然ガスの燃焼によって行い、かかる燃焼炉内では、熱は、対流伝熱と放射伝熱の組み合わせによって金属管に伝達する。

20

【0006】

このため、管状改質装置の操作に関する成否は、金属管内の吸熱改質反応と、燃焼炉から金属管への伝熱との間において、かなり精密なバランス維持に依存する。すなわち、管壁を伝う熱流束は、改質反応に要する温度維持に十分なほどに高くする必要がある一方、金属壁を過剰に高い温度（金属の強度低下を伴う）に上昇させたり金属管内の危険地域において炭化水素のコーキングを引き起こすほどの高温にはすべきでない。したがって、管状改質装置の操作は、厳格な制御に付す必要がある。

30

【0007】

また大型の管状改質装置は、技術面と経済面の両面で非常に成功している一方、小型の管状改質装置は、あまり成功していない。とりわけ、小型の管状改質装置に関し、その製造コストや設置コストや維持コストや操作コストは、魅力的ではない。

【0008】

水素やアンモニアやメタノール等の合成ガス下流製品のごく僅かなユーザしか、これら製品用のオンサイト製造設備を構築することが魅力的であることが解っていない。むしろ、ユーザは、一般に大量生産業者からの製品のシリンダートラック配送に依存している。このような解決法は、輸送燃料のコスト増大のため、より魅力的ではなくなる。また、天然ガスを手しうる多数のユーザは、輸送コストを避けるだけでなく、天然ガスの供給確保の信頼性の向上を望み、むしろ現場製造設備の構築を望んでいる。加えて、世界の天然ガス供給業者の多数は、天然ガスマーケットにパイプラインで供給できないような遠隔地であって、ごく限られた地域にしか存在しない。いわゆる、このような「足止めされたガス」は、合成ガスから製造しうるメタノールや長鎖炭化水素等の液体に変換しなければ、そのエネルギー成分は、容易には輸送することができない。

40

【0009】

以上の理由から、従来からの管状システムを用い、より経済的でより実用的に合成ガス

50

を小規模で製造する必要性が存在し、その必要性は増大しているようである。しかしながら、困難な課題が存在し、小規模システムは、大規模プラントに対しバランスのとれた、妥当な初期コストが必要であり、また操作コストも製造規模に対しバランスのとれたコストでなければならない。低い操作コストには、高いエネルギー効率、天然ガスのコスト最小化、操作の簡略化、常勤のプラント作業員による監視の必要性の最小化または回避が必要である。

【0010】

改質反応に要する熱量は、熱力学によって規定されるが、プラントにおけるエネルギー使用量の全効率は、熱を、高温の合成ガスおよび高温の燃焼煙道ガス燃料流から回収して低温供給物を改質温度に予熱すると共に必要な水蒸気を発生させる際の効率に依存する。これに関し、高効率の供給物-流出物熱交換器および煙道ガス加熱予備改質装置の使用が助けとなりうる。重要なこととして、大型の改質システムは、過剰な水蒸気のエネルギー量を敷地内の他のプロセスに対し放出しうるため、エネルギー効率の向上確保を主張しうる一方、小型の改質システムは、過剰の水蒸気を利用しうる放出対象はありそうもなく、よってその製造は、エネルギー効率を向上できない。

10

【0011】

初期の投資コストおよび操作の簡略化は、両者とも、能動制御の使用を最小化し、これに代えて、可能ならば受動制御技術を採用することによって改善することができる。例えば、単一の流れを適切に分割して、並列に連結した数個の構成要素内を通過させことは、これら構成要素内で相対的な圧力降下を適切に設定すれば、制御バルブを用いずに実施することができる。さらに例えば、熱交換器から排出される流れの温度は、小さい温度ピンチコックを用いて操作しうるように熱交換器を設定すれば、狭い数値範囲内に保持することができる。

20

【0012】

小型のシステムに関し、さらに考慮すべきことは、使用者が最大または最大付近のプラント能力で連続操作できないことであり、これは、大型プラントとは対照的である。このため、広範な処理能力の調節を達成すべきであり、また迅速な始動と停止手順を遂行すべく自動化も達成すべきである。

【0013】

小型の改質装置は、また保守管理の必要性を最小化すべきである。

30

【0014】

すなわち、大型のシステムに匹敵する投資コストおよび操作コストを目標として達成し、その結果、制御、監視および保守管理の簡略化と共に高いエネルギー効率達成しうる、小規模な改質方法および小型の改質装置が要望されている。

【発明の概要】

【0015】

具体例では、本発明の気体状炭化水素-水蒸気改質方法および/または改質装置は、装置および方法の局部に対しメタルダスティング状態の発生を制限しうるよう設計することができる。また具体例では、メタルダスティング状態の発生が制限される、本発明の改質装置または改質方法の局部には燃料予熱器が包含され、この燃料予熱器では燃料/空気混合物を部分燃焼させて、燃料流をメタルダスティング温度よりも低い温度から高い温度に上昇させることができる。また具体例では、メタルダスティング状態の発生が制限される、本発明の改質装置または改質方法の局部には空気予熱器が包含され、この空気予熱器では燃料/空気混合物を燃焼させて、空気流をメタルダスティング温度よりも低い温度から高い温度に上昇させることができる。また一具体例では、メタルダスティング状態の発生が制限される、本発明の改質装置または改質方法の局部には急冷熱交換器付近のパイプ部分が包含され、このパイプ部分では改質プロセスの間に形成した合成ガス流の一部を、メタルダスティング温度よりも高い温度から低い温度に急冷させることができる。また一具体例では、メタルダスティング状態の発生が制限される、本発明の改質装置または改質方法の局部にはプロセスの一部が包含され、このプロセスの一部では、急冷した合成ガス

40

50

を、急冷されなかった合成ガスの第2部分と混合することができる。

【0016】

かくして、具体例では、本発明の気体状炭化水素-水蒸気改質方法には、次のような工程が包含される：

(a) 1つまたはそれ以上の空気流を予熱して、予熱した空気流を形成し、
(b) 少なくとも1つの空気流を少なくとも1つの燃料流の一部と混合し、
(c) 燃料/空気混合物の一部中の燃料を部分燃焼させて、1つまたはそれ以上の改質段階に使用されるメタルダスティング状態よりも高い温度を有する、加熱した燃料流を形成し、

(d) 燃料/空気混合物の一部を、予熱した空気流の少なくとも一部の存在下に燃焼させて、改質段階に使用されるメタルダスティング状態よりも高い温度を有する、加熱した空気流を形成し、

(e) 1つまたはそれ以上の水流を加熱して水蒸気を形成し、

(f) 水蒸気を、1つまたはそれ以上の気体状炭化水素流と混合して、気体状炭化水素-水蒸気流を形成し、

(g) 1つまたはそれ以上の予備改質段階において、このような1つまたはそれ以上の予備改質段階にわたり、メタルダスティング状態およびコーキング状態を回避しうるように組み合わせた温度と組成とを有する気体状炭化水素-水蒸気流を加熱および部分改質し、

(h) 1つまたはそれ以上の改質装置段階において、このような1つまたはそれ以上の改質段階にわたり、メタルダスティング状態およびコーキング状態を回避しうるように組み合わせた温度と組成とを有する改質装置流 (reformer stream) を改質して、合成ガス流および燃料ガス流を形成し、

(i) 熱を、燃料ガス流から回収して工程 (g) の予備改質段階に供給すると共に、水流の予熱に供給し、

(j) 熱を、合成ガス流から回収して工程 (a) の空気流を予熱すると共に、工程 (e) における水蒸気の形成に供給すること。

【0017】

具体例では、本発明の改質方法または改質装置は、気体状炭化水素の供給速度が1~10,000標準立法メートル/時(「SCMH」)であるような、気体状炭化水素を水蒸気改質して合成ガスを製造する方法または装置からなる。また具体例では、本発明の改質方法または改質装置は、水蒸気改質プロセスにわたり、メタルダスティングおよび/またはコーキング状態の発生を最小化、回避または限定するように設計されている。好適には、本発明の改質方法または改質装置は、これら改質方法または改質装置の熱交換器、改質段階および予備改質段階において、メタルダスティング状態を回避するように設計されている。好適には、本発明の改質方法または改質装置は、燃料供給流、予備改質段階、改質段階および/または合成ガス流において、コーキング状態を回避するように設計されている。

【0018】

具体例では、本発明の改質方法または改質装置は、炭化水素の転化率が50%を越え、95%未満であるような、気体状炭化水素を水蒸気改質して合成ガスを製造する方法または装置からなる。また具体例では、本発明の改質方法または改質装置は、エネルギー効率が50%を越えるような、気体状炭化水素を水蒸気改質して合成ガスを製造する方法または装置からなる。また具体例では、本発明の改質方法または改質装置は、プロセスに要する全ての水蒸気を当該プロセス内で形成して使用し、したがって水蒸気は当該プロセスから流出されないし当該プロセス内に流入しないような、気体状炭化水素を水蒸気改質する方法または装置からなる。

【0019】

具体例では、本発明の気体状炭化水素の水蒸気改質方法または改質装置は、適切な量の燃料および空気を、プロセスの種々の地点、例えば、予熱器段階、予備改質段階および/または改質段階に対し、熱交換器、予備改質装置段階および/または改質装置段階における圧力降下を平衡させることによって供給して行う受動容量制御からなる。

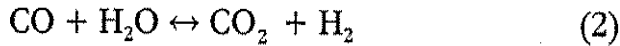
【 0 0 2 0 】

一般に、気体状炭化水素流の水蒸気改質は、次のような反応を伴うようである。

【数 1】

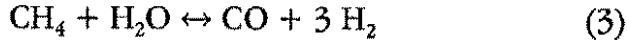


【数 2】



式(1)は、気体状炭化水素がメタンであれば、次のように簡略化される。

【数 3】



【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 1 】

【図 1 A】改質システムの一具体例の模式図。

【図 1 B】図 1 A、図 5 および図 7 に示した改質システムの一部を別の形態で示す模式図

10

。

【図 2 A】図 1 A に示した合成ガス熱回収熱交換器110の一具体例を形成するのに使用し
うるプレートの模式図。

【図 2 B】図 1 A に示した合成ガス熱回収熱交換器110の一具体例を形成するのに使用し
うるプレートの模式図。

20

【図 2 C】図 1 A に示した合成ガス熱回収熱交換器110の一具体例を形成するのに使用し
うるプレートの模式図。

【図 3 A】図 1 A、図 5 および図 7 に示した熱交換器164の一具体例を形成するのに使用
しうるプレートの模式図。

【図 3 B】図 1 A、図 5 および図 7 に示した熱交換器164の一具体例を形成するのに使用
しうるプレートの模式図。

【図 4 A】図 1 A、図 5 および図 7 に示した熱交換器166の一具体例を形成するのに使用
しうるプレートの模式図。

【図 4 B】図 1 A、図 5 および図 7 に示した熱交換器166の一具体例を形成するのに使用
しうるプレートの模式図。

30

【図 4 C】図 1 A、図 5 および図 7 に示した熱交換器166の一具体例を形成するのに使用
しうるプレートの模式図。

【図 4 D】図 1 A、図 5 および図 7 に示した熱交換器166の一具体例を形成するのに使用
しうるプレートの模式図。

【図 5】改質システムの別の具体例を示す模式図。

【図 6 A】図 5 に示した合成ガス熱回収熱交換器510の一具体例を形成するのに使用し
うるプレートの模式図。

【図 6 B】図 5 に示した合成ガス熱回収熱交換器510の一具体例を形成するのに使用し
うるプレートの模式図。

【図 6 C】図 5 に示した合成ガス熱回収熱交換器510の一具体例を形成するのに使用し
うるプレートの模式図。

40

【図 7】改質システムの別の具体例を示す模式図。

【図 8】改質装置および予備改質装置を含め、図 1 A、図 5 および図 7 に示した改質装置
モジュール150の一具体例を示す模式図。

【図 9 A】予備改質装置の一具体例を形成するのに使用しうるプレートの模式図。

【図 9 B】予備改質装置の一具体例を形成するのに使用しうるプレートの模式図。

【図 9 C】予備改質装置の一具体例を形成するのに使用しうるプレートの模式図。

【図 9 D】予備改質装置の一具体例を形成するのに使用しうるプレートの模式図。

【図 9 E】予備改質装置の一具体例を形成するのに使用しうるプレートの模式図。

【図 10 A】予備改質装置のセルを形成するのに使用しうるプレートの模式図。

50

- 【図10B】予備改質装置のセルを形成するのに使用しうるプレートの模式図。
- 【図11A】改質装置の一具体例を形成するのに使用しうるプレートの模式図。
- 【図11B】改質装置の一具体例を形成するのに使用しうるプレートの模式図。
- 【図11C】改質装置の一具体例を形成するのに使用しうるプレートの模式図。
- 【図11D】改質装置の一具体例を形成するのに使用しうるプレートの模式図。
- 【図11E】改質装置の一具体例を形成するのに使用しうるプレートの模式図。
- 【図11F】改質装置の一具体例を形成するのに使用しうるプレートの模式図。
- 【図12A】改質装置のセルを形成するのに使用しうるプレートの模式図。
- 【図12B】改質装置のセルを形成するのに使用しうるプレートの模式図。
- 【図12C】改質装置のセルを形成するのに使用しうるプレートの模式図。
- 【図12D】改質装置のセルを形成するのに使用しうるプレートの模式図。
- 【図13A】予備改質装置（図13A）および改質装置（図13B）を形成する積層体プレートの底面図。
- 【図13B】予備改質装置（図13A）および改質装置（図13B）を形成する積層体プレートの底面図。
- 【図14】一具体例における改質装置空気流および改質装置流についての温度分布を所望の分布傾向で示すグラフ。
- 【図15】改質システムにおける空気流と燃料流の流れ抵抗ネットワークの一具体例を示す模式図。
- 【図16A】改質装置の一具体例を形成するのに使用しうるプレートの模式図。
- 【図16B】改質装置の一具体例を形成するのに使用しうるプレートの模式図。
- 【図16C】改質装置の一具体例を形成するのに使用しうるプレートの模式図。
- 【図16D】改質装置の一具体例を形成するのに使用しうるプレートの模式図。
- 【図17】壁面伝熱を考慮せずに、改質装置のクロスフロー熱交換器についての合成ガス温度分布のシミュレーションを示す模式図。
- 【図18】壁面伝熱を考慮せずに、改質装置のクロスフロー熱交換器についての合成ガス温度分布のシミュレーションを示す模式図。
- 【図19】改質装置システムの一具体例におけるプロセス流れについての高温および低温-エンタルピー複合曲線を示すグラフ。
- 【図20】改質装置システム100の一具体例の一部の形態を示す正面斜視図。
- 【図21】図20に示した改質装置システムの一具体例の一部の形態を示す背面斜視図。
- 【発明を実施するための形態】
- 【0022】

定義

メタルダスティング状態：

構造材料および合金の粉末への腐食劣化（corrosive degradation）につながるような炭素質気体状環境内における温度と組成の組合せ。一般に、メタルダスティングは、気相炭素活量（ a_C ）が1を越えた場合に400～800 の中間温度域で発生する。メタルダスティングは、所定の流れについて温度と組成の組合せの結果であるため、これらの変数のいずれかを適切に設定すれば、メタルダスティング状態を回避または低下させることができる。したがって、所定の組成については、メタルダスティングの上限が800 未満、例えば700 または750 であって、下限は400 を越える温度、例えば420 または450 である。すなわち、経験則として400～800 が認識されているが、メタルダスティング状態には組成と温度の組合せが包含される例外があると、理解すべきである。したがって、本明細書において「メタルダスティングを回避または減少させる」等の用語を用いた場合、メタルダスティング状態につながりうる変数の組合せを温度または組成のいずれかまたは両者を適切に設定することで回避または減少させることを意図するものである。

【0023】

いずれの理論に制限されることを意図するものではないが、メタルダスティングは、その大半が次のような反応の結果として起こるようである。

10

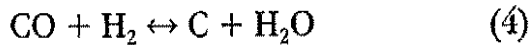
20

30

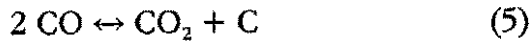
40

50

【数4】



【数5】



【0024】

したがって、メタルダスティング状態は、気流の温度および/または組成を適切に設定することで回避または減少して、これらの反応状況および活量 $a_C > 1$ の状態を回避することができる。別の態様として、本発明の改質方法および/または改質装置は、メタルダスティング状態の発生をプロセスおよび/または装置の局部に限定して、修復の必要性、修復の煩わしさ、修復コスト、耐メタルダスティング性を示す高価な合金および被覆材料の必要性などを最小化することができる。

10

【0025】

耐メタルダスティング性：

耐メタルダスティング性材料は、メタルダスティング状態にさらした場合に腐食劣化に抵抗する材料である。相対的なプロセス状態、例えば温度および圧力に対し耐メタルダスティング性などが適したいずれの材料も使用することができる。具体例では、耐メタルダスティング性材料として、合金617（登録商標）、アルミナイド被覆合金617（登録商標）またはアルミナイド被覆合金800H（登録商標）が挙げられる。アルミナイド被覆は、アルミナイドを材料面に析出させ、合金内に高温で拡散させ、次いで酸化することによって形成することができる。

20

【0026】

触媒：

一般に、触媒なる用語を改質床（または改質室）または燃焼床（または燃焼室）に関して本明細書で用いた場合、非貴金属または貴金属触媒またはその混合物およびそれら組合せ（これらは、構造触媒または非構造触媒および担持触媒または非担持触媒であってもよい。）のようないずれの適切な触媒をも意図するものである。好適な非構造触媒には、所望の改質反応または燃焼の達成に最適な粒径を有する一方、当該流れ内で所望の圧力降下を維持しうる多孔質粒状触媒が包含される。好適な構造触媒は、金網、金属箔支持体またはセラミックマトリックス上に被覆することができる。具体例では、触媒は、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウムまたはレニウムまたは任意の1つまたはそれ以上の組合せから選ばれる金属を含む金属触媒とすることができる。具体例では、触媒は、鉄合金（鉄-クロム-アルミニウム）金属箔マトリックス上に被覆したアルミナ洗浄コート支持体に担持された、白金/パラジウム触媒とすることができる。

30

【0027】

別の態様として、水性ガスシフト反応器触媒に関して触媒なる用語を用いる場合、非貴金属または貴金属触媒またはその混合物およびそれら組合せ（これらは、構造触媒または非構造触媒および担持触媒または非担持触媒であってもよい。）のようないずれの適切な触媒をも意図するものである。好適な非構造触媒には、所望の水性ガスシフト反応または燃焼の達成に最適な粒径を有する一方、当該流れ内で所望の圧力降下を維持しうる多孔質粒状触媒が包含される。好適な構造触媒は、金網、金属箔支持体またはセラミックマトリックス上に被覆することができる。

40

【0028】

図面の詳説

具体例では、本発明の改質方法または改質装置は、気体状炭化水素の供給速度が1～10,000標準立法メートル/時（「SCMH」）、例えば2～5000SCMH、例えば1～10、10～100、100～1000、1000～10,000、10～4000、15～3000、20～2000、30～1000、40～500、50～250または60～100SCMHであるような、気体状炭化水素を水蒸気改質して合成ガスを製造する方法または装置からなる。

【0029】

50

具体例では、本発明の改質方法または改質装置は、炭化水素の転化率が50%または50%を越え、例えば50~95%、例えば55~90%、60~85%、65~80%、70~75%であるような、気体状炭化水素を水蒸気改質して合成ガスを製造する方法または装置からなる。

【0030】

具体例では、本発明の改質方法または改質装置は、エネルギー効率が50~90%、例えば55~85%、60~80%または65~75%であるような、気体状炭化水素を水蒸気改質して合成ガスを製造する方法または装置からなり、エネルギー効率は、以下の式に従い算出される。

【数6】

$$\frac{(LHV_s * M_s - LVH_f * M_f)}{(LHV_{ng} * M_{ng})}$$

10

ここで、

LHVS = 合成ガス生成物の燃焼によって発生する1モル(または1 kg)当たりの熱量(水の潜熱は除く)。

MS = 合成ガス生成物のモル(または質量)流速。

LVHf = 燃料の燃焼によって発生する1モル(または1 kg)当たりの熱量(水の潜熱は除く)。

Mf = 燃料のモル(または質量)流速。

LHVng = 天然ガスの燃焼によって発生する1モル(または1 kg)当たりの熱量(水の潜熱は除く)。

20

Mng = 天然ガスのモル(または質量)流速。

【0031】

具体例では、本発明の改質方法または改質装置は、プロセスに要する全ての水蒸気を当該プロセス内で形成して使用し、したがって水蒸気は当該プロセスから流出されないし当該プロセス内に流入しないような、前記したエネルギー効率を有する気体状炭化水素を水蒸気改質する方法または装置からなる。

【0032】

具体例では、本発明の改質方法または改質装置は、プロセス全体にわたり、メタルダスティングおよび/またはコーキング状態の発生を最小化、回避または制限しうるように設計される。好適には、本発明の改質方法または改質装置は、当該方法または当該装置の熱交換器、予備改質段階および/または改質段階において、メタルダスティング状態を回避するように設計される。好適には、本発明の改質方法または改質装置は、気体状炭化水素供給流、燃料供給流、予備改質段階、改質段階および/または合成ガス流において、コーキング状態を回避するように設計される。具体例では、本発明の改質方法および/または改質装置は、当該方法または当該装置の特定の地点または特定の構成要素に対しメタルダスティング状態を制限するように設計され、例えば、当該方法または当該装置の特定の地点または特定の構成要素は、耐メタルダスティング性材料またはメタルダスティング保護材料から設計または構築することができ、そして/または容易および/または低コストの修復および/または交換しうるように設計することができる。

30

40

【0033】

具体例では、本発明の改質方法または改質装置は、適切な量の燃料および空気を、プロセスの種々の地点、例えば、改質システムの予熱器段階および燃焼段階に対し、熱交換器、予備改質装置段階および/または改質装置段階における圧力降下の平衡によって配送して行う受動流れ制御からなる。

【0034】

具体例では、本発明の気体状炭化水素-水蒸気改質方法は、

第1燃料/空気混合物流中の燃料を部分燃焼させて、気体状炭化水素-水蒸気流の改質の間に使用される第1燃料/空気混合物流を加熱すること、

第2燃料/空気混合物流を燃焼させて、気体状炭化水素-水蒸気流の改質の間に使用さ

50

れる空気流を加熱すること、および

気体状炭化水素-水蒸気流を改質して、合成ガス流および煙道ガス燃料流を形成することからなる。

【0035】

部分燃焼は、第1燃料/空気混合物流中少なくとも一部を接触酸化して加熱した燃料流を形成することからなることができる。部分燃焼は、第1燃料/空気混合物流の全てまたは実質的に全てを使用することができる。部分燃焼ののち、加熱した燃料流は、付加的な燃焼のため1つまたはそれ以上の段階に供給して、1つまたはそれ以上の空気流を加熱または再加熱することができる。第2燃料/空気混合物流は、この第2燃料/空気混合物流中の全てまたは実質的に全ての燃料を接触酸化して、加熱した空気流を形成することができる。加熱した空気流は、1つまたはそれ以上の改質装置段階に供給して、改質される気体状炭化水素-水蒸気流に熱を供給することができる。得られる冷却した空気流は、次いで、冷却した空気流の存在下に加熱した燃料流の一部を燃焼させて、加熱または再加熱することができる。

10

【0036】

具体例では、改質には、改質装置流の改質に先立ち、気体状炭化水素-水蒸気流を予備改質して改質装置流を形成することが包含される。また具体例では、改質には、改質装置流の改質に先立ち、多数の予備改質段階における気体状炭化水素-水蒸気流を加熱および予備改質して改質装置流を形成することが包含される。また具体例では、予備改質には、気体状炭化水素-水蒸気流の一部を部分改質することが包含される。また具体例では、部分改質には、多数の予備改質段階が包含され、各段階は、(a)気体状炭化水素-水蒸気流を加熱し、次いで(b)気体状炭化水素-水蒸気流を部分接触改質することを含む。加熱には、改質プロセスの燃料ガス流から熱を回収することが包含される。予備改質段階の段階数は、1~10、例えば2~7または3~5である。また具体例では、予備改質は、多数の段階で行って、予備改質および改質の間のコーキング状態を回避または減少させる助けとなる。具体例では、コーキング状態は、気体状炭化水素-水蒸気流の組成および/または温度を変化させることによって、予備改質の間に回避または減少させることができる。具体例では、予備改質は、プリント回路反応器(PCR)によって行う。

20

【0037】

改質装置流は、1つまたはそれ以上の段階の接触改質において改質される。具体例では、改質は、PCRによって行う。また具体例では、改質は、1~40の段階、例えば2~35の段階、3~30の段階、5~25の段階、8~20の段階または10~15の段階の接触改質からなる。また具体例では、気体状炭化水素-水蒸気流の改質には次のような少なくとも3つの段階を含む。

30

(i)改質装置流を、熱交換器内の加熱した空気流からの熱回収によって加熱して、加熱した改質装置流および冷却した空気流を形成する段階、

(ii)加熱した改質装置流の少なくとも一部を改質する段階、および

(iii)部分燃焼した燃料/空気混合物流の一部を、冷却した空気流の存在下に燃焼させて、冷却した空気流を再加熱する段階。

40

【0038】

具体例では、改質装置流の加熱には、加熱した空気流から熱交換器によって熱を回収することが包含され、そのような加熱した空気流として、例えば、第2燃料/空気混合物流の燃焼によって形成される加熱した空気流または、冷却した空気流の再加熱のため、部分燃焼した燃料/空気混合物流の一部を冷却した空気流の存在下に燃焼によって形成される加熱した空気流が挙げられる。具体例では、熱交換器は、並流、クロスフローまたは向流熱交換器からなることができる。好適には、熱交換器は、クロスフロー熱交換器からなる。また具体例では、熱交換器は、プリント回路熱交換器からなる。好適には、加熱した空気流の熱交換器通過の圧力降下は、0.1 bar未満、例えば、0.09 bar未満、0.07 bar未満、0.06 bar未満または0.05 bar未満である。また具体例では、改質装置流の熱交換器通過

50

の圧力降下は、0.5 bar未満、例えば、0.4 bar未満、0.30 bar未満、0.2 bar未満または0.1 bar未満である。

【0039】

加熱した改質装置流の少なくとも一部の改質には、加熱した改質装置流の一部を合成ガスに接触改質することが包含される。改質は、改質装置の改質装置流においてコーキング状態を減少または回避しながら、一連の接触改質段階を経て炭化水素の転化を最大にするように行うことができる。好適には、気体状炭化水素-水蒸気流の転化は、式(1)に示されるように行われる。加えて、水素の付加的な生産は、次のような水性ガスシフト反応を介して行われる。

【数7】



この反応は、改質および予備改質の間に平衡状態に接近する。

【0040】

具体例では、部分燃焼した燃料/空気混合物流の一部を、冷却した空気流の存在下に燃焼させて、冷却した空気流を再加熱することには、部分燃焼した燃料/空気混合物流の一部を、冷却した空気流の存在下に接触燃焼させることが包含される。具体例では、部分燃焼した燃料/空気混合物流の一部は、改質装置段階の一部または全ての燃焼室の接触燃焼に分流する。具体例では、改質装置段階に供給される部分燃焼した燃料/空気混合物流の一部は、各改質装置段階について同じ量の部分燃焼した燃料/空気混合物流が供給される。

【0041】

他の具体例では、改質装置段階に供給される部分燃焼した燃料/空気混合物流の一部は、供給される段階に依存する。具体例では、第2または次の改質装置段階の1つまたはそれ以上の燃焼工程に供給される部分燃焼した燃料/空気混合物流の量は、1つまたはそれ以上の先行する段階に供給される量よりも少ない。具体例では、例えば、供給される部分燃焼した燃料/空気混合物流の量は、各改質段階について連続的に減少させてもよいし、また他の具体例では、1つまたはそれ以上の後段の改質には、部分燃焼した燃料/空気混合物流をそこに何ら供給しないこともできる。好適には、改質装置段階に供給される部分燃焼した燃料/空気混合物流の量は、各連続段階について減少させ、1つまたはそれ以上の段階についてはゼロとすることができる。

【0042】

各改質段階に供給される部分燃焼した燃料/空気混合物流の一部は、能動または受動制御を用いて制御することができる。好適には、各改質段階に供給される部分燃焼した燃料/空気混合物流の一部は、受動流れ制御を用いて制御することができる。このような受動流れ制御は、燃料流、空気流、燃料/空気混合物流および/または改質装置および改質プロセスの熱交換構成要素を通過するその構成要素流について、圧力降下を計測することによって達成することができる。

【0043】

最後の改質段階の完了後、2つの流れは、改質装置から放出され、これらの流れから熱を回収することができる。第1の流れは合成ガス流であり、これは、改質した気体状炭化水素-水蒸気流である。第2の流れは燃料ガス流であり、これは、最後の改質装置段階から最後の熱交換器を経て放出される。これらの各流れは比較的高温である。

【0044】

具体例では、本発明の改質方法または改質装置は、本明細書に開示のエネルギー効率を、改質装置段階から放出された燃料ガス流および/または合成ガス流から熱を回収することによって、一部達成することができる。また具体例では、熱は、合成ガス流から回収して1つまたはそれ以上の反応物供給流に供給し、反応物供給流として、1つまたはそれ以上の気体状炭化水素流、1つまたはそれ以上の燃料流、1つまたはそれ以上の空気流および1つまたはそれ以上の熱交換器流が例示される。また具体例では、熱は、1つまたはそ

10

20

30

40

50

れ以上の熱交換器において燃料ガス流から回収して、1つまたはそれ以上の予備改質装置段階において気体状炭化水素-水蒸気流を加熱する。また具体例では、熱は、燃料ガス流から、気体状炭化水素-水蒸気流および1つまたはそれ以上の水流の両者によって回収する。熱を燃料ガス流から、気体状炭化水素-水蒸気流および1つまたはそれ以上の水流の両者によって回収する具体例では、燃料ガス流は、水流との熱交換に先立ち、少なくとも1つの燃料流の一部を燃料ガス流の存在下に燃焼させて加熱する。また具体例では、水流は、燃料ガス流および合成ガス流の両者から熱を回収する。また具体例では、熱は、合成ガス流の少なくとも一部から、急冷熱交換器の合成ガス流の少なくとも一部の急冷によって回収する。

【0045】

具体例では、本発明の気体状炭化水素-水蒸気改質方法は、

(a) 1つまたはそれ以上の空気流を予熱して、1つまたはそれ以上の予熱した空気流を形成し、

(b) 少なくとも1つの空気流を少なくとも1つの燃料流の一部と混合して、メタルダスティング状態よりも低い温度を有する燃料/空気混合物を形成し、

(c) 燃料/空気混合物の一部中の燃料を部分燃焼させて、1つまたはそれ以上の改質段階に使用されるメタルダスティング状態よりも高い温度を有する加熱した燃料流を形成し、

(d) 燃料/空気混合物の一部を、予熱した空気流の少なくとも一部の存在下に燃焼させて、1つまたはそれ以上の改質段階に使用されるメタルダスティング状態よりも高い温度を有する、加熱した空気流を形成し、

(e) 1つまたはそれ以上の水流を加熱して水蒸気を形成し、

(f) 水蒸気を、1つまたはそれ以上の気体状炭化水素流と混合して、気体状炭化水素-水蒸気流を形成し、

(g) 1つまたはそれ以上の予備改質段階において、このような1つまたはそれ以上の予備改質段階にわたり、メタルダスティング状態およびコーキング状態を回避しうるように組み合わせた温度と組成とを有する気体状炭化水素-水蒸気流を加熱および部分改質して、改質装置流を形成し、

(h) 1つまたはそれ以上の改質装置段階において、このような1つまたはそれ以上の改質段階にわたり、メタルダスティング状態およびコーキング状態を回避しうるように組み合わせた温度と組成とを有する改質装置流を改質して、合成ガス流および燃料ガス流を形成し、

(i) 熱を、燃料ガス流から回収して工程(g)の予備改質段階に供給すると共に、水流の予熱に供給し、

(j) 熱を、合成ガス流から回収して工程(a)の空気流を予熱すると共に、工程(e)における水蒸気の形成に供給することからなる。

【0046】

具体例では、空気流は、熱交換器の合成ガス流から熱を回収して予熱される。この方法によれば、合成ガス流中に残存する熱の少なくとも一部を回収でき、これによりプロセスのエネルギー効率を改善することができる。空気流は、プロセス空気流や吹込空気流のような任意の空気流であってよく、またろ過処理または非ろ過処理、精製処理または非精製処理、加湿処理または除湿処理のように調節されまたは調節されていないものであってもよい。

【0047】

好適には、空気流は、送風機または他の吹込み空気源から供給される強制空気流とすることができる。一般に、空気は、増加した送風機エネルギー条件のためプロセスの非効率化を引起すような過剰な圧力ではないが、プロセスの条件に十分な圧力で供給することが好適である。したがって、本発明の改質方法および改質装置は、プロセスに要する空気圧を最小化するように好適に設計されており、これは、熱交換器、バルブ、予備改質装置段階および改質装置段階のようなプロセス構成要素を通過する大きな圧力降下を回避するこ

10

20

30

40

50

とによって達成することができる。

【0048】

少なくとも1つの空気流を、少なくとも1つの燃料流の一部と合してメタルダスティング状態よりも低い温度を示す燃料/空気混合物流を形成する具体例には、空気流と燃料流との混合が包含される。具体例では、少なくとも1つの空気流は、前記したような予熱前後の空気流の一部である。また具体例では、少なくとも1つの空気流は、前記したような、予熱前の空気流の一部である。この方法によれば、単一の空気流を装置またはプロセスに供給し、これを、予熱の前後に2つまたはそれ以上の空気流に分流することができる。1つまたはそれ以上の空気流は、同じまたは異なる熱交換器において、合成ガス流からの熱回収によって予熱することができる。

10

【0049】

具体例では、燃料流は、合成ガスからの熱回収によって予熱することができる。また具体例では、少なくとも1つの空気流に含まれる燃料流の一部は、前記した1つまたはそれ以上の空気流を予熱したものと同一熱交換器で予熱する。燃料流は、水蒸気改質プロセス用の任意の適切な燃焼済み燃料供給流の一部、例えば、加圧スイング吸着プロセス(PSA)、メタノール製造プロセスまたはアンモニア製造プロセスからのオフガス流または排ガス流の一部とすることができ、また燃焼済み燃料供給流は、オフガスまたは排ガスと、単数または複数の気体状炭化水素-水蒸気流(例えば、天然ガス流、メタン流、プロパン流、気体状炭化水素混合物、精製または他のオフガスまたは排ガスおよびそれらの混合物または組合せ)との混合物とすることができ、予熱の状態は、好適には燃料流および熱交換器においてメタルダスティング状態およびコーキング状態を減少または回避するよう維持される。

20

【0050】

少なくとも1つの空気流および燃料流の一部は、任意の方法で混合でき、例えば、Y字コネクタまたはT字コネクタを用いて複数の流れを一緒に混合して単一の流れを形成するか、または一方の流れを他の流れに添加混合して混合することができる。また具体例では、少なくとも1つの空気流および燃料流の一部は、熱交換器において、これら2つの熱交換器流を合するか、または複数の流れを同じ熱交換器の出口に供給することによって混合することができる。好適には、得られた燃料/空気混合物流は、燃料が豊富であって、当該流れの空気量が限られているため、不完全燃焼しかできない。

30

【0051】

具体例では、燃料/空気混合物流は、その形成後、Y字またはT字連結のような任意の適切な分流通メカニズムを用い、2つまたはそれ以上の流れに分流することができる。少なくとも1つの分流通・燃料/空気混合物流の一部は、部分燃焼、例えば接触燃焼させて、加熱した燃料流を形成でき、この燃料流は、メタルダスティング状態よりも高い温度を示すことができる。好適には、燃焼は、混合物中の限られた空気量のため、部分燃焼である。また具体例では、加熱した燃料流は、実質的に燃焼可能な空気を含まずに、燃料と燃焼副産物を含むことができる。また具体例では、燃料/空気混合物流は、その燃焼の間、メタルダスティング状態および/またはコーキング状態を被る。このような場合、燃焼室を含め、燃焼に関与する流れにおける構成要素は、耐メタルダスティング性の材料(例えば、耐メタルダスティング性被膜を被覆した単一または複数の合金)から構成されるか、および/または修復および/または撤去および交換が容易なように設計される。好適には、加熱した燃料流の温度および組成は、燃料後、付加的な変性なく改質装置段階への使用に適しており、また加熱した燃料流が改質装置段階においてメタルダスティング状態またはコーキング状態を被らないような温度および組成である。

40

【0052】

燃料/空気混合物流の第2部分は、予熱した空気流の存在下に燃焼、例えば接触燃焼させて、改質装置段階用の加熱した空気流を形成することができる。また具体例では、加熱した空気流は、メタルダスティング状態よりも高い温度を示すことができる。好適には、燃料/空気混合物流の燃料は、完全にまたは実質的に燃焼して、予熱した空気流に対し付

50

加的な熱を供給する。

【0053】

具体例では、1つまたはそれ以上の水流の加熱による水蒸気形成には、煙道ガス燃料流および/または合成ガス流からの熱回収が包含される。具体例では、合成ガス流からの熱回収には、合成ガス流の改質装置段階からの放出直後と、合成ガス流の当該プロセスからの放出直前のような、気体状炭化水素-水蒸気改質プロセスにおいて、2つの異なる地点の合成ガス流からの熱回収が包含される。

【0054】

具体例では、1つまたはそれ以上の水流は、煙道ガス燃料流が改質段階および予備改質段階から放出された後、煙道ガス燃料流が改質プロセスから放出される直前に、熱交換器の煙道ガス燃料流から熱を回収する。また具体例では、煙道ガス燃料流は、燃料流および/または気体状炭化水素流の一部と合し、次いで好適には、燃料流および/または気体状炭化水素流の一部を煙道ガス燃料流の存在下に、熱交換器内への流入直前であって煙道ガス燃料流の改質段階および予備改質段階からの放出後に、燃焼、例えば接触燃焼させて予熱することができる。改質を高温改質プロセスで行うような他の具体例では、この燃焼工程は、省略し使用しなくともよい。

10

【0055】

具体例では、水流は、合成ガス流の一部から、合成ガス流の改質装置段階からの放出直後に、熱回収し、この熱回収は、急冷熱交換器において、流入合成ガス流が、水中に浸漬させた熱交換器の水流と熱交換することによって水蒸気を発生させることによって行う。このような具体例では、熱交換器が水中に浸漬されているため、メタルダスティング状態は、水の沸騰と共に、水の沸点をメタルダスティング温度に上昇させるには不十分な圧力のため、金属温度が比較的一定に保持される結果、回避される。熱交換器は、メタルダスティング状態を受けないため、合成ガス流は、急冷熱交換器への流入直前であってもよい。したがって、熱交換器の入口の少なくとも5パイプ直径内の合成ガスパイプ部分は、好適には、耐メタルダスティング性材料(例えば、耐メタルダスティング性被膜を被覆した単一または複数の合金)から構成されるか、および/または修復および/または撤去および交換が容易なように設計される。具体例では、気体状炭化水素-水蒸気改質プロセスにおいて形成および使用される水蒸気は、その全部または大半が急冷熱交換器において形成される。また具体例では、合成ガス流は、分流して第1合成ガス流および第2合成ガス流を形成し、これら第1および第2合成ガス流の1つから熱回収する。

20

30

【0056】

具体例では、水流は、合成ガス流の気体状炭化水素-水蒸気改質プロセスからの放出直前に、かかる合成ガス流から熱回収する。また具体例では、この熱回収は、前記した空気流および燃料流についての熱回収と同じ熱交換器で実施される。他の具体例では、別々の熱交換器を用い、合成ガス流の気体状炭化水素-水蒸気改質プロセスからの放出直前に、熱回収して水流に熱を供給する。

【0057】

具体例では、1つまたはそれ以上の水流の加熱による水蒸気の形成後、水蒸気は、1つまたはそれ以上の気体状炭化水素-水蒸気流と混合して気体状炭化水素-水蒸気流を形成する。この混合は、Y字またはT字コネクタを用い、水蒸気流と気体状炭化水素流とを混合して単一の流れを形成することによって達成される。また具体例では、気体状炭化水素-水蒸気流は、予熱、例えば、前記した空気流および燃料流についての熱回収と同じまたは異なる熱交換器によって合成ガス流からの熱回収によって予熱する。気体状炭化水素流は、水蒸気改質に適した気体状炭化水素流、例えば、天然ガス、メタン流、プロパン、気体状炭化水素の混合物、精製または他の煙道ガスおよびそれらの混合物または組合せとすることができる。また具体例では、気体状炭化水素-水蒸気流中、水蒸気：気体状炭化水素の比率は、水蒸気：炭素の比率によって示すことができる。また具体例では、改質装置流中、水蒸気：炭素の比率は、1：1～12：1、例えば、2：1～10：1、3：1～8：1または4：1～6：1である。

40

50

【 0 0 5 8 】

具体例では、気体状炭化水素-水蒸気流は、1つまたはそれ以上の予備改質段階において予備改質される。また具体例では、1つまたはそれ以上の予備改質段階には、気体状炭化水素-水蒸気流の加熱および部分改質による改質流の形成が包含される。このような具体例では、部分改質は、燃料ガス流からの熱回収による気体状炭化水素-水蒸気流の1つまたはそれ以上の加熱段階と、その後の気体状炭化水素-水蒸気流の部分接触改質からなる。また具体例では、予備改質は、少なくとも2段、例えば、2～10段階、3～10段階、4～8段階、5～7段階、2つまたはそれ以上の段階、3つまたはそれ以上の段階、4つまたはそれ以上の段階または5つまたはそれ以上の段階行う。また具体例では、コーキング状態は、予備改質段階において、そのような状態を回避するような加熱および部分改質による、気体状炭化水素-水蒸気流の温度調整および/または気体状炭化水素-水蒸気流の組成調整によって回避される。加えて、具体例では、予備改質段階は、改質装置流を、メタルダスティング状態およびコーキング状態を回避する第1改質段階に提供する。

10

【 0 0 5 9 】

1つまたはそれ以上の改質装置段階において改質装置流を改質して合成ガス流を形成することは、各段階に供給される加熱した燃料流の制御を含め、本明細書に記載したように達成することができる。例えば、具体例では、改質は、1つまたはそれ以上の段階において達成でき、各段階は、(i)改質装置流を、加熱した空気流から熱を回収することによって加熱して、加熱した改質装置流と冷却した空気流を形成する段階、(ii)加熱した改質装置流の少なくとも一部を改質する段階、および(iii)加熱した燃料流の一部を、冷却した空気流の存在下に燃焼させて、次の段階用の加熱した空気流を形成する段階からなる。好適には、改質装置流は、コーキング状態およびメタルダスティング状態を、改質装置段階にわたり回避しうるように組合せた温度と組成を有する。

20

【 0 0 6 0 】

具体例では、本発明の気体状炭化水素の水蒸気改質装置は、次のような構成要素からなる。

(a) 第1燃料/空気混物流中の燃料を部分燃焼させて、改質装置モジュールによって燃焼される加熱した燃料流を形成する、燃料予熱器

(b) 燃料/空気の第2流れの一部を空気流の存在下に燃焼させて、改質装置モジュールに対し熱を供給する加熱した空気流を形成する、空気予熱器、および

30

(c) 改質装置流から合成ガス流を形成する、改質装置モジュール

【 0 0 6 1 】

燃料予熱器および空気予熱器は、任意の適した接触燃焼室を備え、また独立した接触反応器を備え、また構造触媒または非構造触媒を充填したパイプ変性セクションを備える。一般に、接触燃焼には、所定の流れ中の可燃性成分を接触酸化すると、高い発熱酸化反応の結果として熱を形成することが包含される。燃焼反応は、任意の適した触媒を用いて接触燃焼させことができ、および/または反応開始時用に着火源または火炎源を用いて非接触燃焼させることもできる。

【 0 0 6 2 】

具体例では、改質装置モジュールは、1またはそれ以上の予備改質装置段階、例えば2またはそれ以上の予備改質装置段階、3またはそれ以上の予備改質装置段階、4またはそれ以上の予備改質装置段階、5またはそれ以上の予備改質装置段階、6またはそれ以上の予備改質装置段階、7またはそれ以上の予備改質装置段階、8またはそれ以上の予備改質装置段階、9またはそれ以上の予備改質装置段階、10またはそれ以上の予備改質装置段階を含むことができる。また具体例では、改質装置モジュールは、2～10、3～8または4～7の予備改質装置段階を含むことができる。予備改質装置段階ののち、改質装置モジュールは、1～40の改質装置段階、例えば2～35の段階、3～30の段階、5～25の段階、8～20の段階、10～15の段階を含むことができる。各予備改質装置段階は、少なくとも1つの熱交換器および少なくとも1つの予備改質床を備えることができる。任意の適した熱交換器および接触予備改質床を使用することができる。

40

50

【0063】

具体例では、1つまたはそれ以上の予備改質装置段階は、PCRを備えることができる。PCRは、当該分野で既知のプリント回路熱交換器（PCHE）と類似の形態を有することができ、気体状炭化水素-水蒸気流の流路内に間隔をあけて配置した触媒室または触媒床を備え、当該流れは、一連の予備改質段階において、熱交換器または熱交換部分により交互に加熱し、次いで触媒室または触媒床によって接触部分改質する。これに関し、PCRは、一連のプレートを備えることができ、このプレートは、気体状炭化水素-水蒸気流用および燃料ガス流用の1つまたは多数の流路を、熱交換のため相互に近接した状態で有している。各流れ用の流路は、別々のプレート上にエッチング処理または他の方法で形成されており、このプレートを、積層し、拡散連結法等で連結して当該流路が相互に緊密に位置して流路壁を介して熱交換しうるような熱交換器の形態を形成することができる。積層には、エンドプレートの積層、プレートの連結および所望の熱交換器に応じた特殊形態の気体状炭化水素プレートおよび燃料ガスプレートの積層および連結が包含される。各プレート上の流路は、流れ相互間において単一パスまたはマルチパスの伝熱が得られるような形態とでき、PCRとして形成した場合、並流、クロスフローまたは向流で操作しうる形態とすることができる。具体例では、一方の流れのプレートは、マルチパスの伝熱が得られるような形態とし、他方の流れのプレートは単一パスの伝熱が得られるような形態としてもよい。

10

【0064】

気体状炭化水素-水蒸気用および燃料ガス用の各プレートは、多数の予備改質触媒室または予備改質触媒床の貫通部（penetration）、すなわち、プレートを熱交換器形態に積層し連結した際に、当該プレートが多数の熱交換領域（ここでは熱を煙道ガス燃料流路から気体状炭化水素-水蒸気流・流路内に交換移動させる）および多数の改質領域（ここでは、加熱した気体状炭化水素-水蒸気流を部分接触改質する）を形成しうるような貫通部を含むことができる。改質領域は、プレートを積層して触媒を担持または非担持状態で配置しうる触媒室を形成する際に、予備改質触媒室または触媒床の貫通部を配列することによって形成することができる。

20

【0065】

これに関し、具体例では、PCRは次のように操作することができる。気体状炭化水素-水蒸気流を、PCRの気体状炭化水素-水蒸気流・プレート流路内に流入させ、ここで、高温流れによって加熱することができ、この高温流れは、煙道ガスプレートの流路内を流動する改質装置段階からの煙道ガス燃料流とすることができる。加熱後、気体状炭化水素-水蒸気流・プレート流路は、気体状炭化水素-水蒸気流を、触媒を含む予備改質室または改質床に誘導し、ここで、気体状炭化水素-水蒸気流を部分接触改質することができる。部分改質ののち、気体状炭化水素-水蒸気流は、プレートに沿ってプレート流路内を更に進行し、ここで、この流れは、煙道ガスプレートの煙道ガスプレート流路内を流動する煙道ガスによって再加熱することができる。このようにして、部分改質には、エンドプレート、境界プレートまたは1つまたはそれ以上の煙道ガスプレートおよび気体状炭化水素-水蒸気流プレートからなる、単一の構造体において、加熱と部分改質との、多数の相互反応が包含される。

30

【0066】

予備改質装置段階の後、改質装置モジュールは、1~40の改質装置段階、例えば2~35、3~30、5~25、8~20、10~15の段階の接触改質からなることができる。改質装置モジュールは、予備改質装置段階から放出された改質装置流を合成ガスに変換するのに適した形態を有することができる。このような改質には、加熱した空気流のような高温の流れから熱回収することによって改質装置流を加熱する、1つまたはそれ以上の熱交換器が包含される。高温の流れは、1つまたはそれ以上の接触改質床において改質を促進するのに十分な熱量を改質装置流に提供することができる。改質床は、改質装置流を吸熱反応で接触改質して、改質装置流を冷却することができる。改質装置流は、次いで加熱した空気流のような高温流れからの熱回収によって再加熱でき、また1つまたはそれ以上の付加的な改質床に誘導することができる。このようにして、これらの工程を改質装置段階にわたり

40

50

反復することができる。

【0067】

具体例では、本発明の改質装置モジュールは、多数の段階からなり、各段階には次のような構成要素が包含される：(i)加熱した空気流から熱を回収して改質装置流を加熱すると共に冷却した空気流を形成する、熱交換器と、(ii)加熱した改質装置流を改質する改質床と、(iii)加熱した燃料流を燃焼させて冷却した空気流を再加熱する燃焼室。

【0068】

具体例では、本発明の改質装置は、燃料分配制御ネットワークを備え、これは、改質装置段階において各燃焼室に供給される加熱した燃料流の供給量を能動制御するような形態を有することができる。この形態は、当該装置および各熱交換器および当該装置の改質装置構成要素を、当該装置の全体にわたり空気および燃料流の圧力降下を平衡させて、適切な量の空気および燃料を改質装置段階の各燃焼室に供給しうるように設計することによって達成することができる。また具体例では、燃料分配制御ネットワークは、所定量の加熱した燃料流を、第2または次の改質装置段階の1つまたはそれ以上の燃焼室に供給し、ここには、1つまたはそれ以上の先行段階に供給される加熱した燃料流の供給量よりも少なくするような形態とすることができる。また具体例では、燃料分配制御ネットワークは、所定量の加熱した燃料流を、第2または次の改質装置段階の燃焼室の各々に供給し、ここには、1つまたはそれ以上の先行段階に供給される加熱した燃料流の供給量よりも少なくするような形態とすることができる。

10

【0069】

予備改質段階と同様に、具体例では、改質装置段階は、PCRを備えることができる。また具体例では、改質装置段階を構成するPCRは、エンドプレート、境界プレート、空気流プレート、燃料流プレートおよび改質装置流プレートを備えることができる。これらの各能動的プレートは、所定の供給流(空気流、燃料流または改質装置流)、多数の接触燃焼室貫通部および多数の接触改質床貫通部を備えることができる。積層し拡散連結法等により連結して組合せれば、各プレートの多数の接触燃焼室貫通部および多数の接触改質床貫通部は、他のプレートの対応する貫通部と共に、積層状態で配列して、多数の接触燃焼室および多数の接触改質床を形成することができる。

20

【0070】

具体例では、プリント回路反応器は次のように操作することができる。まず加熱した空気流を空気流用流路内に流入させ、改質装置プレート用流路内を流動する改質装置流と熱交換して、改質装置流を加熱すると共に空気流を冷却する。次いで、改質装置流を接触改質床に導入し、ここで、改質装置流を吸熱反応で接触改質して冷却すると共に当該流れの一部を合成ガスに変換する。次いで、再加熱した空気流を、冷却した改質装置流と熱交換し、このプロセスを多数の段階を経て反復することができる。また具体例では、加熱した燃料流は、加熱した燃料流の一部を並流で各燃焼室に供給する。また具体例では、各燃焼室には、同じ量の燃料を加熱した空気流から供給する。好適には、第1燃焼室の供給後、各燃焼室への加熱した燃料流の供給量は、先行燃焼室よりも少なくする。好適には、加熱した燃料流の供給は、受動制御される。最終的に、改質装置モジュールから放出される流れは、改質装置流から形成した合成ガスと、空気流を含む煙道ガスと、残存燃料成分と、燃料燃焼済み成分とを含む。

30

40

【0071】

具体例では、本発明の気体状炭化水素の水蒸気改質装置は、さらに、改質装置モジュールからの放出後に合成ガスから熱回収する少なくとも1つの熱交換器を備えることができる。また具体例では、本発明の改質装置は、合成ガスの一部から熱回収する少なくとも2つの熱交換器を備える。また具体例では、上記少なくとも1つの熱交換器のうち、少なくとも1つは急冷熱交換器である。急冷熱交換器は、水中に浸漬させた熱交換器とすることができる。高温の合成ガスの一部は、急冷熱交換器内にメタルダスティング温度またはそれ以上の温度で流入させ、メタルダスティング状態よりも低い温度に急冷することができる。かかる熱交換器は、水中に浸漬しているため、メタルダスティング状態を被ることは

50

ない。なぜなら、水温は、沸騰水の高い伝熱係数の結果として本質的にその沸点で一定となり、浸漬熱交換器内の金属は、本質的に水の沸点で維持されるからである。このようにして合成ガス流の急冷によって形成した流れは、改質装置モジュール内への流入前に、気体状炭化水素流と合することができる。急冷熱交換器は、メタルダスティング状態を回避できるが、急冷熱交換器の入口付近の合成ガス用パイプ部分は、メタルダスティング状態を被るため、当該装置のこの部分は、好適には耐メタルダスティング性材料または耐メタルダスティング性被膜を被覆した材料から構成するか、および/または修復、撤去および交換が容易な形態とする。

【0072】

浸漬熱交換器は、好適には合成ガス流から水への熱交換に関し熱サイホン作用に信頼性があるPCHEであり、熱交換器内を循環する水は、沸騰水と単一水相との密度が異なるからである。PCHEは、1つまたはそれ以上の合成ガスプレートおよび1つまたはそれ以上の水プレートを備え、これらは共に熱交換器の「能動的」プレートであってもよい。合成ガスプレートは、合成ガスが流動しうようエッチング処理等の方法で設けた、多数の流路を備えることができる。水プレートも水/流れが流動しうようエッチング処理等の方法で設けた、多数の流路を備えることができる。水および合成ガスは、境界プレートおよび/またはエンドプレートと共に、熱交換器形態に積層することができる。この形態によれば、PCHEは、積層し拡散連結法等により連結した一連のプレートを含み、このプレートは、多数の合成ガス流用流路と水流用流路とを相互に接近して有し、合成ガス流から水流への熱交換を行うことができる。PCHEは、エンドプレート、境界プレート、および所望の伝熱に応じ、特殊形態の合成ガス流用および水流用プレートを、積層することによって形成することができる。各プレートの流路は、複数の流れの間で単一パスまたはマルチパスの伝熱が得られるような形態を有することができる、また熱交換器に形成した際に並流、クロスフローまたは向流で操作しうる形態を有することができる。好適には、プレートから形成した熱交換器は、並流の形態を有し、これにより、熱交換器の水側の通路においてドライアウトを回避することができる。また具体例では、一方の流れのプレートはマルチパスの伝熱の形態を有する一方、他方の流れのプレートは、単一パスの伝熱の形態とすることができる。

【0073】

急冷熱交換器の水位は、ボイラーの水位制御用として既知の水位制御手段のような任意の適した方法で制御することができる。浸漬熱交換器は、熱交換器によってメタルダスティング状態の回避を確保するのに十分な水を存在させる限り、部分的にまたは完全に浸漬させてもよい。具体例では、急冷熱交換器は、気体状炭化水素流と組合せて、多量の流れを昇温させることができる。

【0074】

具体例では、合成ガス流から熱回収する少なくとも1つの熱交換器は、合成ガスの熱回収用の熱交換器である。また具体例では、合成ガス熱回収用の熱交換器は、熱を合成ガス流から次の流れから選ばれる少なくとも1つの流れに移動させる：1つまたはそれ以上の空気流、1つまたはそれ以上の燃料流、1つまたはそれ以上の水流および1つまたはそれ以上の気体状炭化水素流。また具体例では、合成ガス熱回収用の熱交換器は、多数流れ（マルチストリーム）からなることができる。合成ガス熱回収用の熱交換器は、多数流れPCHEである多数流れ熱交換器からなることができる。多数流れPCHEは、1つまたはそれ以上の合成ガス用プレートおよび1つまたはそれ以上の反応体供給プレートを備え、これらは共に、熱交換器内で能動的プレートとすることができる。合成ガス用プレートは、合成ガスが流動するようにエッチング処理などの方法で設けた多数の流路を備えることができる。反応体供給プレートは、種々の反応体供給物が流動するようにエッチング処理などの方法で設けた多数の流路を備えることができる。例えば、具体例では、反応体供給プレートは、1つまたはそれ以上の空気流用の1つまたはそれ以上の流路セット、1つまたはそれ以上の燃料流用の1つまたはそれ以上の流路セット、1つまたはそれ以上の気体状炭化水素流用の1つまたはそれ以上の流路セットおよび/または1つまたはそれ以上の水流用の

10

20

30

40

50

流路セットを備えることができる。反応体供給物および合成ガスプレートは、境界プレートおよび/またはエンドプレートと共に、積層して熱交換器形態を形成することができる。この形態によれば、PCHEは、積層し拡散連結法などで連結した一連のプレートを含み、かかるプレートは、合成ガス流および反応体供給物流用の多数の流路を、相互に近接して有して合成ガス流から反応体供給物流に熱を交換移動させることができる。積層には、エンドプレート、境界プレートおよび所望の熱交換器に応じた特殊形態の合成ガス流用プレートおよび反応体供給物流用プレートの積層が包含される。各プレート上の流路は、流れ相互間において単一パスまたはマルチパスの伝熱が得られるような形態とでき、熱交換器に形成した場合、並流、クロスフローまたは向流で操作しうる形態とすることができる。好適には、合成ガス熱回収用の熱交換器は、向流または向流に近似のマルチパスクロスフローで操作し、合成ガスからの熱回収を最大化することができる。具体例では、1またはいくつかの流れ用のプレートは、マルチパスの伝熱が得られるような形態とできるが、他の流れの1つまたはいくつか用のプレートは、単一パスの伝熱が得られるような形態とすることができる。

10

【0075】

具体例では、合成ガス流から熱回収する少なくとも1つの熱交換器は、急冷熱交換器および合成ガス熱回収用の熱交換器からなることができる。

【0076】

具体例では、本発明の改質装置は、煙道ガスの改質装置モジュールからの放出後、この煙道ガスから水流に熱回収移動しうる、少なくとも1つの熱交換器を備える。具体例では、このような熱交換器は、前記したPCHEからなり、この場合、PCHEの能動的プレートは、1つまたはそれ以上の煙道ガスプレートおよび1つまたはそれ以上の水プレートである。また具体例では、改質装置モジュールを、低下改質温度モードまたは高圧改質モードで操作する具体例と同様に、煙道ガス燃料流は、水流との熱交換用PCHEへの流入前に予熱することができる。このような予熱には、少なくとも1つの燃料流の一部または少なくとも1つの気体状炭化水素流の一部の、煙道ガス燃料流の存在下での接触燃焼が包含される。接触燃焼は、前記した空気予熱器と実質的に同じ形態を有しうる煙道ガス用予熱器で実施することができる。すなわち、煙道ガス用予熱器を用いて煙道ガスを加熱して水流に増加した熱を供給し、これにより、最終的には改質装置モジュールに供給される炭素に対する流れの比率を増加させ、所定の圧力および温度に関し改質反応の好適な平衡状態を促進し、煙道ガス用予熱器は、より低い温度およびより高い圧力の改質装置モジュールにとって、魅力的なオプションとなる。

20

30

【0077】

具体例、特に、合成ガス中高い水素濃度が所望である具体例では、本発明の改質装置は、水性ガスシフト反応器を備えることができる。水性ガスシフト反応器は、前記式(6)に示す水素の接触製造を促進することができる。

【0078】

水性ガスシフト反応器は、好適には合成ガス流を、メタルダスティング温度よりも十分に低い温度で、受入れ、同様に当該反応器からの出口平衡温度もメタルダスティング温度よりも低い。具体例では、多数の水性ガスシフト反応器を連続的に用いて、合成ガス流の水素濃度をさらに増加させることができる。水性ガスシフト反応器は、接触燃焼室と同様なものとでき、また独立した接触反応器または、構造または非構造触媒を充填し好適には適切な貴金属触媒を含みうる変性パイプセクションを備えることができる。

40

【0079】

具体例では、本発明の改質装置は、当該装置の全ての熱交換器、予備改質段階および水性ガスシフト反応器においてメタルダスティング状態およびコーキング状態を回避しうるような形態である。

【0080】

具体例では、本発明の気体状炭化水素の水蒸気改質装置は、次のような構成要素を備える。

50

(a) 熱を合成ガス流から回収して少なくとも1つの空気流に供給する、合成ガス熱回収熱交換器、

(b) 空気流を、燃料/空気混合物を形成すべく燃料流に連結されている第1空気流と第2空気流とに分離する、空気流スプリッタ、

(c) 燃料/空気混合物を、燃料予熱器に連結されている第1燃料/空気混合物と、空気予熱器に連結されている第2燃料/空気混合物とに分離する、燃料流スプリッタ、

(d) 第1燃料/空気流中の燃料を部分燃焼させて改質装置用の加熱した燃料流を形成する、燃料予熱器、

(e) 第2燃料空気流を第2空気流の存在下に燃焼させて改質装置用の加熱した空気流を形成する、空気予熱器、

(f) 加熱した気体状炭化水素流を水蒸気の存在下に部分改質して改質装置流を形成する、予備改質装置、

(g) 改質装置流を改質して合成ガス流を形成する改質装置、

(h) 合成ガス流から熱を回収して、水流から予備改質装置用の水蒸気を形成するか、または当該形成を補助する急冷熱交換器。

【0081】

次に、本発明の改質装置の具体例を、添付の図面を参照しながら詳細に説明する。なお、改質装置の詳細は、単なる実施形態であって、当業者ならばわかるような本明細書開示の方法および装置の範囲を逸脱しない限り、種々の変形例および均等例も実施できるものと理解すべきである。このような変形例の例示は、限られたものではなく、次のような要素を包含することができる：反応体流の形式および数、各熱交換器および各燃焼室/各予熱器の形式および数、予備改質段階および改質段階の形式、数および形態、材料の構造、熱交換器およびパイプの形態および寸法、パルプの配置および形式、流れの温度および圧力、種々の流れの流速および組成、採用するとすれば水性ガスシフト反応器の形式および数、および触媒の形式および組成。

【0082】

図1Aを参照すると、具体例では、気体状炭化水素流改質装置100は、少なくとも4つの反応体供給流を含むことができ、これら供給流は、気体状炭化水素供給流102、燃料供給流104、空気供給流106および水供給流108である。気体状炭化水素供給流102は、任意の水蒸気改質用気体状炭化水素流を装置100内に供給でき、天然ガス、メタン、プロパン、他の気体状炭化水素、気体状炭化水素の混合物、製練ガス、他の燃料ガス混合物またはそれらの組合せを例示することができる。好適には、気体状炭化水素供給流は、許容可能な改質および/または水性ガスシフト触媒の寿命が得られるのに十分に少ない不純物（例えば、硫黄）である。また具体例では、気体状炭化水素供給流102は天然ガスまたはメタンである。気体状炭化水素供給流102は、当該システムに適した任意の温度および圧力で改質システム100内に流入することができる。好適には、具体例では、圧力は改質装置モジュール150から放出された合成ガス流180の圧力と同じまたはそれ以上である。また具体例では、気体状炭化水素供給流102は、圧力10~100 barA、例えば、10~90 barA、10~75 barA、10~60 barA、10~50 barA、10~40 barA、10~30 barA、10~20 barA、10~18 barA、11~17 barA、12~16 barA、13~15 barAまたは13.5~14.5 barAでシステム100内に流入させる。具体例では、気体状炭化水素流102は、供給温度または室温、好適には流れの露点温度よりも高い温度のような任意の適した温度で流入する。具体例では、気体状炭化水素流102は、システム100内に、温度 -40~250、例えば、-40~250、例えば -25~200、-10~150、-10~100、0~90、0~75、5~65、0~50、15~40、15~35、20~30 または20~25 で流入させる。

【0083】

燃料供給流104は、水蒸気改質プロセスに適した任意の燃焼燃料供給流、例えば加圧スイング吸着プロセス（PSA）、メタノール製造プロセスまたはアンモニア製造プロセスからのオフガスまたは排ガスであってよく、また、単一または複数の気体状炭化水素流、天然ガス流、メタンガス流、プロパンガス流、気体状炭化水素の混合物、製練ガス、他の煙

10

20

30

40

50

道ガス、およびその混合物または組合せのような他の燃料成分を含有または豊富化することができる。また具体例では、気体状炭化水素供給流102の一部または別の気体状炭化水素流を、少なくとも燃料供給流104の一部として供給することができる。具体例では、燃料供給流104は、下流処理後の合成ガス流からの残留気体状炭化水素および/または水素を含むことができる。燃料供給流104は、改質システム100内に当該システムに適した任意の温度および圧力で流入させることができる。また燃料供給流104がPSAオフガスまたは排ガス流を含む具体例では、燃料供給流104は、システム100内に圧力10 barG未満、例えば、8 barG未満、5 barG未満、2.5 barG未満、1 barG未満、0.75 barG未満、0.5 barG未満、0.4 barG未満、0.3 barG未満、0.2 barG未満、0.15 barG未満、0.10 barG未満または0.075 barG未満で流入させる。燃料供給流104がメタノール合成パージを含む具体例では、燃料供給流104は、システム100内に実質的に高い温度で流入させることができるが、この場合、気流圧力の段階的降下に適した手段を用い、圧力を段階的に低下させる。また具体例では、燃料供給流104は、システム100内に、任意の適した温度、例えば供給温度または室温、好適には当該流れの露点よりも高い温度で流入させる。具体例では、燃料供給流104は、システム100内に温度 - 20 ~ 250 、 - 10 ~ 200 、 - 5 ~ 150 、 0 ~ 100 、 0 ~ 50 、 5 ~ 40 、 10 ~ 35 、 15 ~ 30 または20 ~ 25 で流入させる。

10

【0084】

空気供給流106は、改質システム100内の燃焼プロセスに十分な酸素を提供するのに適した任意の供給流、例えば強制空気供給流または加圧空気供給流とすることができる。具体例では、空気供給流は、付加的な酸素で豊富化するかまたは1つまたはそれ以上の粒状または気体状成分または汚染物の存在下に精製してこれら除去または減少させることができる。具体例では、空気供給流106は、システム100内に、1 barG未満の圧力、例えば0.75 barG未満、0.50 barG未満、0.40 barG未満、0.30 barG未満、0.20 barG未満、0.15 barG未満、0.10 barG未満または0.075 barG未満の圧力で流入させる。また具体例では、空気供給流106は、システム100内に、供給温度または室温、好適には流れの露点温度よりも高い温度で流入させる。また具体例では、空気供給流106は、システム100内に、温度 - 40 ~ 350 、例えば、- 30 ~ 300 、例えば - 30 ~ 300 、 - 20 ~ 250 、 - 10 ~ 200 、 - 5 ~ 150 、 0 ~ 100 、 0 ~ 50 、 5 ~ 40 、 10 ~ 35 、 15 ~ 30 または20 ~ 25 で流入する。

20

【0085】

水供給流108は任意の水供給流とでき、未処理、処理、精製、状態処理した水流とすることができる。好適には、水は処理して、操作温度および圧力に適した少なくともボイラー供給水水準に適合するよう処理して、熱交換器・スケール形成および/または過剰なブローダウン条件を回避することができる。具体例では、水供給流108は、プロセスへの流入前に水ヒータで環境温度を超えて加熱することができる。具体例では、水供給流108は、プロセスの外部で形成した水蒸気からなることができ、この場合、水蒸気は、気体状炭化水素流102に直接、改質装置モジュール150への流入前に混合でき、この場合、熱交換器形態(図1A)は変形することができる。好ましくは、全ての必要な水蒸気は、プロセス内で水流108から、プロセスからの放出またはプロセスへの流入なく、形成することができる。具体例では、水供給流108は内に適切な圧力(合成ガス流180を超える圧力)で改質装置モジュールから放出され、その圧力は例えば、10 ~ 100 barA、例えば、10 ~ 90 barA、10 ~ 75 barA、10 ~ 60 barA、10 ~ 50 barA、10 ~ 40 barA、10 ~ 20 barA、10 ~ 18 barA、11 ~ 17 barA、12 ~ 16 barA、13 ~ 15 barA、13.5 ~ 14.5 barAである。具体例では、水供給流108はシステム100内に任意の温度、例えば供給温度または室温で流入させる。具体例では、水供給流108はシステム100内に凝固点を越え凝固点に近い温度沸点未満の温度、例えば、0.1 ~ 350 、例えば2.5 ~ 250 、 5 ~ 150 、 10 ~ 125 、 15 ~ 100 、 15 ~ 75 、 15 ~ 50 、 15 ~ 40 、 15 ~ 35 、 20 ~ 30 、 20 ~ 25 で流入させる。水供給流108は熱交換器109で予熱でき、これは、合成ガス熱回収熱交換器110とは別のものとできるし、その一部とすることができる。具体例では、熱交換器109は合成ガス熱回収熱交換器110と組合せて単一のPCHEとすることができる。

30

40

【0086】

50

1つまたはそれ以上の反応体供給流、例えば2~10、3~9または4~6の反応体供給流または2、3、4、5、6、7、8、9または10の反応体供給流反応体1つまたはそれ以上の合成ガス熱回収熱交換器110で予熱することができる。具体例では、少なくとも1つの空気供給流、例えば空気供給流106または107を合成ガス熱回収熱交換器110で予熱することができる。図示した他の具体例では、合成ガス熱回収熱交換器110は、1つまたはそれ以上の反応体供給流を予熱する多相流熱交換器とすることができる。

【0087】

具体例では(図1Aの具体例を含む)、燃料供給流104は、所望により燃料流スプリッタ113を介し燃料供給流105と煙道ガス燃料流112に、合成ガス熱回収熱交換器110への流入前に分流することができる。両方の流れ105と112は次いで合成ガス熱回収熱交換器110で加熱することができる。別法として、燃料供給流104を、合成ガス熱回収熱交換器110からの放出後に、分流できるが、好適には燃焼空気流114との混合前に分流することができる。燃料供給流104は流れの分流に適した手段を用い、合成ガス熱回収熱交換器110処理の前後に、例えばT字またはY字パイプ接続を用い、分流することができ、また分流して、水流108への付加的な熱供給のため、煙道ガス燃料流160の存在下に燃焼用煙道ガス燃料流112を介し燃料供給流104からの十分な燃焼を迂回させることができる。燃料流スプリッタ113は、パイプ分岐または分流に適した他のメカニズムとでき、図示したバルブ113aまたは燃料流制御に適した分流装置を備え、分流して、流れを、受動手段を用いて、広範な流量にわたり燃料予熱器120、空気予熱器122および煙道ガス予熱器175への供給のため所望の下流燃料/空気比率に維持することができる。このような受動手段には所定の流路内の圧力降下および所望のレイノルズ係数範囲に基づく流路形態の制御が包含される。

10

20

【0088】

同様に、図1Aに示した具体例では、空気供給流106は、空気供給流107と燃焼空気流114に、合成ガス熱回収熱交換器110への流入前に空気流スプリッタ115を介し分流することができる。両方の流れ107と114は合成ガス熱回収熱交換器110で加熱することができる。具体例では、合成ガス熱回収熱交換器110はそこからの放出前に燃料/空気混合物流118の形成のため合成ガス熱回収熱交換器110の燃料供給流105と、燃焼空気流114とを混合しうるような形態を有する。別法として、空気供給流106は、合成ガス熱回収熱交換器110からの放出後に、分流することができる。空気流スプリッタ115は、燃焼空気流114を、燃料/空気流スプリッタ116への連結前に燃料供給流105に連結できる限り、合成ガス熱交換用熱交換器110の前段または後段のいずれか段階の空気供給流の流れを分流するのに適した任意の手段とでき、例えば、T字またはY字パイプ連結を例示できる。空気流スプリッタ115は、十分な量の空気供給流106を、燃焼空気流114を介し燃料供給流105に、好適には燃料/空気流スプリッタ116への供給前に迂回させて、燃料予熱器120の燃料供給流105からの燃料の部分燃焼に十分な空気を含む燃料/空気混合物流を形成することができる。空気流スプリッタ115は、パイプの分岐または他の適した流れ分流メカニズムであってよく、また図示したバルブ115、または他の適した分流および制御装置を備えることができ、空気流は、広範な流れ最大度にわたり、燃料予熱器120および空気予熱器122への供給のために所望の下流燃料/空気比率を維持するような受動手段を用い、分流および制御することができる。このような受動手段には、所定の流路において圧力降下および所望のレイノルズ係数範囲に基づく流路形態の制御が包含される。

30

40

【0089】

合成ガス熱回収熱交換器110は、流入高温流と低温流との間で並流、向流またはクロスフロー熱交換を用い、熱交換することができる。好適には、合成ガス熱回収熱交換器は、PCHEであり、向流熱交換器または向流熱交換に近似物を用い、マルチバスクロスフロー交換で全てが向流方向で熱交換する。また具体例では、合成ガス熱回収熱交換器は、熱を合成ガスから熱を、改質システム100から放出されて、例えば、加圧スイング吸着システム、膜分離システム、メタノール製造システムまたはアンモニア製造システムにおいてさらなる処理される前に、回収する。合成ガス熱回収熱交換器110は、熱を合成ガス流190から回収して、1つまたはそれ以上の気体状炭化水素流、1つまたはそれ以上の燃料流、1つま

50

たはそれ以上の空気流および/または1つまたはそれ以上の水流を含め、1つまたはそれ以上の反応体供給流を予熱することができる。メタルダスティングの回避または減少のため、合成ガス流190は、好適には、合成ガス熱回収熱交換器110内にメタルダスティング温度より低温で流入させる。好適には、合成ガス流190は合成ガス熱回収熱交換器110から付加的な下流処理に適した圧力と温度で放出される。

【0090】

具体例では、合成ガス熱回収熱交換器110は、図2A-Cに図示するように、一連のプレートから形成したPCHEを備えることができる。プレートは、相互に積層し拡散連結法などにより連結して合し、高温流れと低温流れの間で熱交換することができる。一般に、各流れの流路は、プレートにおいてエッチング処理、圧延または他の方法で形成でき、熱交換器通過の1つまたはそれ以上の流れの圧力降下を抑制しながら所望の熱交換が得られる形態を形成することができる。好適には、合成ガス流190の流入はメタルダスティング温度よりも低く、これにより、メタルダスティング状態を合成ガス熱回収熱交換器110内で確実に回避することができる。

10

【0091】

図2A-Cを参照すると、具体例では、合成ガス熱回収熱交換器110は、1つまたはそれ以上の境界プレート210、1つまたはそれ以上の合成ガスプレート230および1つまたはそれ以上の反応体供給プレート260を備えることができる。図2A-Cに示した具体例では、プレートは、適切なエンドプレート(図示せず)と共に、適切に積層して熱交換器を形成すれば、熱交換器109を備えた合成ガス熱回収熱交換器110を形成することができる。各プレートは、熱交換器110の目的および状態に適した材料から製造することができる。構成プレート210、230および230に適した材料の例示は、各々、個別に表1に示した厚みを有することができる。具体例では、各プレートは1.6mmの厚みである。

20

【0092】

図2Aは、境界プレート210を示し、これは合成ガス出口214と共に合成ガス入口213に接続する少なくとも1つの流路212を有する合成ガス流路211を備える。境界プレート210は、確実に、全ての反応体供給プレート260が高温流れプレートを境界プレート210または合成ガスプレート230のいずれか側または両側に保持し、積層体の高さにわたり熱負荷と熱流束のバランスを補助することができる。境界プレート210は1つまたはそれ以上の独立した流路212を備えることができ、これは、稜部に近接した状態で、安全な圧力閉込めおよび伝熱性能と圧力降下との経済的に有効な組合せが得られる。具体例では、独立した各流路212は概略半円形の断面からなり、表1に示した寸法を有することができる。具体例では、独立した各流路212は幅約1.95mm、深さ約1.10mmおよび稜部0.4mmの半円断面を有することができる。各流路212の具体的数値を開示したが、合成ガス流路211は、システムの個々の必要性に応じた適切な形態の各流路に関し適切な数値を有することができる。

30

【0093】

図2Aは、合成ガス流路211をマルチパス流路として示すが、流路211は、多数の独立した流路からなる直線的な向流、並流、クロスフローまたは単一パス流路を備えることもできる。具体例では、合成ガス流路211は、1つよりも多数のパスを備えることができ、各パスは、流動方向が逆転する単一形態であり、例えば、2~100パス、5~75パス、10~60パス、15~50パスまたは20~40パスを含む。好適には、合成ガス流路211は、5またはそれ以上、10またはそれ以上、15またはそれ以上、20またはそれ以上、25またはそれ以上または30またはそれ以上のマルチループ流路を備え、このマルチループ流路ではパスは熱交換の間クロスフローであり、また合成ガスは、反応体供給プレート260上を、前記流れに対しほぼ向流方向に流動する。

40

【0094】

境界プレート210は、空気供給流貫通部215および216、燃焼空気流貫通部217、燃料供給流貫通部218、燃料/空気混物流貫通部227、煙道ガス燃料貫通部219および220、気体状炭化水素供給流貫通部221および222、合成ガス流貫通部223および224、および水流貫通部

50

225および226を備えることができる。

【0095】

図2Bを参照すると、合成ガスプレート230は、合成ガス入口231、合成ガス出口232および合成ガス流路233を備える。合成ガス流路233は、1つまたはそれ以上の独立した合成ガス流路234を備えることができる。流路234および隣接する稜部は、安全な圧力閉込めおよび伝熱性能と圧力降下との経済的に有効な組合せが得られる。具体例では、独立した各合成ガス流路234は概略半円形の断面からなり、表1に示した寸法を有することができる。具体例では、独立した各流路234は幅約1.95 mm、深さ約1.10 mmおよび稜部0.4 mmの半円断面を有することができる。各流路234の具体的数値を開示したが、合成ガス流路233は、システムの個々の必要性に応じた適切な形態の各流路に関し適切な数値を有することができる。

10

【0096】

図2Bは、合成ガス流路233をマルチパス流路として示すが、流路233は、多数の独立した流路からなる直線的な向流、並流、クロスフローまたは単一パス流路を備えることもできる。具体例では、合成ガス流路233は、1つよりも多数のパスを備えることができ、各パスは、流動方向が逆転する単一形態であり、例えば、2~100パス、5~75パス、10~60パス、15~50パスまたは20~40パスを含む。好適には、合成ガス流路233は、5またはそれ以上、10またはそれ以上、15またはそれ以上、20またはそれ以上、25またはそれ以上または30またはそれ以上のマルチループ流路を備え、このマルチループ流路ではパスは熱交換の間クロスフローであり、また合成ガスは、反応体供給プレート260上を、前記流れに対しほぼ向流方向に流動する。

20

【0097】

合成ガスプレート230は、空気供給流貫通部235および236、燃焼空気流貫通部237、燃料供給流貫通部238、燃料/空気混合物流貫通部247、煙道ガス燃料貫通部239および240、気体状炭化水素供給流貫通部241および242、合成ガス流貫通部243および244、および水流貫通部245および246を備えることができる。

【0098】

図2Cを参照すると、反応体供給プレート260は、水流路261を有し、これは、水流入口262および水流出口263に接続する(反応体供給プレート260の下方左手部分に図示)。水流路261は、1つまたはそれ以上の独立した流路264を備えることができる。反応体供給プレート260のこの部分は、熱交換器に形成すると、熱交換器109の水流に相当する〔図1A、参照〕。流路264および隣接する稜部は、安全な圧力閉込めおよび伝熱性能と圧力降下との経済的に有効な組合せが得られる。具体例では、独立した各水流路264は概略半円形の断面からなり、表1に示した寸法を有することができる。具体例では、独立した各流路264は幅約1.90 mm、深さ約1.10 mmおよび稜部0.4 mmの半円断面を有することができる。各流路264の具体的数値を開示したが、水流261は、システムの個々の必要性に応じた適切な形態の各流路に関し適切な数値を有することができる。

30

【0099】

図2Cは、水流路261をマルチパス流路として示すが、流路261は、多数の独立した流路からなる直線的な向流、並流、クロスフローまたは単一パス流路を備えることもできる。具体例では、水流路261は、1つよりも多数のパスを備えることができ、各パスは、流動方向が逆転する単一形態であり、例えば、2~100パス、5~75パス、10~60パス、15~50パスまたは20~40パスを含む。好適には、水流路261は、5またはそれ以上、10またはそれ以上、15またはそれ以上、20またはそれ以上、25またはそれ以上または30またはそれ以上のマルチループ流路を備え、このマルチループ流路ではパスは熱交換の間クロスフローであるが、水流は合成ガス流に対しほぼ向流方向に流動する。

40

【0100】

反応体供給プレート260は、また空気供給入口266および空気供給出口267を有する空気供給流路265、燃焼空気供給入口269を有する燃焼空気供給流路268、燃料供給入口271を有する燃料供給流路270および燃料/空気混合物流出口272、煙道ガス燃料入口274および煙

50

道ガス燃料出口275を有する煙道ガス燃料流路273、および気体状炭化水素入口277および気体状炭化水素出口278を有する気体状炭化水素流路276を備える。各流路265、268、270、273および276は、各々、1つまたはそれ以上の独立した流路279、280、281、282および283を有することができる。一般に、各独立した流路279、280、281、282および283および隣接する稜部は、安全な圧力閉込めおよび伝熱性能と圧力降下との経済的に有効な組合せが得られる。具体例では、独立した各流路279、280、281、282および283は各々概略半円形の断面からなり、表1に示した寸法を有することができる。具体例では、独立した各流路279、280、281、282および283は幅約1.90 mm、深さ約1.10 mmおよび稜部0.4 mmの半円断面を有することができる。具体例では、独立した流路283の入口および出口部分はともに幅約1.75 mm、深さ約1.00 mmおよび稜部0.5mmの半円断面を有することができる。各流路279、280、281、282および283の具体的な数値を開示したが、流路279、280、281、282および283は、システムの個々の必要性に応じた適切な形態の各流路に関し適切な数値を有することができる。

10

20

30

40

50

【0101】

図2Cは、流路265、268、270、273および276を直線的クロスフローまたは単一パス流路として示すが、具体例では、流路265、268、270、273および276は、各々独立して、1つまたはそれ以上のパスからなり、各パスは、流動方向が逆転する単一形態であり、例えば、2～20パス、2～10パスまたは2～5パスを含む。好適には、流路265、268、270、273および276は、直線的または単一クロスフローパスを含む。図2Cにおいて、燃焼空気流路268は、流路268を流動する空気と流路270を流動する燃料を同じ出口である燃料/空気混合物流出口272に誘導することによって、図1Aの燃焼空気流114を熱交換器110内の燃料供給流105と混合しうるような形態を有する。このような形態をとれば、図1Aに示すような合成ガス熱回収熱交換器110の下流でこれら流れを別々に合する必要がない。

【0102】

反応体供給プレート260は、空気供給流貫通部285および286、燃焼空気流貫通部287、燃料供給流貫通部288、燃料/空気混合物流貫通部289、煙道ガス燃料流貫通部290および291、気体状炭化水素供給流貫通部292および293、合成ガス流貫通部294および295、および水流貫通部296および297を備えることができる。

【0103】

具体例では、合成ガス熱回収熱交換器110の具体例の形成に用いたプレートは、任意の順序で、積層し、拡散連結法等により連結して熱交換器を形成することができる。具体例では、プレートは、次のような順序で積層し、拡散形成法等により連結することができる：少なくとも1つのエンドプレート（図示せず）、1つの境界プレート210、多数の熱交換セル（各熱交換セルは反応体供給プレート260を備える）、次いで合成ガスプレート230、1つの付加的な反応体供給プレート260、1つの境界プレート210、および少なくとも1つのエンドプレート（図示せず）。したがって、具体例では、所定の積層体のプリント回路熱交換プレートの順序は次のようなパターンとすることができる：（エンドプレート = E、境界プレート210 = B、反応体供給プレート260 = R、合成ガス供給プレート230 = S）：E B R S R S R S ... R S R B E。エンドプレートは、流路回路を有しないブランクプレートを有し、また絶縁して伝熱を向上させ、熱損を限定している。エンドプレートは、貫通部の配列によって形成した流れ室および流れ進行通路に対し蓋として機能し、例えば、流れ室に流体連通した状態の開口部またはヘッダを介し、熱交換器110への所定流れの接続を支持することができる。したがって、エンドプレートは、各貫通部の圧力の許容および開口部またはヘッダの支持に関して十分な厚みとすべきである。具体例では、エンドプレートが他のプレートよりも厚い場合、単一のエンドプレートを熱交換器164の各端部に用いる。他の具体例では、多数のエンドプレートを、支持またはヘッダまたは開口部の形成に十分な厚みで、各端部に用いることができる。

【0104】

具体例では、合成ガス熱回収熱交換器110は、5～30の熱交換セル、例えば7～25、8～20、9～17または10～15の熱交換セルを備え、各熱交換セルは、反応体供

給プレート260および合成ガスプレート230を備える。燃料としてPSAオフガスを用い2 S C M Hの天然ガスを改質する好適な具体例では、合成ガス熱回収熱交換器110は、少なくとも14の熱交換セルを備える。好適な一具体例では、合成ガス熱回収熱交換器110は、2つの境界プレート210、14の熱交換セル、付加的な反応体供給プレート260および5つのエンドプレートを備え、高さ57.75 mmの積層体が得られるような各厚み1.65 mmのプレートを備える。プレートおよび熱交換セルの数は、製造の必要性、熱交換効率、供給流および他のパラメータに応じて変化させることができる。

【0105】

種々のプレートを積層し拡散連結法などにより連結して熱交換器を形成する場合、好適には、各プレート上の種々の対応する貫通部を整列させて、種々の反応体供給物用の流動アクセス通路または流れ室を形成する。具体例では、空気流貫通部215、235および285および216、236および286を整列させて、アクセス流路または流れ室を形成し、これらを介して、空気流107を、熱交換器の反応体供給プレート260から各々供給および流出させることができる。具体例では、燃焼空気流貫通部217、237および287を整列させて、アクセス流路または流れ室を形成し、これらを介し、燃焼空気流114を熱交換器の反応体供給プレート260に供給することができる。具体例では、燃料供給流貫通部218、238および288を整列させて、流路または流れ室を形成し、これらを介し、燃料供給流105を、熱交換器の反応体供給プレート260に供給することができる。具体例では、燃料/空気混物流貫通部27、247および289を整列させて、流路または流れ室を形成し、これらを介し、燃料供給流107を空気流114と共に、熱交換器の反応体供給プレート260に流出させることができる。具体例では、煙道ガス供給流貫通部219、239および290、220、240および291を整列させて、流路または流れ室を形成し、これらを介し、煙道ガス燃料供給流112を、熱交換器の反応体供給プレート260に各々供給することができる。具体例では、気体状炭化水素供給流貫通部221、241および292、222、242および293を整列させて、アクセス流路または流れ室を形成し、これらを介し、気体状炭化水素供給流102を、熱交換器の反応体供給プレート260に各々供給することができる。具体例では、合成ガス供給流貫通部213、231および294、224、244および295を整列させて、アクセス流路または流れ室を形成し、これらを介し、合成ガス流190を、熱交換器の合成ガスプレート230および境界プレート210に各々供給することができる。具体例では、水流供給流貫通部225、245および277、226、246および296を整列させて、アクセス流路または流れ室を形成し、これらを介し、水供給流108を、熱交換器の反応体供給プレート260に各々流出させることができる。

【0106】

種々の貫通部の整列に加え、プレートの積層は好適には、流路265、268、270、273および276を形成する独立した流路を、流路211および/または233を形成する独立した流路と近接した状態で配置して、各独立した流路の壁部を介し所定の流れの間での伝熱を促進することができる。

【0107】

操作に際し、気体状炭化水素流102は、合成ガス熱回収熱交換器110内に、それが改質装置システム100内に流入する実質的な圧力および温度で流入させ、熱交換器110から圧力10~100 barA、例えば10~90 barA、10~75 barA、10~60 barA、10~50 barA、10~40 barA、10~30 barA、10~20 barA、10~18 barA、11~17 barA、12~16 barA、13~15 barA、13.5~14.5 barAにて、温度200~375、例えば225~375、250~370、275~365、300~360 および325~355 で放出させることができる。好適には、合成ガス熱回収熱交換器110から放出される流れ102の温度は、合成ガス流190の温度の100以内、例えば、90、80、70、60、50、40、30 または20 以内の温度である。好適には、気体状炭化水素流102の熱交換器110通過の圧力降下は、0.50 barA未満、例えば0.40 barA未満、0.30 barA未満、0.20 barA未満または0.10 barA未満である。

【0108】

具体例では、燃料供給流105は、合成ガス熱回収熱交換器110内に圧力10 barG未満、例えば8未満、5未満、2.5未満、1未満、0.75未満、0.5未満、0.4未満、0.3未満、0.2未満、

0.15未満、0.10未満または0.075未満で流入させることができる。具体例では、燃料供給流105は、合成ガス熱回収熱交換器110内に、任意の適した温度、例えば供給温度または室温で流入させ。具体例では、燃料供給流105は、合成ガス熱回収熱交換器110内に温度 - 40 ~ 350 、例えば -30 ~ 300 、 -20 ~ 250 、 -10 ~ 200 、 -5 ~ 150 、 0 ~ 100 、 0 ~ 50 、 5 ~ 40 、 10 ~ 35 、 15 ~ 30 または20 ~ 25 で流入させる。具体例では、燃料供給流105は、熱交換器110から圧力10 barG未満、例えば8 barG未満、5 barG未満、2.5 barG未満、1.0 barG未満、0.75 barG未満、0.5 barG未満、0.4 barG未満、0.3 barG未満、0.2 barG未満、0.15 barG未満、0.10 barG未満または0.075 barG未満および温度200 ~ 375 、例えば225 ~ 375 、 250 ~ 370 、 275 ~ 365 、 300 ~ 360 または325 ~ 355 で放出される。好適には、合成ガス熱回収熱交換器110から放出される流れ105の温度は、合成ガス流190の温度の100 以内、例えば90 以内、80 以内、70 以内、60 以内、50 以内、40 以内、30 以内または20 以内の温度である。好適には、熱交換器110を通過する燃料供給流105の圧力降下は、0.10 bar未満、例えば0.09 bar未満、0.07 bar未満、0.06 bar未満または0.05 bar未満である。

【 0 1 0 9 】

煙道ガス燃料流112は、合成ガス熱回収熱交換器110内に圧力10 barG未満、8 barG未満、5 barG未満、2.5 barG未満、1 barG未満、0.75 barG未満、0.5 barG未満、0.4 barG未満、0.3 barG未満、0.2 barG未満、0.15 barG未満、0.10 barG未満または0.075 barG未満および任意の適した温度、例えば供給温度または室温、例えば - 40 ~ 350 、例えば -30 ~ 300 、 -20 ~ 250 、 -10 ~ 200 、 -5 ~ 150 、 0 ~ 100 、 0 ~ 50 、 5 ~ 40 、 10 ~ 35 、 15 ~ 30 または20 ~ 25 で流入させることができる。具体例では、煙道ガス燃料流112は、熱交換器110から圧力10 barG未満、例えば8 barG未満、5 barG未満、2.5 barG未満、1 barG未満、0.75 barG未満、0.5 barG未満、0.4 barG未満、0.3 barG未満、0.2 barG未満、0.15 barG未満、0.10 barG未満または0.075 barG未満および温度200 ~ 375 、例えば225 ~ 375 、 250 ~ 370 、 275 ~ 365 、 300 ~ 360 または325 ~ 355 で放出される。好適には、合成ガス熱回収熱交換器110から放出される流れ112の温度は、合成ガス流190の温度の100 以内、例えば90 以内、80 以内、70 以内、60 以内、50 以内、40 以内、30 以内または20 以内の温度である。好適には、熱交換器110を通過する煙道ガス燃料流112の圧力降下は、0.10 bar未満、例えば0.09 bar未満、0.07 bar未満、0.06 bar未満または0.05 bar未満である。

【 0 1 1 0 】

燃焼空気流114は、合成ガス熱回収熱交換器110内に圧力1 barG未満、0.75 barG未満、0.5 barG未満、0.3 barG未満、0.2 barG未満、0.15 barG未満、0.1 barG未満、または0.075 barG未満および任意の適した温度、例えば供給温度または室温、例えば - 40 ~ 350 、例えば -30 ~ 300 、 -20 ~ 250 、 -10 ~ 200 、 -5 ~ 150 、 0 ~ 100 、 0 ~ 50 、 5 ~ 40 、 10 ~ 35 、 15 ~ 30 または20 ~ 25 で流入させることができる。具体例では、燃焼空気流114は、熱交換器110から圧力1 barG未満、例えば0.75 barG未満、0.5 barG未満、0.4 barG未満、0.3 barG未満、0.2 barG未満、0.15 barG未満、0.10 barG未満または0.075 barG未満および温度200 ~ 375 、例えば225 ~ 375 、 250 ~ 370 、 275 ~ 365 、 300 ~ 360 または325 ~ 355 で放出される。好適には、合成ガス熱回収熱交換器110から放出される流れ114の温度は、合成ガス流190の温度の100 以内、例えば90 以内、80 以内、70 以内、60 以内、50 以内、40 以内、30 以内または20 以内の温度である。好適には、熱交換器110を通過する燃焼空気流114の圧力降下は、0.10 bar未満、例えば0.09 bar未満、0.07 bar未満、0.06 bar未満または0.05 bar未満である。

【 0 1 1 1 】

空気供給流107は、合成ガス熱回収熱交換器110から圧力1 barG未満、例えば0.75 barG未満、0.50 barG未満、0.40 barG未満、0.30 barG未満、0.20 barG未満、0.15 barG未満、0.10 barG未満または0.075 barG未満および任意の適した温度、例えば供給温度または室温、例えば温度 - 40 ~ 350 、例えば -30 ~ 300 、 -20 ~ 250 、 -10 ~ 200 、 -5 ~ 150 、 0 ~ 100 、 0 ~ 50 、 5 ~ 40 、 10 ~ 35 、 15 ~ 30 または20 ~ 25 で流入させることが

できる。具体例では、空気供給流107は、熱交換器110から圧力1 barG未満、例えば、0.75 barG未満、0.50 barG未満、0.40 barG未満、0.30 barG未満、0.20 barG未満、0.15 barG未満、0.10 barG未満または0.075 barG未満および温度200～375、例えば225～375、250～370、275～365、300～360または325～355で放出される。好適には、合成ガス熱回収熱交換器110から放出される流れ107の温度は、合成ガス流190の温度の100以内、例えば90以内、80以内、70以内、60以内、50以内、40以内、30以内または20以内の温度である。好適には、熱交換器110を通過する空気供給流107の圧力降下は、0.10 bar未満、例えば0.09 bar未満、0.07 bar未満、0.06 bar未満または0.05 bar未満である。

【0112】

合成ガス流190は、合成ガス熱回収熱交換器110内に温度200～450、例えば300～420、325～400、350～400、375～400、385～400または385～395および合成ガス流180の圧力よりも低い圧力、例えば10～100 barA、例えば10～90 barA、10～75 barA、10～60 barA、10～50 barA、10～40 barA、10～30 barA、10～20 barA、10～18 barA、11～17 barA、12～16 barA、13～15 barA、13.5～14.5 barAで流入させることができ、また熱交換器110から温度75～200、例えば100～180、125～170または130～150および圧力10～100 barA、例えば10～90 barA、10～75 barA、10～60 barA、10～50 barA、10～40 barA、10～30 barA、10～20 barA、10～18 barA、11～17 barA、12～16 barA、13～15 barA、13.5～14.0 barAで放出させることができる。好適には、合成ガスの熱交換器110通過の圧力降下は、0.50 bar未満、例えば0.40 bar未満、0.30 bar未満、0.20 bar未満または0.10 bar未満である。

【0113】

合成ガス熱回収熱交換器110から放出される合成ガス流191は、熱交換器109に誘導し、ここで水流108と熱交換させることができる。好適には、熱交換器109は、熱交換器110と組合せて単一のPCHEを形成する。合成ガス流は、熱交換器109（熱交換器109の一部または別々の交換器としかは問わない）内に、熱交換器110から放出された温度および圧力で流入させることができ、また熱交換器109から温度75～200、例えば100～180、125～170または130～150および圧力10～100 barA、例えば10～90 barA、10～75 barA、10～60 barA、10～50 barA、10～40 barA、10～30 barA、10～20 barA、10～18 barA、11～17 barA、12～16 barA、13～15 barAまたは13.5～14.5 barAで放出させることができる。好適には、水流108は熱交換器110から合成ガス流191の入口温度の20以内の温度で放出させる。

【0114】

水流108は、熱交換器109（熱交換器110の一部または別々の交換器としかは問わない）内に、実質的にシステム100への流入時の温度および圧力で流入させることができ、また熱交換器109から温度95～200、例えば110～190、115～180、120～170、130～170または130～150および改質モジュール150から放出される流れ180の圧力と同じまたは高い圧力、例えば10～100 barA、例えば10～90 barA、10～75 barA、10～60 barA、10～50 barA、10～40 barA、10～30 barA、10～20 barA、10～18 barA、11～17 barA、12～16 barA、13～15 barA、13.5～14.5 barAで放出させることができる。

【0115】

燃焼空気流114は、合成ガス熱回収熱交換器110内または図1Aに示すような熱交換器110から放出後の燃料供給流105と合して、燃料/空気混合物流118を形成し、この燃料/空気混合物流118を燃料/空気流スプリッタ116を介し分流して、燃料予熱混合物119および空気予熱混合物117を形成することができる。燃料/空気流スプリッタ116は、パイプ接続または他の好適な流れ分流メカニズムとすることができ、バルブ、または他の適した流れ制御用分流装置を備えることができ、燃料/空気流は、広範な流れ最大度にわたり、燃料予熱器120および空気予熱器122への供給のために所望の下流燃料/空気比率を維持しうるような受動手段を用い、分流および流れ制御することができる。

【0116】

10

20

30

40

50

別の具体例として、合成ガス熱回収熱交換器に対して流入し流出する燃料流および空気流および予熱器に対する処理についての詳細な形態を、図1Bに示して明らかにする。図1Bは、燃料供給流105、燃焼空気流114および空気流107についての、合成ガス熱回収熱交換器110の一部への流入状態を示す。図1Bにおいて、燃焼空気流114は、燃料予熱器120への流入前に燃料供給流105と合さずに、これに代えて、燃料予熱流119aと混合しており、これは、この具体例では予熱器120において空気/燃料混合物ではない。このような場合、燃料供給流105を、空気予熱燃料流117aおよび燃料予熱流119aに分流することができ、いずれの流れも燃焼空気流114からの空気を含んでおらず、燃料流117aは、純粋な燃料流として予熱器122に供給することができる。このような場合、抵抗回路網および圧力パラ

10

20

30

40

50

【0117】

図1Aを参照すると、燃料予熱混合物119は、燃料予熱器120で部分接触燃焼させて、燃料流124の改質に熱を供給することができる。燃料予熱器120は、燃料予熱混合物119の燃料を部分接触燃焼させるのに適した接触燃焼室とでき、また構造または非構造触媒を充填した別の接触反応器を備えることもでき、また構造または非構造触媒を充填した変性パイプセクションを備えることもできる。具体例では、燃料予熱混合物119中の燃料は、部分的にしか接触燃焼しない。なぜなら、燃料予熱混合物119中の空気量が燃料の完全燃焼には意図的に不十分なものとしているからである。好適な具体例では、燃料予熱器120内に流入する燃料予熱混合物119がメタルダスティング温度よりも低く、改質装置燃料流124がメタルダスティング温度よりも高い場合には、燃料予熱器120は、好適には耐メタルダスティング性材料または耐メタルダスティング性金属被膜を被覆した金属から製造するかおよび/または修復および/または撤去および交換が容易な形態を有する。

【0118】

好適な燃料予熱混合物119は、メタルダスティング状態よりも低い温度、例えば400 未満、375 未満、360 未満、350 未満、325 未満または300 未満を示す。好適には、燃料予熱混合物119の圧力は10 barG未満、例えば、8 barG未満、5 barG未満、2.5 barG未満、1 barG未満、0.75 barG未満、0.5 barG未満、0.4 barG未満、0.3 barG未満、0.2 barG未満、0.15 barG未満、0.10 barG未満または0.075 barG未満である。好適には、燃料予熱混合物119の量は、過剰の燃料と完全燃焼させた場合、付加的な反応体の制御を要せずに、必要な改質装置燃料温度が得られるほどに十分なものとする。

【0119】

好適には、改質装置燃料流124は、メタルダスティング状態よりも高い温度、例えば775 を超える温度、780 を超える温度、785 を超える温度、790 を超える温度、795 を超える温度、800 を超える温度、805 を超える温度、810 を超える温度、または815 を超える温度を示す。好適には、改質装置予熱混合物124の圧力は10 barG未満、例えば、8 barG未満、5 barG未満、2.5 barG未満、1 barG未満、0.75 barG未満、0.5 barG未満、0.4 barG未満、0.3 barG未満、0.2 barG未満、0.15 barG未満、0.10 barG未満または0.075 barGまたは0.05 barG未満である。

【0120】

空気予熱混合物117は、空気予熱器122において空気供給流107の存在下に燃焼させて、改質空気流126を形成することができる。空気予熱器122は、空気予熱混合物117の燃料を接触燃焼させるのに適した接触燃焼室とでき、また構造または非構造触媒を充填した別の接触反応器を備えることもでき、また構造または非構造触媒を充填した変性パイプセクシ

オンを備えることもできる。燃料予熱器120とは異なり、空気予熱混合物117中の燃料は完全燃焼または実質的に完全燃焼される。なぜなら、空気予熱器122中の空気量が付加的な燃焼下流生成物に変換するのに限られていないからである。好適な具体例では、燃料予熱器122に流入する空気予熱混合物117は、メタルダスティング温度よりも低く、改質装置空気流126は、メタルダスティング温度よりも高いために、空気予熱器122ではメタルダスティング状態が起こりえ、そのため、空気予熱器122は好適には、耐メタルダスティング性金属または耐メタルダスティング性被膜を被覆した金属から製造するかおよび/または修復および/または撤去および交換が容易な形態を有する。メタルダスティング状態の発生の局地化およびメタルダスティング状態にさらされる改質装置システム100の構成成分の限定化によって、システムコストと、使用および修復/保守管理の利便性を最小化することができる。

【0121】

一般に、空気予熱混合物117は、メタルダスティング状態よりも低い温度、例えば400未満、375未満、360未満、350未満、325未満または300未満を示す。好適には、空気予熱混合物117の圧力は1 barG未満、例えば、0.75 barG未満、0.5 barG未満、0.40 barG未満、0.30 barG未満、0.20 barG未満、0.15 barG未満、0.10 barG未満、0.075 barG未満または0.05 barG未満である。好適には、空気予熱混合物117の量は、過剰の空気と完全燃焼させた場合、付加的な反応体の制御を要せずに、必要な改質装置空気流が得られるほどに十分な量とする。

【0122】

空気供給流107は、空気予熱器122内に、実質的に合成ガス熱回収熱交換器110から放出される温度および圧力、例えばメタルダスティング温度よりも低い温度で流入させることができ、また空気予熱器122から改質装置空気流126としてメタルダスティング温度よりも高い温度、例えば800を超える温度、815を超える温度、830を超える温度、840を超える温度、850を超える温度、860を超える温度、875を超える温度、890を超える温度、または900を超える温度を示す。好適には、改質装置空気流126の圧力は1 barG未満、例えば、0.75 barG未満、0.50 barG未満、0.40 barG未満、0.30 barG未満、0.20 barG未満、0.15 barG未満、0.10 barG未満、0.075 barG未満または0.05 barG未満である。

【0123】

図1Aに示すように、合成ガス熱回収熱交換器110からの放出後、燃料ガス流112は、改質装置モジュール150からの煙道ガス燃料流160と合して燃料含有煙道ガス燃料流162を形成する。燃料含有煙道ガス燃料流162は、煙道ガス予熱器175において燃料含有煙道ガス燃料流162中の燃料成分の接触燃焼を介して燃焼させ、加熱した煙道ガス燃料流163を形成する。別法として、煙道ガス燃料流112を、煙道ガス予熱器175に直接供給し、ここで煙道ガス燃料流160と混合し、次いで燃焼させて加熱した煙道ガス燃料流163を形成することができる。加熱した煙道ガス燃料流163は、付加的な熱を、熱交換器109からの放出後に熱交換器164において水流108に対し供給することができる。そこから、加熱した煙道ガス燃料流163は、煙道ガスとして排気するかまたは付加的な下流処理に付すことができる。

【0124】

煙道ガス予熱器175は、燃料含有煙道ガス燃料流162(または燃料流112、燃料流112を煙道ガス予熱器175に直接接続した場合)中の燃料を接触燃焼させて燃料含有煙道ガス燃料流162に熱供給するのに適した接触燃焼室とでき、また構造または非構造触媒を充填した別の接触反応器を備えることもでき、また構造または非構造触媒を充填した変性パイプセクションを備えることもできる。好適には、燃料含有煙道ガス燃料流162は、煙道ガス予熱器175内に、温度200~450、例えば225~440、250~425、275~420、300~410、325~400または350~390および圧力1 barG未満、例えば、0.75 barG未満、0.50 barG未満、0.40 barG未満、0.30 barG未満、0.20 barG未満、0.15 barG未満、0.10 barG未満、0.075 barG未満または0.05 barG未満で流入させ、また煙道ガス予熱器175から加熱した煙道ガス燃料流163として温度250~550、例えば275~525、300~500、350~490、375~475または400~450および圧力1 barG未満、例えば、0.75 barG未満、0.50

barG未満、0.40 barG未満、0.30 barG未満、0.20 barG未満、0.15 barG未満、0.10 barG未満、0.075 barG未満または0.05 barG未満で放出させる。

【0125】

熱交換器164は、加熱した煙道ガス燃料流163から水流108に熱交換移動させるのに適したいずれの熱交換器とすることができる。具体例では、熱交換器164は図3A-Bに示した一連のプレートから構成されるPCHEを備えることができる。プレートは、積層体を形成し拡散連結法等により相互に連結して熱交換器164を形成し、流入高温流れと流入低温流れの間で熱交換することができる。一般に、各流れの流路は、エッチング処理、圧延または他の方法で形成でき、熱交換器通過の1つまたはそれ以上の流れの圧力降下を抑制しながら所望の熱交換が得られる形態を形成することができる。好適には、熱交換器164に対し流出入する流れは熱交換器内でメタルダスティング状態を回避または減少させるような温度、圧力および組成条件に維持される。

10

【0126】

図3A-Bを参照すると、具体例では、熱交換器164は1つまたはそれ以上の水流プレート320および1つまたはそれ以上の加熱した煙道ガスプレート350を備えることができる。各プレートは、熱交換器164の目的および存在する条件に適した材料から構成することができる。プレート320および350の製造に好適な材料の例示は316ステンレススチールおよび304ステンレススチールである。水流プレート320および煙道ガスプレート350は、個別に表1に示した厚みを有することができる。具体例では、各プレートは1.6 mmの厚みである。

20

【0127】

図3Aは加熱した煙道ガス燃料流路351を有する加熱した煙道ガス燃料流路350を示し、これは、加熱した煙道ガス燃料流入口353および加熱した煙道ガス燃料流出口356に接続している。加熱した煙道ガス入口353は加熱した煙道ガス燃料流163を分流して加熱した煙道ガス燃料流流路351からなる多数の独立した流路355に供給することができる。加熱した煙道ガス出口356は流れを流路355に再接続して煙道ガス燃料流163を再形成し、熱交換器164から放出される。加熱した煙道ガス燃料流入口353および加熱した煙道ガス燃料流出口356は加熱した煙道ガス燃料流貫通部358および加熱した煙道ガス燃料流出口貫通部357に接続し、また加熱した煙道ガス燃料流路350には水入口貫通部354および水出口貫通部352が含まれる。流路355および隣接する稜部は、安全な圧力閉込めおよび伝熱性能と圧力降下との経済的に有効な組合せが得られるような寸法を有することができる。具体例では、独立した流路355は各々概略半円形の断面からなり、表1に示した寸法を有することができる。具体例では、独立した流路355は幅約1.90 mm、深さ約1.10 mmおよび稜部0.4 mmの半円断面を有することができる。流路355の具体的な数値を開示したが、水流路351は、システムの個々の必要性に応じた適切な形態の各流路に関し適切な数値を有することができる。

30

【0128】

図3Aは、直線的なクロスフロー又は単一パス流路としての加熱した煙道ガス流流路351を示し、具体例では、加熱した煙道ガス流流路351は1つよりも多数のパスを備えることができ、各パスは、流動方向が逆転する単一形態であり、例えば、2~20パス、2~10パス、2~5パスを含む。好適には、煙道ガス流流路351は、熱交換の間、直線的なクロスフロー又は単一パス流路であるが、水流は、水流の一般流れに対し向流方向に流動する。

40

【0129】

図3Bは、水流路321を有する水供給プレート320を示し、これは、水流入口326および水流出口323に接続する。水流路321は、1つまたはそれ以上の独立した流路325を備えることができる。水流入口326および水流出口323は、各々水流入口貫通部324および水流出口貫通部322に接続し、また水供給プレート320は、加熱した煙道ガス燃料流出口貫通部327および加熱した煙道ガス燃料流入口貫通部328を含む。流路325および稜部は、安全な圧力閉込めおよび伝熱性能と圧力降下との経済的に有効な組合せが得られるような寸法を有することができる。具体例では、独立した流路325は各々概略半円形の断面からなり、表1に示した寸法を有することができる。具体例では、独立した流路325は幅約1.63 mm、深

50

さ約0.75 mmおよび稜部0.4 mmの半円断面を有することができる。流路325の具体的数値を開示したが、水流路321は、システムの個々の必要性に応じた適切な形態の各流路に関し適切な数値を有することができる。

【0130】

図3Bは、水流路321をマルチパス流路として示すが、流路321は、多数の独立した流路からなる直線的な向流、並流、クロスフローまたは単一パス流路を備えることもできる。具体例では、水流路321は、1つよりも多数のパスを備えることができ、各パスは、流動方向が逆転する単一形態であり、例えば、2~100パス、5~75パス、10~60パス、15~50パスまたは20~40パスを含む。好適には、水流路321は、5またはそれ以上、10またはそれ以上、15またはそれ以上、20またはそれ以上、25またはそれ以上または30またはそれ以上のマルチループ流路を備え、このマルチループ流路ではパスは熱交換の間クロスフローであるが、水流は、加熱した煙道ガス燃料流に対しほぼ向流方向に流動する。

10

【0131】

具体例では、熱交換器164の具体例の形成に用いたプレートは、任意の順序で、積層し、拡散連結法等により連結して熱交換器164を形成することができる。具体例では、プレートは、次のような順序で積層し、拡散形成法等により連結することができる：少なくとも1つのエンドプレート（図示せず）、多数の熱交換セル（各熱交換セルは加熱した煙道ガス燃料流プレート350を備える）、次いで水流供給プレート320、次いで最終の加熱した煙道ガス燃料流プレート350、および少なくとも1つのエンドプレート（図示せず）。したがって、熱交換器164用の所定の積層体のプリント回路熱交換プレートの順序は次のようなパターンとすることができる：（エンドプレート=E、燃焼ガスプレート350=F、水流供給プレート320=W）：E F W F F W F F W F ... F W F F W F E。エンドプレートは、流路回路を有しないブランクプレートを有し、また絶縁して伝熱を向上させ、熱損を限定している。エンドプレートは、貫通部の配列によって形成した流れ室および流れ進行通路に対し蓋として機能し、例えば、流れ室に流体連通した状態の開口部またはヘッダを介し、熱交換器164への所定流れの接続を支持することができる。したがって、エンドプレートは、各貫通部の圧力の許容および開口部またはヘッダの支持に関して十分な厚みとすべきである。具体例では、エンドプレートが他のプレートよりも厚い場合、単一のエンドプレートを熱交換器164の各端部に用いる。他の具体例では、多数のエンドプレートを、支持またはヘッダまたは開口部の形成に十分な厚みで、各端部に用いることができる。

20

30

【0132】

具体例では、熱交換器164は、2~30の熱交換セル、例えば2~25、7~20、8~17または10~15の熱交換セルを備え、各熱交換セルは、加熱した煙道ガス燃料流プレート350、次いで水流供給プレート320、次いで加熱した煙道ガス燃料流プレート350からなる。燃料としてPSAオフガスを用い2SCMHの天然ガスを改質する好適な具体例では、熱交換器164は、少なくとも10の熱交換セルを備える。好適な一具体例では、熱交換器164は、10の熱交換セルを備え、各熱交換セルは、加熱した煙道ガス燃料流プレート350、次いで水流供給プレート320とからなり、付加的な加熱した煙道ガス燃料流プレート350および合計30の能動的プレート用の6つのエンドプレートを備える。プレートおよび熱交換セルの数は、製造の必要性、熱交換効率などのパラメータに応じて変化させることができる。

40

【0133】

種々のプレートを積層し拡散連結法などにより連結して熱交換器を形成する場合、好適には、加熱した煙道ガス燃料流入口貫通部358および加熱した煙道ガス燃料流出口貫通部357を、水供給流プレート320上の加熱した煙道ガス燃料流入口貫通部328および加熱した煙道ガス燃料流出口貫通部327と共に整列させて、加熱した煙道ガス燃料流用の入口および出口のアクセス流路または流れ室を形成する。加えて、好適には、水流入口貫通部324および326と、水流出口貫通部322および355を同様に整列して、水流用の入口および出口のアクセス流路または流れ室を形成する。プレートの積層は、同様に好適には流路321およ

50

び351を相互に緊密に配置して、独立した流路325および355の壁部を介し流れ間の熱交換を促進する。

【0134】

具体例では、水流108は、熱交換器110内に、実質的に合成ガス熱回収熱交換器110から放出される温度および圧力で流入し、また熱交換器164から温度120～210、例えば130～205、150～200または175～195および圧力10～100 barA、例えば10～90 barA、10～75 barA、10～60 barA、10～50 barA、10～40 barA、10～30 barA、10～20 barA、10～18 barA、11～17 barA、12～16 barA、13～15 barA、13.5～14.5 barAで放出することができる。好適には、熱交換器164を通過する水流108の圧力降下は、1 bar未満、例えば0.75 bar未満、0.60 bar未満、0.50 bar未満、0.40 bar未満または0.30 bar未満である。

10

【0135】

加熱した煙道ガス燃料流163は、熱交換器164内に、実質的に煙道ガス予熱器175から放出される温度および圧力で流入し、また熱交換器164から温度120～200、例えば125～180、130～160または140～150および圧力0.02 barG未満、例えば、0.015 barG未満または0.010 barG未満で放出させる。

【0136】

水流108は、熱交換器164からの放出後、急冷熱交換器165内に流入し、ここで、さらに加熱して改質プロセス用の水蒸気を発生させることができる。急冷熱交換器165は、合成ガス急冷流170の急冷に使用することができる。合成ガス急冷流170は、改質装置モジュール150から放出された合成ガス流180の一部とすることができる。合成ガス流180は、合成ガス流スプリッタ184を用い分流して、合成ガス急冷流170および合成ガス流182を形成することができる。合成ガス流スプリッタ184は、合成ガス流180の流れの分流に適した手段、例えばT字またはY字パイプ接続とすることができ、所望の量の流れを各方向に供給して、急冷熱交換器165の十分な水蒸気製造および任意の水性ガスシフト反応器186の十分な水素製造および合成ガス熱回収熱交換器110内に流入する合成ガスの十分な温度および圧力を確保することができる。好適には、急冷熱交換器165および熱交換器166は、合成ガス急冷流170の流れが、システム100が操作される所望の吹止め範囲において乱流状態を維持しうるような形態を有する。

20

【0137】

熱交換器166は、急冷熱交換器165の水中に浸漬したままである限り、メタルダスティング状態を熱交換器内で回避することができる。なぜなら、熱交換器の温度は、水の沸点を超える温度には決してならず、水温は実質的に相転位の間に一定に維持されるからである。急冷熱交換器165によって回避できるが、メタルダスティング状態は、急冷熱交換器165に隣接する合成ガス急冷流170において起こり、このため、合成ガス急冷流170の一部は好適には、耐メタルダスティング性金属または耐メタルダスティング性被膜を被覆した金属から製造するかおよび/または修復および/または撤去および交換が容易な形態を有する。理想的には、メタルダスティング状態を被る合成ガス急冷流170の一部は、修復、保守管理および交換を最小化するような形態を有する。具体例では、流れ170のメタルダスティング状態は、好適には、急冷熱交換器165の入口の5パイプ直径内に限定され、このため、システムのこの部分のパイプは、耐メタルダスティング性金属または耐メタルダスティング性被膜を被覆した金属から製造するかおよび/または修復および/または撤去および交換が容易な形態を有する。この方法によれば、メタルダスティング状態を合成ガス急冷流170の小さい部分に局在化しつつ、水蒸気を高温合成ガスから発生させて、改質段階に使用することができる。急冷熱交換器165は、また水蒸気出口167および水ブローダウン168を備える。急冷熱交換器165で形成した水蒸気は、水蒸気出口167を介して通過し、さらにシステム100内に供給することができる。排水および溶解性固形物は、バルブ169の作動による水ブローダウン168によって定期的にブローダウンし、急冷熱交換器165のスケール堆積を防止または制限することができる。

30

40

【0138】

熱交換器166は、熱交換器164からの放出後、水流108からの水中に一部または完全に浸

50

漬させることができる。熱交換器166および当該熱交換器166が合成ガス急冷流170から水へ移動させた熱によって大量の水蒸気が形成され、改質装置モジュール150で使用される。具体例では、熱交換器166は、図4 A-Dに示すような一連のプレートから構成されるPCHEを備えることができる。プレートは、合して積層体を形成し、拡散連結法等により相互に連結させて熱交換器166を形成し、流入する高温および低温流れの間で熱交換させることができる。一般に、各流れの流路は、エッチング処理、圧延または他の方法で形成でき、熱交換器通過の1つまたはそれ以上の流れの圧力降下を抑制しながら所望の熱交換が得られる形態を形成することができる。好適には、熱交換器166に対し流出入する流れは熱交換器内でメタルダスティング状態を回避または減少させるような温度、圧力および組成条件に維持される。

10

【0139】

図4 A-Dに関する具体例では、熱交換器166は、1つまたはそれ以上の水プレート410、1つまたはそれ以上の合成ガス急冷流プレート420、1つまたはそれ以上のエンドプレート430、および1つまたはそれ以上のボトムエンドプレート440を備えることができる。各プレートは、熱交換器166の目的および存在する条件に適した材料から構成することができる。プレート320および350の製造に好適な材料の例示は316ステンレススチールおよび304ステンレススチールである。プレートは、個別に表1に示した厚みを有することができる。具体例では、各プレートは1.6 mmの厚みである。

【0140】

図4 Aは、水流路411を有する水プレート410を示し、これは、水流入口412および水流出口413に接続する。水流路412は、1つまたはそれ以上の独立した、流路414を形成する流路325を備えることができる。水流出口413は、熱交換器166の出口用の流路414に再合流させることができる。流路414は、熱交換器166の水の熱サイホン沸騰が得られるような形態を有することができ、また任意で好適な形態および寸法で形成することができる。具体例では、独立した流路414は各々概略半円形の断面からなり、表1に示した寸法を有することができる。具体例では、独立した流路414は幅約2.6 mm、深さ約1.10 mmおよび稜部0.4 mmの半円断面を有することができる。流路414の具体的数値を開示したが、水流路414は、システムの個々の必要性に応じた適切な形態の各流路に関し適切な数値を有することができる。

20

【0141】

具体例では、水流入口412および出口413は、幅約0.6~3.5 mm、深さ約0.3~1.75 mmおよび稜部0.3~1.5 mmの概略半円形の断面を有することができ、独立した流路414と同じまたは異なる寸法を有することができる。具体例では、水流入口412および出口413は、各々幅約2.6 mm、深さ約1.10 mmおよび稜部0.4 mmの概略半円形の断面を有することができる。図4 Aは、水流路411を直線的な向流、並流または単一パス流路として示すが、具体例では、水流路411は、1つよりも多数のパスを備えることができ、各パスは、流動方向が逆転する単一形態であり、例えば、2~20パス、2~10パスおよび2~5パスを含む。好適には、水流路411は、直線的または単一パス向流流路からなる。図4 Aに示すように、各水流プレート410には、合成ガス急冷流入口および出口貫通部415および416が包含される。

30

40

【0142】

図4 Bを参照すると、合成ガス急冷流プレート420は、合成ガス急冷流流路421を有し、これは、合成ガス急冷流入口貫通部422および合成ガス急冷流出口貫通部423に接続させることができる。合成ガス急冷流入口貫通部422は、入口流路426に連通し、これは更に分岐して、流路421を構成する、1つまたはそれ以上の独立した流路424を形成することができる。合成ガス急冷流出口423は、多数の出口流路425を再合流することができ、これは、熱交換器出口用の独立した流路424を再合流させることができる。入口および出口流路426および425および、独立した流路424は、共に概略半円形の断面を有することができ、表1に示した寸法を有することができる。具体例では、独立した流路424は幅約1.9 mm、深さ約1.10 mmおよび稜部0.4 mmの半円断面を有することができる。具体例では、具体例では、入

50

口および出口流路426および425は、共に幅約2.2 mm、深さ約1.10 mmおよび稜部0.4 mmの半円断面を有することができる。流路414について具体的数値を開示したが、水流路411は、システムの個々の必要性に応じた適切な形態の各流路に関し適切な数値を有することができる。

【0143】

図4Bは、合成ガス急冷流路421を直線的向流または並流または単一パス流路として示すが、具体例では、合成ガス急冷流路421は、1つまたはそれ以上のパスからなり、各パスは、流動方向が逆転する単一形態であり、例えば、2～20パス、2～10パスまたは2～5パスを含む。好適には、合成ガス急冷流路421は、直線的または単一パス並流の流路からなる。

10

【0144】

具体例では、熱交換器166の具体例の形成に使用されるプレートは、任意の順序で、積層し、拡散連結法等により連結して熱交換器166を形成することができる。具体例では、プレートは、次のような順序で積層し、拡散形成法等により連結することができる：少なくとも1つのトップエンドプレート430(図4C)、多数の熱交換セル(各熱交換セルは水プレート410を備える)、次いで合成ガス急冷流プレート420、次いで1つの付加的な水プレート、次いで少なくとも1つのボトムエンドプレート440。したがって、熱交換器166用の所定の積層体のプリント回路熱交換プレートの順序は次のようなパターンとすることができる：(水プレート410=W、合成ガス急冷流プレート=S)：WSWSWS...WSWSWS。具体例では、その形態は、交互配置の水プレート410および合成ガス急冷流プレート420と共に1つの追加の水プレート410とからなるセルを含み、このプレートは、積層体において最後の合成ガス急冷流プレート420用の連結プレートとして機能する。エンドプレートは、流路回路を有しないブランクプレートを有し、また絶縁して伝熱を向上させ、熱損を限定している。具体例では、多数のエンドプレートを各端部に用いることができる。エンドプレートは、境界プレートに対向するエンドプレートについては通路用の壁部として機能し、また熱交換器166の所定の流れの貫通部および支持連結部に対する蓋として機能し、例えば、開口部またはヘッダとして機能する。したがって、エンドプレートは、各貫通部の圧力の許容および開口部またはヘッダの支持に関して十分な厚みとすべきである。具体例では、エンドプレートが他のプレートよりも厚い場合、単一のエンドプレートを熱交換器166の各端部に用いる。他の具体例では、多数のエンドプレートを、支持、またはヘッダまたは開口部の形成に十分な厚みで、各端部に用いることができる。具体例では、熱交換器166は、15～25 mmの高さを有する積層体からなることができる。

20

30

【0145】

具体例では、トップエンドプレート430は、合成ガス流入口貫通部432および合成ガス流出口貫通部431を各々合成ガス急冷流の入口および出口として含む。種々のプレートを積層し拡散連結法などにより連結して熱交換器を形成する場合、合成ガス流入口貫通部432および合成ガス流出口貫通部431を、好適には、次のような要素と共に整列させて、合成ガス急冷流用の入口および出口流れアクセス流路を形成することができる：合成ガス急冷流入口貫通部422および合成ガス急冷流出口貫通部423(合成ガス急冷流プレート420)、合成ガス急冷流入口および出口貫通部414および415(水プレート410)。プレートの積層は、同様に好適には流路411および421を相互に緊密に配置して、独立した流路414および424の壁部を介し流れ間の熱交換を促進する。流れパスおよび流路がアクセスする貫通部を有しないようなプレートおよび流れに関し、各流路の端部で積層したプレート端部にヘッダを付設でき、例えば、溶接して、所定の流路内を流動する流れの配送および/または集合を促進することができる。

40

【0146】

具体例では、熱交換器166は、1～15の熱交換セル、例えば2～10、3～8、4～7または5～7の熱交換セルを備え、各熱交換セルは、水プレート410、次いで合成ガス急冷流プレート420からなる。燃料としてPSAオフガスを用い2SCMHの天然ガスを改質する好適な具体例では、熱交換器166は、少なくとも4つの熱交換セルを備える。一具体例で

50

は、熱交換器166は、4つの熱交換セルを備え、各熱交換セルは、水プレート410、次いで合成ガス急冷流プレート420と、4つエンドプレートおよび9つの能動的プレートを備える。プレートおよび熱交換セルの数は、製造の必要性、熱交換効率などのパラメータに応じて変化させることができる。

【0147】

水流108は、熱交換器165内に、実質的に熱交換器165から放出される温度および圧力で流入し、また熱交換器165から改質装置水蒸気供給流172として飽和水蒸気温度に等しい温度、例えば温度175~225、180~210、185~205、190~205または190~200および圧力10~100 barA、例えば10~90 barA、10~75 barA、10~60 barA、10~50 barA、10~40 barA、10~30 barA、10~20 barA、10~18 barA、11~17 barA、12~16 barA、13~15 barA、13.5~14.5 barAで放出することができる。 10

【0148】

合成ガス急冷流170は、急冷熱交換器165内に、温度700~1000、例えば750~975、800~950、825~925または850~900および圧力5~120 barA、例えば10~100 barA、10~80 barA、10~60 barA、10~50 barA、10~40 barA、10~30 barA、10~20 barA、10~18 barA、11~17 barA、12~16 barA、13~15 barAまたは13.5~14.5 barAで流入させることができ、また熱交換器165から温度180~210、185~205、190~205または195~200および圧力5~120 barA、例えば10~100 barA、10~75 barA、10~60 barA、10~50 barA、10~40 barA、10~30 barA、10~20 barA、10~18 barA、11~17 barA、12~16 barA、13~15 barA、13.5~14.5 barAで放出させることができる。好適には、熱交換器165を通過する合成ガス急冷流170の圧力降下は、0.1 bar未満、例えば0.075 bar未満または0.05 bar未満である。 20

【0149】

水流108は、急冷熱交換器165で水蒸気になるまで加熱し、その時点で、急冷熱交換器165から水蒸気出口167を介し改質水蒸気供給流172として放出させることができる。改質水蒸気供給流172は、水蒸気102を合成ガス熱回収熱交換器110から放出させた後、気体状炭化水素流102に合して、気体状/炭化水素水蒸気流174を形成することができる。改質水蒸気供給流172および気体状炭化水素流102は、適切な方法、例えばY字またはT字コネクタを用い一緒に混合するかまたは一方の流れを他方の流れに添加して、単一の流れを形成することができる。流れを合したのち、気体状炭化水素-水蒸気流174を第1予備改質段階の改質装置モジュール150に供給することができる。具体例では、改質水蒸気供給流172に関し、背圧調整器を気体状炭化水素流102との混合前の流路に配置して、安定な沸騰状態（反応開始時）、性能変化および他の遷移状態を補助し、これにより液体としての水が急騰して改質装置モジュールに入ることを回避することができる、または水蒸気流が改質装置で欠乏して改質装置および/または予備改質装置でコーキングを引起すことを回避することができる。具体例では、気体状炭化水素流に関し、調節弁を改質水蒸気供給流172との混合前の流路内に配置することができる。 30

【0150】

急冷熱交換器165の急冷後、合成ガス急冷流170は、急冷熱交換器165から急冷した合成ガス流171としてバルブ185を通過させて放出させることができ、このバルブは、急冷した合成ガス171の合成ガス再混合機188への供給量を制御または調節するのに適したバルブである。バルブ185の通過後、急冷した合成ガス流171は、合成ガス流182と合成ガス再混合機188で混合することができる。合成ガス流182は、合成ガススプリッタ184から固定抵抗器187を介し供給させるが、この抵抗器は、単なるオリフィスまたは他の高温流れ制御手段とすることができる。一般に、合成ガス流182は、バルブの使用には温度が高い。好適には、合成ガス流182は、温度700~1000、例えば750~975、800~950、825~925、850~900または800~950および圧力5~120 barA、例えば10~100 barA、10~80 barA、10~60 barA、10~50 barA、10~40 barA、10~30 barA、10~20 barA、10~18 barA、11~17 barA、12~16 barA、13~15 barA、13.5~14.5 barAである。 40

【0151】

合成ガス再混合機188は、2つの流れを混合、例えば、Y字コネクタまたはT字コネクタを用いて複数の流れを一緒に混合して単一の流れを形成するか、または一方の流れを他の流れに添加混合して混合するのに適した装置とすることができる。合成ガス流182の温度は、急冷した合成ガス流171の温度に対し相対的であるため、再混合した合成ガス流189の一部および合成ガス流182の一部は、メタルダスティング状態を被る。したがって、合成ガス流182の一部、すなわち再混合機188の約5パイプ直径範囲内および再混合した合成ガス流189の一部、すなわち再混合機188の約5パイプ直径範囲内は、好適には耐メタルダスティング性合金または耐メタルダスティング性被膜を被覆した合金から製造するかおよび/または修復および/または撤去および交換が容易な形態を有する。

【0152】

再混合ののち、再混合した合成ガス流189は、任意の水性ガスシフト反応器186に供給し、ここで付加的な水素を、水性ガスシフト反応を介し発生させる。水性ガス反応器の使用の場合、再混合した合成ガス流189の温度は、温度250~350、例えば275~325、280~310、290~305 または295~300 である。

【0153】

水性ガスシフト反応器186からの放出後、合成ガス流190は、合成ガス熱回収熱交換器110に供給でき、ここで反応体供給流、例えば気体状炭化水素流102、煙道ガス燃料流112、燃料供給流105、空気供給流107、燃焼空気流114および水流108(熱交換器109が合成ガス熱回収熱交換器110の一部である場合)に対し、熱供給することができる。高温の水性ガスシフト反応器186から放出された合成ガス流190は、温度250~450、例えば275~450、300~440、325~430、350~420、375~410 または380~400 および圧力10~100 barA、例えば10~80 barA、10~60 barA、10~50 barA、10~40 barA、10~30 barA、10~20 barA、10~18 barA、11~17 barA、12~16 barA、13~15 barA、13.5~14.5 barA である。

【0154】

水蒸気改質装置の別の形態の例示を図5に示す。図示するように、水蒸気改質装置500は、図1Aおよび/または図1Bに示した装置と実質的に同じであるが、ただし、水蒸気改質装置500において、煙道ガス燃料流512を合成ガス熱交換器510に迂回させ、煙道ガス燃料流160と、煙道ガス予熱器175への流入直前に合して燃料豊富煙道ガス燃料流162を形成させる点で、異なっている。煙道ガス燃料流512は、煙道ガス燃料流160と、任意の方法、例えばY字またはT字コネクタを用いて一緒に混合して単一の流れを形成するかまたは一方の流れを他方の流れに添加混合して、混合することができる。煙道ガス燃料流512は、合成ガス熱交換器510を迂回するため、合成ガス熱回収熱交換器110は、形態が僅かに異なり、4つの反応体供給流のみ(燃料供給流105、空気供給流107、燃焼空気流114、気体状炭化水素供給流109)を処理し、また合成ガス流190がそこを流動する。

【0155】

合成ガス熱回収熱交換器510を形成するプレートの形態の例示反応体図6A-Cに示す。図6A-Cを参照すると、具体例では、合成ガス熱回収熱交換器510は、一連のプレートから構成されるPCHEを備えることができ、このプレートは、合して積層体を形成し、拡散連結法等により相互に連結させ、流入する高温および低温流れの間で熱交換させることができる。一般に、各流れの流路は、エッチング処理、圧延または他の方法で形成でき、熱交換器通過の1つまたはそれ以上の流れの圧力降下を抑制しながら所望の熱交換が得られる形態を形成することができる。好適には、熱交換器510に対し流入する流れは熱交換器内でメタルダスティング状態を回避または減少させるような温度、圧力および組成条件に維持される。大半の場合、熱交換器510に対し流入する流れは、メタルダスティング温度未満である。一般に、合成ガス熱回収熱交換器510は、合成ガス熱回収熱交換器110(図1および図2A-C)と実質的に同じであり、ただし、合成ガス熱回収熱交換器510は、煙道ガス燃料流512を加熱しない点で異なっている。したがって、ごく僅かな例外を除き、好適なプレートおよび流路寸法、厚みおよび各プレートの構造材料、およびプロセス条件などは、実質的に図2A-Cに関する記載と同じである。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 6 】

図 6 A - C を参照すると、具体例では、合成ガス熱回収熱交換器510は、1つまたはそれ以上の境界プレート610、1つまたはそれ以上の反応体供給プレート625および1つまたはそれ以上の合ガスプレート650を備えることができる。図 6 A - C に示した具体例では、プレートは、適切に積層して熱交換器を形成すれば、熱交換器109（図5、参照）を備えた合成ガス熱回収熱交換器510を形成することができる。各プレートは、熱交換器110の目的および状態に適した材料から製造することができる。図 6 A は、独立した流路612を含む合ガス流路611を有する境界プレート610を示し、この流路612は、合ガス入口613を合ガス出口614に接続する。図 6 A は、合ガス流路611をマルチパス流路として示すが、流路611は、多数の独立した流路612からなる直線的な向流、並流、クロスフローまたは単一パス流路を備えることもできる。具体例では、流路611は、1つよりも多数のパスを備えることができ、各パスは、流動方向が逆転する単一形態であり、例えば、2～100パス、5～75パス、10～60パス、15～50パスまたは20～40パスを含む。好適には、合ガス流路611は、5またはそれ以上、10またはそれ以上、15またはそれ以上、20またはそれ以上、25またはそれ以上または30またはそれ以上のマルチパス流路を備え、このマルチパス流路ではパスは熱交換の間クロスフローであるが、水流は、反応体供給プレート260上を、加熱した煙道ガス燃料流に対しほぼ向流方向に流動する。境界プレート610は、また空気流貫通部615、燃焼空気流貫通部616、燃料流貫通部617、燃料/空気混合物貫通部661、気体状炭化水素流貫通部618、水流貫通部619および合成ガス流貫通部620を備える。境界プレート610は、確実に、全ての反応体供給プレート625が高温流れプレートを境界プレート610または合成ガスプレート650のいずれか側または両側に保持し、積層体の高さにわたり熱負荷と熱流束のバランスを補助することができる。境界プレート610は、1つまたはそれ以上の流路612を備えることができる。

10

20

【 0 1 5 7 】

図 6 B を参照すると、合成ガスプレート650は、合成ガス入口651、合成ガス出口652および合成ガス流路653を備える。合成ガス流路653は、1つまたはそれ以上の合成ガスの独立した流路654を備える。合成ガスの独立した流路654は、その特定の数を開示したが、合成ガス流路653は、システムの個々の必要性に応じて適切な形態を有し適切な数を有する独立した流路を備えることができるものと、理解すべきである。

30

【 0 1 5 8 】

図 6 B は、特定数のパスを有する合成ガス流路653を示し、具体例では、合成ガス流路653は、1つよりも多数のパスを備えることができ、各パスは、流動方向が逆転する単一形態であり、例えば、2～100パス、5～75パス、10～60パス、15～50パスまたは20～40パスを含む。好適には、合成ガス流路653は、5またはそれ以上、10またはそれ以上、15またはそれ以上、20またはそれ以上、25またはそれ以上または30またはそれ以上のマルチパス流路を備え、このマルチパス流路ではパスは熱交換の間クロスフローであり、また合成ガスは、反応体供給プレート525上を、前記流れに対しほぼ向流方向に流動する。合成ガスプレート650はまた空気流シフト655、燃焼空気流処理する656、燃料流貫通部657、燃料/空気混合物貫通部663、気体状炭化水素流貫通部658、水流貫通部659および合成ガス貫通部660からなる。

40

【 0 1 5 9 】

図 6 C を参照すると、反応体供給流625は、空気流貫通部621、燃焼空気流貫通部622、燃料流貫通部623、燃料/空気混合物貫通部662、気体状炭化水素流貫通部、水流貫通部626および合成ガス流貫通部646を有する。反応体供給流625は、空気入口628および空気出口629を有する空気流路627、燃焼空気入口631を有する燃焼空気流路630、燃料入口633および燃料/空気混合物出口634を有する燃料流路632、および気体状炭化水素入口636および気体状炭化水素出口637を有する気体状炭化水素流路635を備える。各流路627、630、632および635は、各々、多数の独立した流路638、639、640および641を備えることができる。一般に、各独立した流路638、639、640および641および隣接した稜部は、安全な圧力閉込めおよび伝熱性能と圧力降下との経済的に有効な組合せが得られるような寸法を有する

50

114も存在しないし、煙道ガス予熱器も省略されている。その結果、合成ガス熱回収熱交換器710は、図6 A-Cに関する記載のような形態を有することができる。図7の形態は、改質装置が、図1 Aのシステムに対し、高温で操作される状況を想定したものである。このような状況下、合成ガス流180および煙道ガス燃料流160は、温度約1000 で改質段階から放出される。このような高温では、図1 Aまたは5における燃焼室175による補助は不要である。なぜなら、所定の水蒸気対炭素の比率に関し、高温での改質はより高いメタン変換を提供し、また合成ガス流180および煙道ガス燃料流160から回収される付加的な熱は、高温での改質に必要な水蒸気を発生に充分だからである。

【0165】

図1 A、5および7を参照すると、各改質装置100、500および700は、改質装置モジュール150を備える。改質装置モジュール150は、気体状炭化水素-水蒸気流174を改質して、合成ガス流180および煙道ガス燃料流160を形成する。改質プロセスの間、改質燃料流124は、改質空気流126の存在下に燃焼させて、付加的な熱を改質プロセスに提供する。改質装置モジュール150の具体例の例示を図8に示す。図8に示すように、具体例では、改質装置モジュール150は、予備改質装置800および改質装置820を備えることができる。予備改質装置800は多数の段階801、802および803を含み、これらの段階は、熱交換を、気体状炭化水素-水蒸気流174と煙道ガス燃料流160との間で熱交換器804、805および806において行い、次いで気体状炭化水素-水蒸気流174の部分接触改質を、接触改質室または床807、808および809で行う。図8の具体例は、3つの予備改質段階801~803を示すが、予備改質段階の数は、システムの条件に応じて1~10と、変化させることができる。好適には、メタルダスティング状態およびコーキング状態を、予備改質段階にわたり回避する。操作に際し、予備改質装置800には、気体状炭化水素-水蒸気流174を、煙道ガス燃料流160からの熱回収によって加熱し、次いで加熱した気体状炭化水素-水蒸気流174を部分接触改質する、多数の相互反応または段階が包含される。

【0166】

具体例では、予備改質装置800は、図9 A~Eに示した一連のプレートから構成されるPCRを備え、これらプレートは、積層し拡散連結法等により連結してPCRを形成することができる。このようなPCRは、PCHEと類似の形態を有し、触媒室または触媒床を、所定の間隔で気体状炭化水素-水蒸気流174の流路内に備え、流れを交互に煙道ガス燃料流160によって加熱し、次いで接触改質することができる。PCRは、一連のプレートから構成することができる。これらプレートを、積層体に合し、相互に拡散連結し、流路を構成する流路の相互緊密な配置によって高温流と低温流との間で熱交換を行い、気体状炭化水素-水蒸気流174の接触改質を行う。積層には、エンドプレート、境界プレートおよび所望の熱交換器に応じた特殊形態の気体状炭化水素流プレートおよび煙道ガスプレートの積層が包含される。一般に、各プレートの流路は、エッチング処理、圧延または他の好適な方法でプレート上の流路として形成でき、所望の熱交換を、PCR横断する1つまたはそれ以上の流れの圧力降下を抑制しながら達成することができる。各プレート上の流路は、単一または多数のパス熱交換を流れの間で得られるような形態を有し、また並流、クロスフローまたは向流で操作しうるような形態を有することができる。具体例では、一方の流れのプレートを多数のパスを有する形態とし、他方の流れのプレートを単一のパスを有する形態とすることができる。好適には、PCRに対し流出入する流れは、PCR内においてメタルダスティング状態を回避/減少させるような温度、圧力および組成で維持する。図9 A~Eの具体例は、3つの予備改質段階を備える。

【0167】

図9 A~Eを参照すると、具体例では、PCRは、1つまたはそれ以上の境界プレート910、1つまたはそれ以上の煙道ガス燃料流プレート920、1つまたはそれ以上の気体状炭化水素流プレート950、1つまたはそれ以上のトップエンドプレート970および1つまたはそれ以上のボトムエンドプレート980を備えることができる。流れパスおよび流路がアクセスする貫通部を有しないようなプレートおよび流れに関し、各流路の端部で積層したプレート端部にヘッダを付設でき、例えば、溶接して、所定の流路内を流動する流れの配送お

10

20

30

40

50

よび/または集合を促進することができる。具体例では、かかるヘッダは、片側に開口部を有するようなパイプまたはチューブの一部からなり、パイプまたはチューブ内に各流路の各流れが直接流入することができる。図9A～Eは、ともに絶縁カットアウトAを含み、図9Cは絶縁貫通部Bを含む。絶縁カットアウトAは、プレートを積層しPCRを形成した際にPCR積層体の高さ全体にわたって広がり、高温流の制御および流れの高温部分からの望ましくない熱流の流入の防止に役立ち、当該プレートの当該流れ部分を、プレートに沿った伝熱を介し冷却し、流れの間において伝熱が減少した領域が得られる。絶縁貫通部9Bは、同じ機能を奏するが、気体状炭化水素流プレート950にしか存在しておらず、積層体高さの全体にわたっては及んでいない。

【0168】

図9Aは、煙道ガス燃料流路911を有する境界プレート910を示し、この流路は、ガス入口913とガス出口914とを接続する多数の独立した流路912からなる。境界プレート910は、また改質室または改質床貫通部915、916および917および気体状炭化水素流貫通部918を含む。境界プレート910は、積層体の高さにわたり熱負荷と熱流束のバランスを補助することができる。

【0169】

図9Bを参照すると、煙道ガスプレート920は、改質室または改質床貫通部921、922および923と、気体状炭化水素流貫通部924を含む。煙道ガスプレート920は、また煙道ガス燃料流路927を、その煙道ガス入口926および煙道ガス出口925共に有する。流路927は、1つまたはそれ以上の独立した流路928を備えることができる。独立した流路928に関し、特定の数値を開示したが、流路927は、システムの具体的条件に応じて適切に形成した独立した流路を適切な数で含むことができるものと、理解すべきである。さらに、図9Bは、流路927をクロスフローまたは単一パスとして示すが、具体例では、流路927は、多数のパス、例えば2～20パス、2～10パスまたは2～5パスを含むことができる。好適には、流路925は、クロスフローまたは単一パスの流路である。

【0170】

図9Cを参照すると、気体状炭化水素流プレート950は、改質室または改質床貫通部951、952および953と、気体状炭化水素流貫通部954を含む。気体状炭化水素流プレート950は、気体状炭化水素流の流路955をその気体状炭化水素流入口956および気体状炭化水素流出口957と共に有する。流路955は、1つまたはそれ以上の独立した流路958を備えることができる。流路958に関し、特定の数値を開示したが(図9C)、流路957は、システムの具体的条件に応じて適切に形成した独立した流路を適切な数で含むことができるものと、理解すべきである。さらに、図9Cは、流路955を、多数のクロスフローまたは単一パスのクロスフローの組合せとして示すが、具体例では、流路955は、多数のパス、例えば2～20パス、2～10パスまたは2～5パスを含むことができ、他の具体例では、流路955は、単一パスのクロスフロー、並流または向流からなることができる。好適には、流路955は、熱交換の間、多数のクロスフローまたは単一パスのクロスフローの組合せである一方、一般に、煙道ガス燃料流160に対し向流またはクロスフロー方向に流動する。具体例では、流路955は、多数のクロスフロー流路を入口956と第1改質室または改質床貫通部951との間に含む一方、一般に向流方向に流動し、単一パスクロスフロー流路を第1燃焼室と第2燃焼室の間および第2燃焼室と第3燃焼室との間に含み、更に一般に、向流方向に流動する。

【0171】

具体例では、図9Cは、また気体状炭化水素流流路960および改質装置流路961を含む。気体状炭化水素流流路960は、気体状炭化水素-水蒸气流174の予備改質装置800への供給に役立ち、気体状炭化水素流貫通部954は、ヘッダを介し供給でき、このヘッダはPCRを構成するプレートの積層体を横断する各流路の端部に溶接または連結することができる。気体状炭化水素流貫通部954は、他のプレートの気体状炭化水素流貫通部と共に、室または空の室を形成でき、この室は、所望により触媒を含んで、気体状炭化水素流の予備改質装置800による付加的な改質を促進することができる。流路960を形成しない具体例では、気体

10

20

30

40

50

状炭化水素流貫通部から形成した室は、気体状炭化水素-水蒸気流174の予備改質装置800への入口として機能し、当該流れは、エンドプレートに付設した開口部を介し流動して当該室にアクセスすることができる。同様に、改質装置流路961は、予備改質装置800の各プレート内を流動する改質装置流811の集合に役立ち、この集合は、流れ174が、改質室または改質床貫通部917、923および953と、改質装置820への供給用のエンドプレートによって形成した室において、その予備改質を完了するにつれて行うことができる。流路961は、流れをヘッダに供給でき、このヘッダはPCRを構成するプレートの積層体を横断する各流路の端部に溶接または連結することができる。流路960および961は、流路958と同じまたは異なる、形態および寸法を有することができる。流路958と比較して、流路960および961は、同じまたは異なる数とすることができる。一般に、流路960および961は、各々独立して表1に記載の寸法を有することができる。

10

【0172】

図9Dを参照すると、トップエンドプレート970は、ブランクプレートまたは流路回路を有しないプレートとすることができ、また絶縁して伝熱を促進し熱損失を制限することができる。具体例では、トップエンドプレート970は、種々の流れの流出入用の入口および出口または開口部を含むことができる。具体例では、多数のトップエンドプレートを各端部に使用することができる。具体例では、単一のトップエンドプレート970を使用する。他の具体例では、多数のトップエンドプレートを用いて、ヘッダまたは開口部に十分な厚みを提供することができる。同様に、図9Eを参照すると、ボトムエンドプレート980は、ブランクプレートまたは流路回路を有しないプレートとすることができ、また絶縁して伝熱を促進し熱損失を制限することができる。具体例では、ボトムエンドプレート980は、種々の流れの流出入用の入口および出口または開口部、例えば、貫通部984を含むことができ、また、各プレートを積層した際に形成されるアクセス開口部981、982および983を介し触媒室にアクセスすることができる。具体例では、ボトムエンドプレート980は、貫通部984を含まない。また具体例では、多数のボトムエンドプレートを使用することができる。具体例では、単一のボトムエンドプレート980を使用することができる。他の具体例では、多数のエンドプレートを用いて十分な厚みをヘッダまたは開口部に提供することができる。具体例では、エンドプレートはトップエンドプレートに隣接する境界プレートに対し壁部を提供し、貫通部の配列によって蓋として機能し、例えば、開口部またはヘッダを介し、所定の流れの、PCR900に対する接続を支持することができる。したがって、エンドプレートは、各貫通部の圧力の許容および開口部またはヘッダの支持に関して十分な厚みとすべきである。

20

30

【0173】

積層し拡散連結法等により連結してPCRを形成すると、種々の境界プレート910、煙道ガスプレート920および気体状炭化水素流プレート950は、好適には種々の改質室または改質床貫通部915、921および951、916、922および952、917、923および953が改質室または改質床、例えば改質室または改質床807、808および809を形成しうるように整列される。改質室または改質床は、構造または非構造触媒を充填でき、改質反応を任意の触媒を用いて促進することができる。加えて、種々のプレートは、好適には、気体状炭化水素流貫通部918、924、954および984が、気体状炭化水素流用の流れアクセス流路または室を形成しうるように、整列する。

40

【0174】

改質室または改質床貫通部の整列に加え、プレートの積層は、好適には、流路911、925および955を相互に緊密に配置して、独立した流路912、928および958の壁部を介し、所定の流れ間の伝熱を促進する。具体例では、この伝熱は図8において熱交換器804、805および806として示す。

【0175】

具体例では、プレートは、任意の順序で積層し拡散連結法等により連結してPCRを形成することができる。具体例では、プレートは次の順序で積層することができる：少なくとも1つのトップエンドプレート970、境界プレート910、多数の予備改質セル、煙道ガスブ

50

レート920からなる予備改質セルおよび気体状炭化水素プレート950、次いで1つまたはそれ以上の煙道ガスプレート920、別の境界プレート910およびボトムエンドプレート980。したがって、プリント回路反応器プレートの順序は次のような能動プレート用のパターンとすることができる：(境界プレート910 = B、煙道ガスプレート920 = F、気体状炭化水素プレート950 = G) : B F G F G F G ... F G F G F G。煙道ガスプレート920および気体状炭化水素プレート950の斜視図、すなわち予備改質セルの斜視図を図10として示す。エンドプレートは、流路回路を有しないブランクプレートを有し、また絶縁して伝熱を向上させ、熱損を限定している。エンドプレートは、貫通部の配列によって形成した流れ室および流れ進行通路に対し蓋として機能し、例えば、流れ室および流路に流体連通した状態の開口部またはヘッダを介し、PCRへの所定流れの接続を支持することができる。したがって、エンドプレートは、各貫通部の圧力の許容および開口部またはヘッダの支持に関して十分な厚みとすべきである。具体例では、エンドプレートが他のプレートよりも厚い場合、単一のエンドプレートを熱交換器164の各端部に用いる。他の具体例では、多数のエンドプレートを、支持またはヘッダまたは開口部の形成に十分な厚みで、各端部に用いることができる。

10

20

30

40

50

【0176】

燃料としてPSAオフガスを用い2SCMHの天然ガスを改質する好適な具体例では、PCRは、3枚のトップエンドプレート、次いで1枚の境界プレート910、次いで11枚の改質セル、次いで1枚の煙道ガスプレート920、次いで境界プレートおよび3枚のボトムエンドプレートを備えることができる。この形態では、厚み1.60 mmのプレートを用いた場合、高さ49.6 mmの積層した予備改質装置800が得られる。好適には、予備改質装置800を構成するPCRは、この予備改質装置800が被る圧力および温度に対し耐性を示すのに適した材料から構成される。具体例では、PCRおよび予備改質装置800は、合金800Hまたは合金617から製造することができる。

【0177】

PCRを構成するプレートは、各々独立して、表1に示した厚みを有することができる。具体例では、各プレートは1.6 mmの厚みとすることができる。加えて、独立した流路912、928および958は、各々独立して、略半円形の断面を有し、表1に記載した直径を有することができる。具体例では、各独立した流路912、928および958は半円形断面および幅約1.99 mm、深さ約1.1 mmおよび約0.5 mmの稜部を有することができる。

【0178】

具体例では、PCRは、次のように操作することができる：まず、気体状炭化水素-水蒸気流174を第1段階の改質装置801内に、気体状炭化水素流入口956、次いで気体状炭化水素流貫通部918、924、954および984と、エンドプレート970および980の整列によって形成した流れアクセス流路または室を介し、次いで気体状炭化水素流プレート上に形成した気体状炭化水素流路955内に流入させることができる。気体状炭化水素流は、気体状炭化水素流入口956を介し、気体状炭化水素流プレート950の独立した流路958内に流入させ、ここで、流れを、煙道ガスプレート920および境界プレート910のPCR内に流入する煙道ガスで加熱し、次いで流路925および911各々の独立した流路928および912を流動させる。図9A-Eの具体例では、この第1段階の熱交換の間、独立した流路958は流路955を形成し、この流路955は、多数のパスを有し、単一パス流路927および911を流動する煙道ガスに対する熱交換の間、クロスフローである。

【0179】

第1加熱段階の後、流路958を流動する気体状炭化水素流は、改質貫通部915、921および951と、エンドプレートの整列によって形成した改質室または改質床807に供給して、部分接触改質する。この部分改質した流れは、次いで第2段階の予備改質802内に流入し、ここで、煙道ガス燃料流160によって加熱する。この第2加熱段階において、独立した流路958は、流路955を形成し、この流路955は、単一パス流路927および911を流動する煙道ガスに対し向流で流動する単一パス流路である。

【0180】

第2加熱段階の後、流路958を流動する部分改質した流れは、改質貫通部916、922および952およびエンドプレートの整列によって形成した改質室または改質床808に供給して、部分接触改質する。得られた部分改質した流れは、次いで第3段階の予備改質803内に流入し、ここで、煙道ガス燃料流160によって加熱する。この第3加熱段階において、独立した流路958は、流路955を形成し、この流路955は、単一パス流路925および911を流動する煙道ガスに対し向流で流動する単一パス流路である。

【0181】

第3加熱段階の後、流路958を流動する部分改質した流れは、改質貫通部917、923および953およびエンドプレートの整列によって形成した改質室または改質床809に供給して、部分接触改質する。改質室または改質床809から放出される流れは、予備改質装置800から改質装置流811として放出し、改質装置820による第1段階の改質に供給する。煙道ガス燃料流160は、予備改質装置800から放出し、所望により、改質装置100からの放出に先行する水流108への付加的な熱供給前に、燃焼室175で再加熱する。

10

【0182】

具体例では、気体状炭化水素-水蒸気流174は、予備改質装置800内に飽和水蒸気温度よりも僅かに低い温度、例えば温度200~270、例えば210~260、215~250、220~240、225~240 および圧力10~100 barA、例えば10~90 barA、10~75 barA、10~60 barA、10~50 barA、10~40 barA、10~30 barA、10~20 barA、10~18 barA、11~17 barA、12~16 barA、13~15 barA、13.5~14.5 barAで流入し、予備改質装置800から改質装置流811として温度500~700、例えば510~675、520~650、530~625、550~600、560~590 および圧力10~100 barA、例えば10~90 barA、10~75 barA、10~60 barA、10~50 barA、10~40 barA、10~30 barA、10~20 barA、10~18 barA、11~17 barA、12~16 barA、13~15 barA、13.5~14.5 barAで放出させる。

20

【0183】

煙道ガス燃料流160は、予備改質装置800内に温度700~1050、例えば750~1000、800~950、825~925、850~900 および圧力1 barG未満、例えば、0.75 barG未満、0.50 barG未満、0.40 barG未満、0.30 barG未満、0.20 barG未満、0.15 barG未満、0.10 barG未満、0.075 barG未満または0.05 barG未満で流入させ、また予備改質装置800から温度500~650、例えば510~625、520~600、530~575 および圧力1 barG未満、例えば、0.75 barG未満、0.50 barG未満、0.40 barG未満、0.30 barG未満、0.20 barG未満、0.15 barG未満、0.10 barG未満、0.075 barG未満または0.05 barG未満で放出することができる。

30

【0184】

図8を参照すると、予備改質装置800からの放出後、改質装置流811は、改質装置820内に流入される。図8に示すように、改質装置820は、多数の改質段階、例えば821、822、823、824および825を含み、ブレーキ880によって示される段階を含み、この段階は、以下に記載の段階821~825と実質的に同じ形態で任意の数の段階であることを意図しており、各段階は、熱交換器831、832、833、834および835により改質装置流811への改質装置空気流126の熱交換移動、次いで改質装置841、842、843、844および845による改質装置流811の接触改質、および燃焼室851、852、853および855による改質装置燃料流124の一部の接触燃焼による改質装置空気流126の再加熱を含む。改質装置燃料流124は、改質燃料流124および改質段階861、862、863および865を含む燃料分配ネットワークを介し、各段階に平行に供給することができる。図8は、5つの完結段階821、822、823、824および825を示すが、任意の数の改質段階を使用できるものと、理解すべきであり、例えば、ブレーキ880によって示されるような任意の数の段階、例えば2~35、3~30、5~25、8~20、10~15の改質段階である。また注意すべきは、改質の最後の段階は、改質装置流126を再加熱して接触改質に対し十分な熱を供給することが不要であり、したがって、1つまたはそれ以上の最後の段階は、改質装置空気流126の再加熱工程または燃焼室またはその燃焼室中の触媒および/または改質段階燃料流を含まない。具体例では、最後の段階の改質は、改質装置空気流126の再加熱を含まない。例えば、改質段階824は、燃焼室875が示される

40

50

が、燃料の供給を含まないため、燃焼室875は、触媒を含まず、付加的な燃焼も起こらない。別法として、燃焼室875は、触媒を含んで、改質装置空気流126中の残存可燃性成分を燃焼させることができる。好適には、メタルダスティング状態およびコーキング状態は、改質段階にわたり、回避される。

【 0 1 8 5 】

具体例では、改質装置820は、PCRからなる。PCRは、プリント回路熱交換器（PCHE）と類似の形態を有することができ、改質装置流の流路内に間隔をあけて配置した触媒室または触媒床、および改質装置空気流126および改質装置燃料流124の流路内に間隔をあけて配置した燃焼触媒室を備え、これにより、改質装置流811を交互に、改質装置空気流126によって加熱し、次いで部分接触改質する一方、改質装置空気流126により交互に改質装置流811を加熱し、改質装置流124の一部の燃焼によって再加熱する。PCRは、一連のプレートを用意することができ、このプレートは、積層し、相互に拡散連結し、流れパスを構成する流路を相互に緊密に配置することによって高温流れと低温流れの間で熱交換し、改質空気流126の存在下に改質燃料流124の一部の接触燃焼および改質装置流811の接触改質を行う。積層は、エンドプレート、境界プレートおよび特定形状の改質装置流プレート、改質空気プレートおよび改質燃料プレートの積層を含んでもよい。

10

【 0 1 8 6 】

一般に、各流れの流路は、プレート上の流路として、エッチング処理、圧延または他の好適な方法で形成し、PCRを横断する1つまたはそれ以上の流れの圧力降下を制御しながら、所望の熱交換が得られるような形態を有することができ。改質流プレートおよび改質空気流プレートの流路は、流れの間で単一または多数パスの熱交換が得られるような形態を有することができ、並流、クロスフローまたは向流で操作することができる。具体例では、改質流および改質空気流の一方用のプレートは多数の流路を有する形態とする一方、他の流れ用のプレートは単一の流路を有する形態とすることができる。好適には、PCRに対し流出入する流れは、PCR内においてメタルダスティング状態およびコーキング状態を回避または減少させるような温度、圧力および組成で維持する。

20

【 0 1 8 7 】

PCRの具体例を構成するプレートの例示を図11A～Fに示す。図11A～Fに示した具体例は、14段階の改質を含むが、適切な段階数を、開示した種々のプレートに対し適切に変形した変形例と共に採用できるものと、理解すべきである。図11A～Fを参照すると、PCRは、1つまたはそれ以上の境界プレート1101、1つまたはそれ以上の改質装置プレート1121、1つまたはそれ以上の改質装置空気流1141、1つまたはそれ以上の改質装置燃料プレート1161、1つまたはそれ以上のトップエンドプレート1180、および1つまたはそれ以上のボトムエンドプレート1190を含むことができる。

30

【 0 1 8 8 】

図11Aを参照すると、境界プレート1101は、改質装置入口室貫通部1102および改質装置出口室貫通部1103（これは最後の改質室または改質床貫通部とすることができる）および多数の独立した流路1105からなる流路1104を含む。一般に、境界プレート1101は、改質装置プレート1121上の独立した流路の数よりも少ない数で、独立した流路1105を有することができる。具体例では、境界プレート1101の流路は、改質装置プレート1121の独立した流路の半分である。図11A Aの境界プレート1101を示す拡大図に示すように、境界プレート1101に伴う14段階の単一段階改質の例示は、改質室または改質床貫通部1112、燃焼室貫通部1114および燃料供給貫通部1113を含む。境界プレート1101は、熱交換器に形成した際、積層体の全体にわたり熱負荷と熱流束のバランスを補助することができる。

40

【 0 1 8 9 】

図11A Aは、改質装置室貫通部1112を、境界プレート1101の右手側に配置した状態で示すが、理解すべきこととして、改質段階の改質装置室貫通部は、最初または入口貫通部1102から最後または出口貫通部1103までの燃料供給貫通部1113と共に、境界プレート1102に沿って交互に配置でき、また境界プレート1101のいずれかの片側から開始することができる。したがって、段階1110の直前直後の段階は、改質室および改質床貫通部1112を境界プ

50

レート1101の左手側に有し、燃料供給貫通部1113を境界プレート1101の右手側に有することができる。具体例では、段階は意図した用途に適切に異なる形態を有することができ、本明細書に開示の方法および装置の具体例は、種々の貫通部の交互配置に限定されるものと、理解すべきではない。例えば、熱交換は、1つまたはそれ以上のパスを含み、形態は、これらのパスに適合するよう変形することができる。

【0190】

操作において、改質装置流811の一部は、独立した流路1105を介し流動し、この流路において、熱回収を、図11Cおよび図11C Cに示した独立した流路1145を流動する加熱した改質装置空気流126から行い、改質装置室貫通部1112に供給する。改質装置室貫通部1112（貫通部1102および1103を含む）は、図11B～DおよびFのプレートの対応する改質装置室貫通部1132（貫通部1122および1123を含む）1152、1172および1192と合して、改質装置室、例えば改質装置室841、842、843、844および845（図8）を形成し、ここで改質装置流811を部分接触改質する。具体例では、入口貫通部1101と共に対応する他のプレートの貫通部によって形成した改質室811は、整列して触媒を含まず改質装置流811も改質しないブランクまたは空の室を形成することができる。部分改質したのち、改質装置流811は、改質装置室から放出し、熱を、次の改質段階から改質装置流出口貫通部1103を介する最後の放出改質段階まで、回収し、この最後の段階において、改質した流れを、改質装置プレート1121の最後の改質段階から放出される改質した流れと合し、これにより、合成ガス流180を形成することができる。

【0191】

図11Bは、改質装置流入口貫通部1122および改質装置流出口貫通部1123（最後の改質室または改質床貫通部とも言う）を有する改質装置プレート1121、および多数の独立した流路1125からなる流路1124を示す。図11B Bの改質装置1121の拡大図に示すように、改質装置プレート1121に伴う、14段階の単一改質段階の例示は、改質室または改質床貫通部1132、燃焼室貫通部1134および燃料供給貫通部1133を含む。図11B Bは、改質装置室貫通部1132を、改質装置プレート1121の右手側に配置した状態で示すが、理解すべきこととして、改質段階の改質装置室貫通部は、入口貫通部1122から出口貫通部1123までの燃料供給貫通部1122と共に、改質装置プレート1121に沿って交互に配置でき、また改質装置プレート1101のいずれかの片側から開始することができる。したがって、段階1130の直前直後の段階は、改質室および改質床貫通部1132を改質装置プレート1121の左手側に有し、燃料供給貫通部1133を改質装置プレート1121の右手側に有することができる。具体例では、段階は意図した用途に適切に異なる形態を有することができ、本明細書に開示の方法および装置の具体例は、種々の貫通部の交互配置に限定されるものと、理解すべきではない。例えば、熱交換は、1つまたはそれ以上のパスを含み、形態は、これらのパスに適合するよう変形することができる。

【0192】

操作において、改質装置流811の一部は、独立した流路1125を介し流動し、この流路において、熱回収を、図11Cおよび図11C Cに示した独立した流路1145を流動する加熱した改質装置空気流126から行い、改質装置室貫通部1132に供給する。改質装置室貫通部1132（貫通部1122および1123を含む）は、図11A、B～DおよびFのプレートの対応する改質装置室貫通部1112（貫通部1102および1103を含む）1152、1172および1192と合して、改質装置室、例えば改質装置室841、842、843、844および845（図8）を形成し、ここで改質装置流811を部分接触改質する。具体例では、入口貫通部1122と共に対応する他のプレートの貫通部によって形成した改質室811は、整列して触媒を含まず改質装置流811も改質しないブランクまたは空の室を形成することができる。部分改質したのち、改質装置流811は、改質装置室から放出し、熱を、次の改質段階から改質装置流出口貫通部1123を介する最後の放出改質段階まで、回収し、この最後の段階において、改質した流れを、改質装置プレート1101の最後の改質段階から放出される改質した流れと合し、これにより、合成ガス流180を形成することができる。

【0193】

10

20

30

40

50

具体例では、図1 1A-Bは、改質装置流入口流路1106および1126と改質装置流出口流路1107および1127を含む。改質装置流入口流路1106および1126は、改質装置流811の改質装置820と入口貫通部1102および1122への供給に役立ち、また、PCRを構成するプレートの積層体を横断する各流路の端部に連結または溶接しうるヘッダを介し供給することができる。入口貫通部1102および1122は、他方のプレートの対応する貫通部と共に、空の室とできる室を形成することができる。この室は、所望により触媒を含み、改質装置820による改質装置流の付加的な改質を促進することができる。室1106および1126を形成しない具体例では、入口貫通部から形成した室は、当該室へのアクセスを提供するエンドプレートに付設した開口部を介し流れを供給することにより、予備改質装置800への改質装置流811用の入口として機能することができる。同様に、改質装置流出口流路1107および1127は、改質室または床貫通部1103および1123と他のプレートおよびエンドプレートによって形成される室における流れ811の改質が完了するにつれて、改質装置820の各プレートを流動する合成ガス流180を集合させるのに役立つ。流路1107および1127は、流れ180を、PCRを構成するプレートの積層体を横断する各流路の端部に連結または溶接しうるヘッダ内に供給することができる。流路1106、1107、1126および1127は、流路1105および1125と同じまたは異なった形態および寸法を有することができる。流路1105および1125と比較して、同じ数または異なった数の流路1106、1107、1126および1127を形成することができる。一般に、流路1106、1107、1126および1127は、各々独立して、表1に示す寸法を有することができる。

10

【0194】

図11Cは、改質装置空気プレート1141を示し、これは改質装置空気入口1142および改質装置空気出口1143、および多数の独立した流路1145からなる流路1144を有する。図11Cの改質装置空気プレートの拡大図に示すように、改質装置プレート1141に伴う、14段階の単一改質段階の例示は、改質室または改質床貫通部1152、燃焼室貫通部1154および燃料供給貫通部1153を含む。図11Cは、改質装置室貫通部1152を、改質装置プレート1141の右手側に配置した状態で示すが、理解すべきこととして、改質段階の改質装置室貫通部は、入口貫通部1142から出口貫通部1143までの燃料供給貫通部1153と共に、改質装置空気プレート1141に沿って交互に配置でき、また改質装置空気プレート1141のいずれかの片側から開始することができる。したがって、段階1150の直前直後の段階は、改質室および改質床貫通部1152を改質装置プレート1141の左手側に有し、燃料供給貫通部1153を改質装置プレート1141の右手側に有することができる。具体例では、段階は意図した用途に適切に異なる形態を有することができる。本明細書に開示の方法および装置の具体例は、種々の貫通部の交互配置に限定されるものと、理解すべきではない。例えば、熱交換は、1つまたはそれ以上のパスを含み、形態は、これらのパスに適合するよう変形することができる。

20

30

【0195】

操作において、改質装置空気流126は、独立した流路1145を介し流動し、この流路において、熱を、図11Aに示した境界プレート1101の独立した流路1105を流動する改質装置流811の一部および図11Bに示した独立した流路1125を流動する改質装置流811の一部に、各プレートの独立した流路の壁部を介し供給することができる。次いで改質装置空気流126を燃焼室貫通部1154に供給する。燃焼室貫通部1154は、図11A-B、DおよびFのプレートの対応する燃焼室貫通部1114、1134、1174および1194と合して、燃焼室、例えば、燃焼室851、852、853および855(図8)を形成し、ここで、改質装置流126を、改質装置燃料プレート1161の独立した流路1165からの燃料の接触燃焼により再加熱することができる。再加熱後、改質装置空気流126は、燃焼室から放出し、次の改質段階において最後の改質段階からの放出まで、改質装置流811を加熱し、改質空気貫通部に供給し、ここで、煙道ガス燃料流160として改質装置モジュールから放出することができる(図8)。

40

【0196】

図11Dは、改質装置燃料プレート1161を示し、これは改質装置燃料入口1162および改質装置空気出口1163、および1つまたはそれ以上の独立した流路1165からなる流路1164を有する。図11A-Cに示したプレートを流動する一連の流れとは異なり、改質装置燃料流124

50

の一部は、個別にそして独立して、改質装置の各段階に対し、平行に供給することができる。したがって、燃料を改質装置燃料プレート1161に供給する各改質段階は、それ自体の改質装置燃料入口1162、改質装置燃料出口1163および流路1164を有する。加えて、各段階に供給される改質装置燃料流124の量は、他の段階に供給される改質装置燃料流124と同じ量または異なった量とすることができる。その結果、改質装置燃料入口1162、改質装置燃料出口1163および各段階の流路1164は、他の段階と同じ形態または異なる形態とすることができる。具体例では、第1段階後に各段階に供給される改質装置燃料流124の量は、先行する段階に比し少量とすることができる。さらに、1つまたはそれ以上の後の段階は、改質装置燃料流124のいずれの部分も受容しない。なぜなら、改質装置空気流126再加熱の必要性が、後の改質段階では少ないかまたは存在しないからである。連続改質段階の各々に供給される改質装置燃料流124の量が減少した流れの具体例は、以下の図15に関して説明する。

10

【0197】

図11Dに示すように、流路1164は、改質段階に供給される改質装置燃料流124の量を、独立した流路1165の寸法、数および形態と、改質システム100全体の圧力降下の制御によって受動制御しうるような形態を有することができる。多数の改質燃料出口1163は、かかる段階の燃焼貫通部1174に対し改質装置燃料流124の一部をより均等に供給するのに使用することができる。加えて、所定の段階に関し、当該段階に供給される改質装置燃料流124の一部を1つまたはそれ以上の燃料供給貫通部1173に供給することができる。したがって、単一の改質段階に言及する際には、当該段階に供給される燃料の一部は、異なる段階に物理的に関与する燃料供給貫通部1173から受容することができ、また燃料供給貫通部1173は1つまたはそれ以上の段階に燃料を供給しうる形態を有することができるものと、理解すべきである。燃料供給貫通部1173は、図11A～CおよびEのプレートの対応する燃料供給貫通部1113、1133、1153および1183と合して、燃料供給流れアクセス流路またはアクセス室を形成することができる。

20

【0198】

図11DDの改質装置燃料プレートの拡大図に示すように、この改質装置燃料プレート1161に伴う、14段階の単一改質段階の例示は、燃料供給貫通部1173、燃焼室貫通部1174および改質室または改質床1172を含む。改質装置燃料プレート1161の拡大図は、燃料供給貫通部1173を、改質燃料プレート1141の右手側に配置した状態で示すが、理解すべきこととして、燃料供給貫通部は、改質室または改質床1172と共に、改質装置燃料プレート1161に沿って交互に配置することができる。したがって、段階1170の直前直後の段階は、燃料供給貫通部1173を改質装置燃料プレート1161の左手側に有し、改質室または改質床貫通部1172を改質装置プレート1161の右手側に有することができる。具体例では、段階は意図した用途に適切に異なる形態を有することができ、本明細書に開示の方法および装置の具体例は、種々の貫通部の交互配置に限定されるものと、理解すべきではない。

30

【0199】

操作において、改質装置燃料流124は、燃料供給流アクセス流路またはアクセス室から、燃料入口流路を介し独立した流路1165からなる流路1164に沿って流動し、次いで燃料出口1164を通過して、燃焼室1174内に入り、ここで、改質装置燃料流からの燃料の一部を改質装置空気流126の存在下に接触燃焼させ、これにより、改質装置空気流126を再加熱することができる。改質装置燃料流124からの燃料の一部の燃焼による副生成物は、改質装置空気流126と共に、燃焼室から放出することができる。

40

【0200】

具体例では、図11A～Dの各図は、改質装置空気流入口流路1108、1128、1142および1168と、改質装置空気流出口流路1109、1129、1143および1169を含む。改質装置空気流入口流路1108、1128、1142および1168は、改質装置空気流126を改質装置820および改質装置空気入口貫通部1115、1135、1155および1175に供給するのに役立ち、またPCRを構成するプレートの積層体を横断する各流路の端部に連結または溶接しうるヘッダを介して供給することができる。入口貫通部1115、1135、1155および1175は、空の室であってよい室を形

50

成でき、この室は、流路1145からなる流路1144への供給用の改質装置空気流を集めることができる。同様に、改質装置空気流出口流路1109、1129、1143および1169は、最終の熱交換段階の後、改質装置820の各プレートに流動する煙道ガス燃料流160を供給し、所望により燃焼させ、パイプまたは管により煙道ガス燃料流を予備改質装置800に供給するのに役立つ。出口流路1109、1129、1143および1169は、流れ160を、PCRを構成するプレートの積層体を横断する各流路の端部に連結または溶接しうるヘッダ内に供給することができる。改質装置空気流入口流路1108、1128、1142および1168と、改質装置空気流出口流路1109、1129、1143および1169は、流路1145と同じまたは異なる、形態および寸法を有することができる。流路1145と比較して、改質装置空気流入口流路1108、1128、1142および1168と、改質装置空気流出口流路1109、1129、1143および1169は、同じ数または異なる数とすることができる。一般に、改質装置空気流入口流路1108、1128、1142および1168と、改質装置空気流出口流路1109、1129、1143および1169は、各々独立して、表1に示す寸法を有することができる。このように改質装置空気流126を供給することにより、改質装置を横断する流れの圧力降下を最小化することができる。

10

20

30

40

50

【0201】

図11Eは、燃料供給貫通部1183を有するトップエンドプレート1180の例示を示す。トップエンドプレート1180は、流路回路を有しないブランクのプレートであって、絶縁して伝熱を促進し、熱損を制限することができる。具体例では、単一のトップエンドプレート1180を用いる。他の具体例では、多数のトップエンドプレートを用い、十分な厚みを燃料供給用のヘッダまたは開口部に与えることができる。具体例では、ヘッダは、トッププレートの長さおよび幅にわたり溶接などで連結して形成され、燃料の各燃料供給貫通部への供給に使用される。具体例では、この供給は、燃料をヘッダに供給することで達成でき、ヘッダは、各燃料供給貫通部にアクセスする単一の開口スペースであり、その形態に応じて、所望の圧力降下が得られ、改質装置における燃焼室への燃料供給に関し、所望の受動制御を達成することができる。同様に、図11Fに示すように、ボトムエンドプレート1190は、流路回路を有しないブランクプレートとすることができ、絶縁して伝熱を促進し、熱損を抑制することができる。具体例では、ボトムエンドプレート1190は、1つまたはそれ以上の種々の流れの流出入用の入口および出口並びに改質室または改質床貫通部1192および燃焼室貫通部1194を含み、これらは、そこに接続した開口部にアクセスすることができる。具体例では、多数のボトムエンドプレートを使用することができる。具体例では、単一のボトムエンドプレート1190を使用することができる。他の具体例では、多数のエンドプレートを用いて十分な厚みをヘッダまたは開口部に与えることができる。具体例では、エンドプレートは、このエンドプレートに対向する境界プレートの通路用の壁部を形成でき、貫通部に対し蓋として機能し、所定の流れのPCRへの連結を、例えば、開口部またはヘッダを介し支持することができる。したがって、具体例では、エンドプレートは、各貫通部の圧力を受容し、開口部またはヘッダを支持するのに十分な厚みとすべきである。具体例では、ボトムエンドプレートの種々の貫通部は、プレートを積層して改質装置に形成した後、貫通部キャップでキャップすることができる。具体例では、貫通部キャップは、プレート形成材料を含め、任意の好適な材料からなり、溶接などにより連結して、ボトムプレート上の貫通部を遮断、密閉または被覆することができる。

【0202】

積層し拡散連結法等により連結してPCRを形成すると、種々の境界プレート1101、改質装置プレート1121、改質装置空気プレート1141、改質装置燃料プレート1161、トップエンドプレート1180およびボトムエンドプレート1141は、好適には種々の改質室または改質床貫通部1112、1132、1152および1172が整列して改質室または改質床、例えば改質室または改質床841、842、843、844および845を形成しうるように、整列される。改質室または改質床の整列に加え、プレートの積層によって、好適には燃料供給貫通部1113、1133、1153、1173および1183を整列して、燃料供給流アクセス流路または室を形成し、また燃焼室貫通部1114、1134、1154、1174および1194を整列して、燃焼室、例えば燃焼室851、852、853および855を形成する。改質室または改質床および燃焼室は、飽和または不飽和触媒を充

填することができ、改質反応および燃焼反応を、好適な触媒を用い促進することができる。流れパスまたは流路がアクセスしうる貫通部を有しないプレートに関し、ヘッダを、個々の流路端部を覆うように、例えば、溶接して付設でき、これにより、適切な流路を介し流動する流れの配送および/または集合を促進することができる。

【0203】

種々の貫通部の整列に加え、プレートの積層により、好適には流路1104および1124を、流路1144に緊密に配置して、独立した流路1145の壁部を介し独立した流路1105および1125への伝熱を促進することができる。具体例では、この伝熱は、図8に熱交換器として示した装置で起こり、例えば、熱交換器831、832、833および844を例示できる。

【0204】

具体例では、任意の順序で、プレートを積層し、拡散連結法等により連結してPCR型の改質装置820を形成することができる。具体例では、プレートは次のような順序で積層し、拡散連結法等により連結することができる：少なくとも1つのトップエンドプレート1180、境界プレート1101、多数の改質セル、改質装置空気プレートからなる各改質セル1141、改質装置燃料プレート1161、第2改質装置空気プレート1141および改質装置プレート1121。なお、積層体の残部は、順に、改質装置空気プレート1141、改質装置燃料プレート1161、第2改質装置空気プレート1141、別の境界プレート1101およびボトムエンドプレート1190を含む。したがって、改質装置820の具体例用の所定の積層体における、プリント印刷回路の順序は、能動的プレート用の次のようなパターンを有する（境界プレート1101 = B、改質装置空気プレート1141 = A、改質装置燃料プレート1161 = F、改質装置プレート1121 = R）B A F A R A F A R ... A F A B。改質セルの斜視図は図12として示した。

【0205】

2 S C M Hの天然ガスを改質する好適な具体例では、改質装置820は、3枚のトップエンドプレートを有するPCR、次いで1枚の境界プレート910、次いで5枚の改質セル、次いで1枚の改質装置空気プレート1141、改質装置燃料プレート1161、第2改質装置空気プレート1141、別の境界プレート1101および3枚のボトムエンドプレート。好適には、改質装置820は、この改質装置820が被る圧力および温度に対し耐性を示すのに適した材料から構成されるPCRからなる。具体例では、改質装置820は、合金800Hまたは合金617から製造することができる。

【0206】

PCRを構成する各プレートは、各々独立して、表1に示す厚みを有する。具体例では、各プレートは、1.6 mmの厚みである。加えて、各独立した流路1105、1125、1145および1165は、各々独立して、略半円断面および表1に示した直径を有することができる。具体例では、境界プレート1101の独立した流路1105は、深さ1.10 mm、幅1.69 mmおよび1.00 mmの稜部を有することができる。具体例では、改質装置プレート1121の独立した流路1125は、深さ1.10 mm、幅1.69 mmおよび1.00 mmの稜部を有することができる。具体例では、改質装置空気プレート1141の独立した流路1145は、深さ1.10 mm、幅1.69 mmおよび0.90 mmの稜部を有することができる。具体例では、燃料プレート1161の独立した流路1165は、深さ1.10 mm、幅1.69 mmおよび0.4 mmの稜部を有することができる。

【0207】

具体例では、改質装置820がPCRからなる場合、PCRは、次のように操作することができる。まず、改質装置流811を、境界プレート1101および改質装置プレート1121の流路1104および1124内に流入させ、改質装置流入口貫通部1102および1122を含め、PCRを構成する各プレートの適切な改質装置貫通部の配列によって触媒非含有改質装置室を形成する。改質装置流811は、流路1104および1124を構成する独立した流路1105および1125内に流入し、ここで、改質装置空気入口1142を介し改質装置空気プレート1141のPCR内に流入す改質装置空気流126によって加熱し、流路1144の多数の独立した流路1145を改質処理に付す。好適には、改質装置空気流126および改質装置流811は、その独立した流路1145、1105および1125の壁部を介し、単一のパスクロスフロー（ただし、一般的には流れは図8に示した並流方向で流動）で熱交換する。すなわち、実際の伝熱の間には、流れは好適には、相

10

20

30

40

50

互に対しクロスフローであるが、PCRを通過する両方の流れは、好適には、略並流の方向である。

【0208】

改質装置空気流126から熱を受容した後、改質装置流811は、PCRプレートの種々の改質室または改質床貫通部の整列によって形成した改質室または改質床841内に流入し、ここで、改質装置システムの気体状炭化水素を部分接触改質する。同様に、改質装置流811の加熱後、改質装置空気流126は、燃焼室851内に流入し、ここで、改質装置燃料流124からの燃料の一部の燃焼によって再加熱する。改質装置燃料流124の一部は、PCR内に、PCRを構成する各プレートの適切な燃料供給貫通部の整列によって形成した1つまたはそれ以上の改質装置燃料流アクセス流路または室を介して流入し、改質装置燃料入口1162を介し流路1164の独立した流路1165内に流入する。改質装置燃料流124の一部は、独立した流路1165を介し流動し、燃料を、改質装置空気流126の存在下に接触燃焼させて、次の改質段階用の改質装置空気流126を再加熱する。この方法によれば、改質装置流811および改質装置空気流126は、かかる改質装置流811がPCRから合成ガス流として放出され、かかる改質装置空気流126が改質装置から煙道ガス160として放出されるまで、多段階の熱交換、改質および燃焼に付される。

10

【0209】

PCR900型の予備改質装置800の上面図およびPCR1300型の改質装置1300を、図13A - Bに示す。図示するように、予備改質室または予備改質床1310、1320および1330と、改質室または改質床1340は触媒を充填した状態で示す。同様に、各燃焼室1350も触媒充填の状態で示す。このパターンのPCRによれば、トッププレート1360は、燃料供給室1364の形成に役立つ燃料供給貫通部1362を含む。したがって、PCR1300のこの具体例では、前記各室は、トッププレート1360によって得ることができる。

20

【0210】

本明細書に記載のPCHEおよびPCR型は、種々の流れ用の独立した流路を含むプレートからなることができる。PCHEおよびPCR各々のプレートは、各プレートまたは各流路に関し独立して、表1に開示する直径を有する。

【0211】

PCHEおよびPCRプレートの厚みおよび流路寸法

【表 1】

| 流路寸法 | | | |
|----------|----------------|------------|--------------|
| | 幅 (mm) | 深さ (mm) | 流路間の稜部幅 (mm) |
| 好適な寸法範囲 | 0.6~4.5 | 0.3~2.5 | 0.2~2.5 |
| 実施例の寸法範囲 | 0.8~3.25 | 0.4~2 | 0.3~2 |
| | 1~3 | 0.5~1.5 | 0.5~1.2 |
| | 1.1~2.5 | 0.6~1.4 | 0.7~1.1 |
| | 1.2~2.25 | 0.75~1.25 | 0.8~1.1 |
| | 1.3~2 | 1~1.25 | 0.8~1.0 |
| | 1.4~1.75 | | 0.3~0.8 |
| | 1.4~1.6 | | 0.3~0.5 |
| プレートの厚み | | | |
| | プレート厚み (mm) | | |
| 好適な厚み範囲 | 0.5~3 | | |
| 実施例の厚み範囲 | 0.75~2.9 | | |
| | 0.9~2.5 | | |
| | 1~1.75 | | |
| | 1.1~1.6 | | |
| | 1.25~1.5 | | |

10

20

【 0 2 1 2 】

燃料としてPSAオフガスを用い2SCMHの天然ガスを改質する好適な具体例では、材料設計の許容範囲内での改質装置モジュール150の効率的操作は、改質および燃焼に関し、図14に示したと略同様な温度分布を示すことができる。実際のデータを示すものではないが、図14のグラフ1400は、改質装置流811および改質装置空気流126の所望の温度分布を示し、これらの流れは、燃料供給量を、段階を経るごとに減少させるような各段階の燃料供給を受動的制御しながら、14段階の改質処理（最終の改質室および改質床処理は省略）を経て進行する。図示するように、14段階改質装置の各改質室または改質床841、842、843等で改質される、改質装置流811の温度変化は、実線1401が示す温度変化に近似しているようであり、加熱を経て改質装置流811と熱交換する、改質装置空気流126の温度変化は、実線1410によって示されるようである。図示するように、改質装置流811と改質装置空気流126との各段階での平均温度差は、段階を経るごとに減少すべきであり、改質装置流811の温度は、段階を経るごとに上昇すべきである。好適には、改質装置流811の温度上昇は、改質処理の結果として改質装置流811の水素分圧の増加によって進行すべきである。改質装置流811の温度上昇と共に水素含量の増加を誘導することにより、コーキング状態およびメタルダスティング状態を減少または回避すべきである。段階を経るごとに改質装置流の温度が増加する結果として、この具体例の各連続段階における燃料の必要性は、段階を経て減少すべきである。なぜなら、改質装置流811および改質装置空気流126の再加熱に必要な熱負荷は、段階を経るごとに減少すべきだからである。好適には、図14に示すように、改質装置流および改質装置空気流の温度は、およそ800 を超える漸近線に収束する。

30

40

【 0 2 1 3 】

具体例では、燃料および/または空気の各改質段階への供給は、改質装置システム100全体にわたり、空気および燃料流れの圧力および圧力降下の制御により受動的制御することができる。各段階への燃料供給を受動的制御することにより、燃料の燃焼によって発生した熱量を制御でき、これにより、改質装置空気流126への熱量、次いで最終的には改質装置流811およびこれに関与する改質室または改質床への熱量を制御することができる。所定

50

の供給ラインの入口における燃料圧力および所定の供給ライン全域の圧力降下は、供給ラインに配送される燃料の単位時間当たりの容量を決定する。圧力降下は、所定の燃料供給ラインにおいて、例えば、燃料供給ラインの長さを変化させたり、燃料供給ラインの屈曲状態、即ち曲がりの度合いを変化させたり、燃料供給ラインの数を変化させたり、燃料供給ラインの断面積を変化させることなどによって調節することができる。これら燃料供給ラインの特性のうち、1つまたはいくつかを変化させると、燃料供給ルートにおいて、所定の燃料供給ラインの燃料流が遭遇する、いわゆる抵抗の度合いを調節でき、よって、燃料の単位時間当たりの供給量を受動的に制御することができる。

【0214】

改質方法の効率は、温度に依存する。なぜなら、達成されるメタン変換率は、達成される最大温度に依存するからである。また好適には、改質装置の物理構造を形成する金属の上限温度を制限する。すなわち、各改質段階を個別に制御することにより、連続燃焼室各々への供給量を制御すると、改質段階ごとに改質温度を増加させつつ金属温度を制御でき、これにより、改質装置システム100全体の効率を増加させることができる。

10

【0215】

好適には、燃料供給ラインの形態調節による制御は、受動的に行う。すなわち、燃料供給ラインの形態自体は、積極的な制御メカニズムを要することなく、提供することができる。この目的のために好適には、燃料供給ラインは、特定のシステムのパラメータについて特定の形態を有する。例えば、PCR型の改質装置820(図11A-F)において、燃料を燃焼室に供給する各独立した流路1165は、各々独立して、当該流路にとって所望の燃料供給ライン形態に従い、エッチング処理等により形成して、所望の抵抗を得ることができる。このような形態の燃料供給ラインでシステムを製造した後、付加的な能動的制御メカニズムは、好適にも不要である。このような受動制御を提供することにより、改質装置システム100は、より簡素でより小さい。なぜなら、能動的な流れ測定装置および制御装置の使用を制限または回避でき、これにより、コストおよび設計上の利点および柔軟なターンダウンレシオが得られる。

20

【0216】

具体例では、各独立した流路1165が被る適切な抵抗を達成する際に考慮すべきパラメータの数を減少させるため、および流路の製造容易のため、好適には、各燃焼室に接続する独立した各流路1165は、同じ断面寸法を有する。また好適には、全ての独立した流路1165は、層流が得られるような形態を有し、これにより、全ての流路に関し、圧力降下は、流れの一次関数となる。このように、圧力降下に関し、流れを直線的に変化させることにより、各燃焼段階の燃料流と空気流の比率を、改質装置システム100の著しい屈曲の間でさえ比較的一定に維持することができる。

30

【0217】

空気および燃料の燃焼室、例えば燃焼室821への分配は、プレート1141および1161の設計によってバランスを取ることができる。加えて、空気ライン1145を介して達する空気の圧力および独立した流路1165を介して達する燃料の圧力は、燃焼室の圧力に整合または調節して、かかる燃焼室にとって所望量の燃焼を実施することができる。またこの圧力バランスによって、これら流れが関連する改質室または改質床に流入するにつれて適切な熱量を改質反応体に加えることができる。好適には、各供給ラインの圧力降下は、全ての燃料圧が大気圧よりも僅かに高くなるように行う。しかしながら、他の方法による圧力降下も実施でき、これも本発明の具体例に包含される。

40

【0218】

図15は、改質装置モジュールの具体例に関し、空気および燃料供給ライン内に流れ抵抗を配置した流れ線図である。図15に示したこのネットワーク内の流れ抵抗は、好適には、連続改質段階燃料流861/862/863等を介し各燃焼段階に配送される燃料供給量が、燃料流を駆動する圧力降下が増加するにも拘わらず、改質装置の全長にわたり減少するように調整されている。改質装置全長にわたるこの減少は、各連続改質段階において改質の減少をもたらす、また各連続改質段階において改質流の温度を増加させる。図15は、各構成要素

50

を伴う空気および燃料供給ラインにおける流れ抵抗を示し、これら構成要素は、その内部を燃料流が流動し、また図1を参照して説明した流れおよび構成要素に関して検討しているものである。図示するように、空気供給流106は、空気供給流107と燃焼空気流114とに分流する。燃焼空気流114は、バルブ115aを伴う流れ抵抗1515に遭遇し、その後、合成ガス熱回収熱交換器110内に進行し、ここで、流れ抵抗1511に遭遇し、合成ガス熱回収熱交換器110から燃焼空気流1514として放出される。同様に、空気供給流107および燃料供給流105は、合成ガス熱回収熱交換器110内に進行し、ここで流れ抵抗1512および1510各々に遭遇する。

【0219】

合成ガス熱回収熱交換器110からの放出後、燃焼空気流1514および燃料供給流105は、合して燃料/空気混合物流118を形成する。空気予熱混合物117に対応する燃料/空気混合物流118の受動制御した部分は、空気供給流1508の存在下に空気予熱器122で燃焼される燃料/空気混合物流118から分流されながら、流れ抵抗1520に遭遇する。燃料/空気混合物流118の残部である燃料予熱混合物119は、燃料予熱器120で部分接触燃焼させ、ここで、流れ抵抗1530に遭遇し、改質装置燃料流124になる。空気予熱器122において、空気供給流107は、空気予熱器混合物117の接触燃焼によって加熱し、流れ抵抗1522に遭遇し、次いで改質装置モジュール150内に流入するにつれて流れ抵抗1525に遭遇し、改質空気流126になる。流れ抵抗1525は、空気予熱器122通過後改質装置ブロックの入口において物理的に無視できない流れ抵抗を伴う。

10

【0220】

図15のこの時点で、改質装置燃料流124および改質装置空気流126は、改質装置820内に流入する。図示するように、改質装置空気流126は、改質装置820による第1段階の熱交換器831において流れ抵抗1540に遭遇し、改質装置空気流1550となる。熱交換器831からの放出後、改質装置空気流1550は、改質装置燃料流124の受動制御した部分、例えば改質段階燃料流861と混合し、その後、燃料を燃焼室851で燃焼させて、改質装置空気流1550を再加熱する。改質装置燃料流124の受動制御した部分は、流れ抵抗1560に遭遇し、次いで流れ制御の結果、改質装置空気流1550と混合する。改質装置空気流1550は、次の改質段階において熱交換器832の流れ抵抗1541に遭遇し、この熱交換器832から改質装置空気流1551として放出し、改質装置燃料流124の受動制御した部分、例えば改質段階燃料流862と混合し、これは、流れ抵抗1561に遭遇し、次いで改質装置空気流1551と合する。次いで、改質装置空気流1551を燃焼室852に燃焼室852で再加熱し、次の改質段階で熱交換器833の流れ抵抗1542に遭遇し、改質装置空気流1552となる。熱交換器833からの放出後、改質装置空気流1552は、改質装置燃料流124の受動制御した部分、例えば改質段階燃料流863と合し、これは、流れ抵抗1562に遭遇し、次いで改質装置空気流1552と合し、燃焼室853で燃料を燃焼させて再加熱する。

20

30

【0221】

この方法に従い、空気および燃料流の流れ抵抗ネットワークは、任意で好適な数の段階(図8の880)を経て操作し、図15のブラケット1570および1571として示す流れ抵抗に遭遇することができる。最後の改質段階の直前に、改質装置空気流1553は、改質装置燃料流124の受動制御した部分、例えば改質段階燃料流865に合し、これは、流れ抵抗1565に遭遇し、次いで改質装置空気流1553と合し、燃焼室855で燃料を燃焼させて再加熱する。再加熱の後、改質装置空気流1552は、最終時点での熱の1つを改質装置流と熱交換移動させ、次いで改質装置820から煙道ガス160として放出する。

40

【0222】

図15の改質装置において、燃料と空気を混合する時点に関し、2つの経路が存在し、装置を操作すると、枝管を下降する流れは、自動調節され、混合時点で圧力が整合する。すなわち、具体例では、次のような拘束体を、図15に示した燃料/空気流抵抗ネットワークの構成要素の設計圧力および圧力降下に関し、配置する($P_x = x$ ラインの圧力、 $P_x =$ 図15に示した参照番号xの抵抗に起因する圧力降下、 P_{105} (高温) = 合成ガス熱回収熱交換器110の抵抗遭遇後の流れ105の圧力、 P_{105} (低温) = 合成ガス熱回収熱交換器110流入前の

50

流れ105の圧力)。

$$\begin{aligned}
 P105 \text{ (高温)} &= P105 \text{ (低温)} - P1510 = P106 - P1515 - P1511 \\
 P1508 &= P1518 - P1520 = P107 - P1512 - P1522 \\
 P1550 &= P1518 - P1530 - P1560 = P1508 - P1525 - P1540 \\
 P1551 &= P1518 - P1530 - P1561 = P1550 - P1541 \\
 P1552 &= P1518 - P1530 - P1562 = P1551 - P1542 \\
 P1553 &= P1518 - P1530 - P1565 = P\text{前段階} - P\text{熱交換前段階}
 \end{aligned}$$

【0223】

燃料としてPSAオフガスを用い2SCMHの天然ガスを改質する具体例では、14段階の改質からなるPCR改質装置において上記拘束体を充足する圧力降下の好適な解は、図1および図8で用いた参照番号を用い以下の表2に示しており、充足すれば圧力降下が起こる構成要素または流れを特定することができる。注意すべきは、図8のブラケット836および826によって示した改質段階については、所定の熱交換器/燃焼段階または改質段階燃料流は、各々、参照番号836(x)および826(x)〔xは、各連続改質段階を意味し、アルファベット文字aから出発し順に繰下るアルファベット文字で示す。〕によって特定する。すなわち、ブラケット836および826によって示す第1改質段階については、改質装置空気流は、836(a)で示し、改質段階燃料供給流は、826(a)で示し、以下同様である。

10

【0224】

改質システムの一具体例における燃料流および空気流の好適な圧力降下の実施例

【表2】

20

| 構成要素/流れ | ΔP (kPa) | 構成要素/流れ | ΔP (kPa) |
|----------|----------|---------|----------|
| 110/107 | 3.08 | 117 | 1.07 |
| 110/105 | 1.05 | 861 | 1.93 |
| 115a/114 | 0.00 | 862 | 2.32 |
| 110/114 | 1.87 | 863 | 2.73 |
| 122/107 | 0.10 | 826(a) | 3.17 |
| 150/126 | 0.09 | 826(b) | 3.62 |
| 126/831 | 0.37 | 826(c) | 4.10 |
| 832 | 0.40 | 826(d) | 4.61 |
| 833 | 0.43 | 826(e) | 5.12 |
| 836(a) | 0.45 | 826(f) | 5.66 |
| 836(b) | 0.48 | 826(g) | 6.23 |
| 836(c) | 0.50 | 826(h) | 6.77 |
| 836(d) | 0.52 | 826(i) | 7.33 |
| 836(e) | 0.54 | 825 | 8.04 |
| 836(f) | 0.56 | | |
| 836(g) | 0.57 | | |
| 836(h) | 0.59 | | |
| 836(i) | 0.60 | | |
| 835 | 0.61 | | |

30

40

【0225】

燃料としてPSAオフガスを用い2SCMHの天然ガスを改質する一具体例であって、14段階の改質段階からなり、燃料を、供給ライン117を介して燃焼室122、改質装置空気流126に送り、各連続改質段階燃料流861、862、863を用いて進行する一具体例では、各供給ラインに供給される燃料流118の一部は、以下の表3に示すとおりである。注意すべきは、ブラケット826によって示される段階について、用いた参照番号は、826(x)であり、xは、各連続改質段階を意味し、アルファベット文字aから出発し順に繰下るアルファベット文字で示す。

50

【 0 2 2 6 】

14段階改質装置の燃料分配の実施例

【 表 3 】

| 燃料流 | 燃料流の割合 (%) |
|--------|------------|
| 117 | 18.6% |
| 861 | 10.4% |
| 862 | 9.8% |
| 863 | 8.9% |
| 826(a) | 8.1% |
| 826(b) | 7.7% |
| 826(c) | 6.9% |
| 826(d) | 6.3% |
| 826(e) | 5.5% |
| 826(f) | 4.9% |
| 826(g) | 4.1% |
| 826(h) | 3.5% |
| 826(i) | 2.8% |
| 865 | 2.5% |

10

20

【 0 2 2 7 】

好適には、改質装置の燃料分配速度には高度の適合性は不要であるが、具体例では、改質装置の温度は上昇し、改質温度は装置の材料設計温度よりも低く当該材料設計温度付近に維持するため、一般に各段階への燃料添加速度は下落する。具体例では、材料設計温度は、820 またはそれ以上のオーダとすることができる。高温は、メタンの転化に好適であるが、構造材料にとって操作条件が厳格となる。改質側のガスの伝熱係数は、燃焼側のガス伝熱係数よりも著しく高いため、構造材料の総体的温度は、改質ガス温度付近に保持され、このため、具体例では、燃焼ガス温度は、材料設計温度を超えうる。

【 0 2 2 8 】

燃料 / 空気混物流を改質装置から所望の温度分布で放出させるには、好適には、熱交換および燃焼装置は、妥当な燃料 / 空気混合に要する機能に対応し伴う圧力降下を確保しつつ、それらの一次機能を充足するように設計される。好適には、改質装置を横断する空気および燃料流の圧力降下は、低く、例えば、0.5 bar未満、0.30 bar未満、0.25 bar未満、0.20 bar未満、0.15 bar未満、0.125 bar未満、0.10 bar未満または総的に言えば0.10 bar未満のオーダであり。大型の送風機の電力消費に伴う非効率性を回避することができる。加えて、燃料供給流104の流入は、圧力降下に対し影響が大である。例えば、燃料供給流104がPSAシステムからのオフガスである場合、高い燃料入口圧力を要し、高い燃料圧力降下は、PSAシステムの効率を低下させうる。

30

【 0 2 2 9 】

具体例では、選択される流れ分配および対応するプレート形態は、広範なターンダウン状態に適していることが望ましい。これは、所定の改質装置プレート、熱交換器および燃焼室、および燃料および空気流の所定の流路を、圧力降下が本質的に流速に比例するように（すなわち、レイノルズ係数が2000未満である場合流れは本質的に層流となるため、流れが本質的に層流となるように）設計することで達成することができる。層流に維持することによって、妥当な燃料分配は、以下の表4に示すように、設計性能と比較して、14段階の改質段階からなり燃料としてPSAオフガスを用い2 S C M Hの天然ガスを改質する一具体例の10%性能について、非常に低いターンダウン状態に維持することができる。表4に示すデータから解るように、空気流は、性能に比例して変化する一方、燃料 / 空気系の更なる制御は不要である。

40

【 0 2 3 0 】

50

燃料流に関し、設計性能とターンダウン10%性能との比較

【表4】

| 燃料流 | 燃料流の割合 (%) (設計性能) | 燃料流の割合 (%) (10%性能) |
|--------|----------------------|-----------------------|
| 117 | 18.6% | 18.3% |
| 821 | 10.4% | 8.8% |
| 822 | 9.8% | 8.9% |
| 823 | 8.9% | 8.6% |
| 826(a) | 8.1% | 8.1% |
| 826(b) | 7.7% | 7.8% |
| 826(c) | 6.9% | 7.2% |
| 826(d) | 6.3% | 6.7% |
| 826(e) | 5.5% | 6.0% |
| 826(f) | 4.9% | 5.3% |
| 826(g) | 4.1% | 4.5% |
| 826(h) | 3.5% | 3.9% |
| 826(i) | 2.8% | 3.1% |
| 865 | 2.5% | 2.8% |

10

20

【0231】

改質装置820のPCR具体例では、改質装置設計は、次の4つのパラメータのバランスをとることである：改質装置空気プレート1141の空気圧力降下、改質装置燃料プレート1161の圧力降下、改質室または改質床の吸熱改質反応に要する熱量、および構造材料に適した温度に対し燃焼室で形成する最大温度の制限。周囲のシステム条件の簡素化のため、改質装置燃料プレート1161および改質装置空気プレート1141は、好適には、減少した圧力降下または最小の圧力降下が得られるような形態とする。前記したように、空気および燃料は、好適には、燃焼室に大気圧よりも僅かに高い圧力で分配し、好適には、燃料圧縮の必要性を排除して4つの変数の整合を達成し、これにより、これに伴う付加的なコスト、複雑化および信頼性の欠如を排除することができる。

30

【0232】

具体例では、独立した流路1165の設計は、制御を要する燃料供給に関する唯一の外部変数である、各燃焼室に分配される分配量、および燃料供給貫通部から形成される熱量供給流アクセス流路または室の各々に供給する燃料マニホールドに供給される燃料の圧力を制御することができる。燃料圧力は、好適には、制御によって改質装置空気流温度を所定のレベルに維持して、改質装置全体の温度の最大温度を制限する一方、吸熱改質反応に要する熱を供給する。燃料圧縮の必要性は、好適には、全ての独立した流路1165を最小の圧力降下となるように設計することで排除することができる。

40

【0233】

前記した燃料分配システムは、先行技術に比し、いくつかの利点を提供する。例えば、各段階への燃料の計量した添加は、好適にも各段階に付加されうる熱を排除し、これにより、燃焼バランスの必要性を排除し、また管状改質装置での実施を要する径方向および軸方向の両方向への伝熱および改質反応を排除することができる。さらに、中間段階の熱交換器は、微細構造(PCHE)であり、これは、高い伝熱係数を支持し、装置寸法および高い合金使用量を最小化してコストを低下し、大きい表面積および短い流路の形態を有して圧力降下を低下させることができる。加えて、熱交換器は、可変性能に対し高価な製品フルスケール試験を不要とする工学的分析を特徴とする。

【0234】

好適な具体例では、クロスフロー配置は、改質装置820の熱交換の局面に使用し、並流

50

配置は、改質装置820の改質局面に使用することができる。熱交換局面におけるクロスフロー配置の使用は、多数のパスの使用も含め、並流または向流配置に対し熱交換挙動に向けられるPCHEプレート面積をより大きくすることができる。このために、改質装置820のクロスフロー熱交換器要素は、並流改質室または改質床要素と組合せて、改質装置流が1つの改質室または改質床から次の一連の改質段階に移動するにつれて当該改質装置流に満足な温度分布を形成することができる。

【0235】

このクロスフロー配置の重要な課題は、各段階の熱交換器の外部における、温度変化の可能性に関する。なぜなら、熱交換器の外部温度の著しい変化は、伴う下流改質装置室および触媒の反応特性に広範な変化をもたらすからである。14段階の改質段階からなり燃料としてPSAオフガスを用い2SCMHの天然ガスを改質する一具体例の8つの熱交換段階に関する、シミュレーション研究は、壁部の伝熱を考慮せず、流れは約730の均一温度で流入すると仮定すれば、流れは、熱交換器から温度範囲765~825で流出することを示す(図17、参照)。このような、熱交換器外部温度の広範な変化は、改質反応の特性に広範な変化をもたらす。しかしながら、壁部伝熱の作用を含めれば、8つの熱交換段階の熱交換器外部温度は、重要度が小さくなり、図18に示すように、例えば、約15のオーダまたは約780~795となる。図17および図18の両方において、Z軸、X軸およびY軸に沿った温度は、クロスフロー熱交換器の寸法を示し、改質装置空気流は短軸に沿って上部右手から下部左手に、改質装置流は長軸に沿って下部右手から上部左手に、改質装置空気流に対しクロスフローで流動する。

10

20

【0236】

この狭い出口温度範囲は、具体例の熱交換器の壁部が代表的なフィン熱交換器よりも好適にもより厚いという事実に起因する。このように、出口の温度範囲の減少に役立つ壁部に沿った長さ方向に沿った伝熱が存在するようである。すなわち、熱交換用のプレートの高度の利用を可能にする熱交換器の単純なクロスフロー接触の使用が好ましい。

【0237】

他のPCRの具体例では、改質装置空気流および改質装置流は、一般に向流配置の形態を有するが、いくつかのクロスフローパスを用いてクロスフロー作用を達成することができる。この状況下に、向流作用を達成するには、所定量のプレートは伝熱に関し不活性である。このために、改質ガスは、各改質床から中間段階熱交換器の遠くのエッジに誘導し、次いで熱交換器内に流入し、次いで熱交換器の近くの端部から連続する改質床に誘導することができる。しかしながら、熱交換器の遠方端部と近傍端部の間および改質床からの改質装置流の誘導に付される領域は、熱交換に不活性で、このため、改質装置のプレート材料使用量の効率に妥協することができる。また、各段階のマルチパス改質装置流は、仮に圧力降下が高価にはならないとすれば各プレート要素の幅を制限することができ、これにより、熱交換に有効ではないプレート面積の割合を高く維持するにつれて改質装置材料の利用の効率が損失することに妥協することができる。したがって、実施可能であるが、このような形態は、好適ではない。

30

【0238】

クロスフロー熱交換器の使用は、好適には、改質装置流を熱交換器の一端から他端出口に誘導する必要性を排除し、クロスフロー熱交換特性を達成することができる。このように、クロスフローの使用は、一般に、熱交換に要するプレート面積を減少させる。さらに、パスの数の減少によって、熱交換器を横断する圧力降下は、減少し、これはまた必要な流路数を減少させる。またクロスフロー配置は、広範なプレート要素の使用を、以下の図16に示したプレートのように改質局面で過度の圧力降下を発生させることなく、可能にさせる。

40

【0239】

プロセスの改質局面の全並流配置の使用は、改質装置の温度制御条件を減少させるようである。なぜなら、改質空気流および改質装置流は、並流配置の長さ方向にわたり同じ方向に流動し、その温度が収束する傾向を示すからである。すなわち、1つの流れの出口温

50

度の制御は、両方の流れの出口温度の制御をもたらすからである。

【0240】

図19は、改質装置システムの具体例について、高温および低温エンタルピー複合曲線を示す。複合曲線1910は、プロセスの高温流（熱交換器で冷却される流れ）の加熱複合曲線であり、複合曲線1920は、プロセスの低温流の複合曲線である。複合曲線の垂直軸に最も接近する地点は、約34 であり、これをピンチ温度と呼ぶ。熱は低温流から高温流に移動できないため（熱力学第2法則）、可能な最大の熱回収効率は、ピンチ温度ゼロ度で起こる。すなわち、ピンチ温度が低ければ低いほど、全熱回収効率はより大きくなる。これに関し、ピンチ温度34 は、熱交換に關与する流れの一方が、乏しい伝熱特性しか有しない低圧の空気または煙道ガスであるという事実を考慮に入れれば、非常に低い。注意すべきは、熱回収効率に加え、水蒸気比およびメタン転化率は、前記した式によって示されるように、プロセスの全効率に重大な影響を与える。理想的には、効率の損失を回避するため、熱は、いずれの熱交換器においてもピンチ温度を横断させるべきではない（ピンチ温度よりも高い温度からピンチ温度よりも低い温度に移動させるべきではない）。プロセスまたは装置の具体例は、プロセスの手順によってこれが起こることを制限し、また具体例では、この移動は、熱交換器164で僅かしか起こらない。

10

【0241】

注意すべきは、14段階の改質装置820（図11～12）は、唯一の実施例であって、本発明の改質装置の具体例を制限することを意図するものではない。改質段階と燃焼段階の数は同じであることは不要である。事実、改質装置820をプロセス条件に適合すべくスケールアップまたはダウンしうるように、種々のプラント寸法、形態および/またはプレートおよび改質および燃焼室の数を意図したものである。事実、プリント回路改質装置の設計は、改質装置820を、代表的な管状改質装置のスケールアップまたはダウンに伴うコスト増大を伴うことなく、実際にスケールアップまたはダウンすることができる。例えば、より大きい改質性能を要する場合、改質装置820の寸法はより多くのプレートまたはセルを積層体に付加することで増大させることができる。

20

【0242】

性能増強の別の実施例として、プレートは、積層体の数の増加でなく側方にプレートを膨張させて、図16に示すように、寸法を増大させることができる。図16に示すように、境界プレート1601、改質装置プレート1621、改質空気プレート1641、および改質装置燃料プレート1661は実質的に、前記図11A～Dの対応する2つのプレートを組合せた横方向鏡面画像の形態を有することができる。図示するように、各プレートは、各々、2つの独立した流路1604および1608、1624および1628、1644および1648、1664および1668を有し、これらは、改質室または改質床貫通部および燃料供給室貫通部1615および1616、1635および1636、1655および1656、1675および1676の中央セットを共有している。貫通部の中央セットから形成した室は、鋭角であるため、これらの室およびこれら室を形成する貫通部は、外部の独立した改質室または改質床貫通部および燃料供給室貫通部1612および1613、1632および1633、1652および1653、1672および1673から形成した室よりも、対応して大きくなり、これは、前記した改質室または改質床および燃料供給室貫通部（図11A～D）に、略相当する。各プレートはまた燃焼室貫通部1614および1618、1634 および1638、1654および1658、1674および1678の2つのセットを含み、これは、前記した燃焼室貫通部（図11A～D）に略対応する。

30

40

【0243】

改質装置820に対応するPCRのプレートは、また長くまたは短くでき、より多くまたはより少ない改質段階を包含することができるものと、理解すべきである。さらに、前記したような同様な変形も予備改質装置およびPCHE構造を有する前記した熱交換器になすことができるものと、理解すべきである。

【0244】

具体例では、種々の流れの温度および圧力は、合成ガス熱回収熱交換器110内で燃料供給流105に合する燃焼空気流114を用いた図1～図8の改質システムの形態に関し、相関関係

50

を示し、以下の表5～8に示した特性を有することができる。具体例では、表において、他の値に相関する値も存在し、例えば「改質圧力に対する値」、「改質温度に対する値」、「大気圧に対する値」または「飽和水蒸気温度に対する値」を例示でき、この場合、表示した値は、特性を基準に、上(+xxx)または下(-yyy)、または倍数として示し、特性の相関関係を示す。加えて、具体例では、表示した値は、特定の物理的パラメータ、例えば「露点を超える温度」、「凝固点を超える温度」などを言及し、この場合、特定の流れは、当該流れの特定の物理的パラメータを基準とする条件に適合すべきである。表における「改質圧力」または「改質温度」は、合成ガス流180に関する特性を言及する。表示した値は、単なる例示として示したものであり、種々の形態の改質システムを使用でき、1つまたはそれ以上の所定の流れに関し、異なる条件を使用できるものと、理解すべきである。

10

【0245】

図1の具体例のプロセス流の温度および圧力特性

【表5】

| | 温度 (°C) | 圧力 (barA) |
|-----------------------------|--|--|
| 流れ180、170および182～改質温度または改質圧力 | | |
| 好適な条件範囲 | 700～1000 | 5～120 |
| 実施例の条件範囲 | 750～950、900～1000、800～900 、 700～800、760～900、780～820 | 10～80、50～100、40～60、30～50、 10～40、15～30、5～20、5～10 、 10～15 |
| 流れ174 | | |
| 好適な条件範囲 | 飽和水蒸気温度に対する値 -10～+100 | 改質圧力に対する値 1.25～1倍 |
| 実施例の条件範囲 | 飽和蒸気温度に対する値 0～+80、+10～+70、 +20～+50、 | 改質圧力に対する値 1.2～1.01倍、1.15～1.01倍 1.1～1.02倍 |
| 流れ811 | | |
| 好適な条件範囲 | 500～700 | 改質圧力に対する値 1.25～1倍 |
| 実施例の条件範囲 | 520～680、530～600、540～560 | 改質圧力に対する値 1.2～1.01倍、1.15～1.01倍 1.1～1.02倍 |
| 予備改質装置800への流入直前の流れ160 | | |
| 好適な条件範囲 | 改質温度に対する値 +10～+50 | 大気圧に対する値 1.25～1倍 |
| 実施例の条件範囲 | 改質温度に対する値 +12～+40、+15～+30、+18 ～+25 | 大気圧に対する値 1.2～1.01倍、1.15～1.01倍 1.1～1.02倍 |
| 流れ190 | | |
| 好適な条件範囲 | 200～最小メタルダスティング 温度 | 改質圧力に対する値 0.75～1倍 |
| 実施例の条件範囲 | 250～450、300～420、350～400 | 改質圧力に対する値 0.8～0.9999倍、0.85～0.9999倍 0.95～0.999倍、0.99～0.999倍 |

20

30

40

【0246】

50

図1の具体例のプロセス流の温度および圧力特性

【表6】

| | 温度 (°C) | 圧力 (barA) |
|----------------------------|--|--|
| 流れ189 | | |
| 好適な条件範囲 | 250~350 | 改質圧力に対する値 0.75~1倍 |
| 実施例の条件範囲 | 260~340、280~330、290~310 | 改質圧力に対する値 0.8~0.9999倍、0.85~0.9999倍 0.95~0.999倍、0.99~0.999倍 |
| 流れ191 | | |
| 好適な条件範囲 | 100~200 | 改質圧力に対する値 0.75~1倍 |
| 実施例の条件範囲 | 120~180、130~170、130~150 | 改質圧力に対する値 0.8~0.9999倍、0.85~0.9999倍 0.95~0.999倍、0.99~0.999倍 |
| 流れ192 | | |
| 好適な条件範囲 | 100~200 | 改質圧力に対する値 0.7~0.999倍 |
| 実施例の条件範囲 | 110~180、115~160、120~150 | 改質圧力に対する値 0.8~0.999倍、0.85~0.999倍 0.95~0.999倍、0.98~0.99倍 |
| 合成ガス熱回収熱交換器110に流入する流れ102 | | |
| 好適な条件 | 露点よりも高い温度~ 流れ190の温度以下 | 改質圧力に対する値 1.25~1倍 |
| 実施例の条件範囲 | -40~350、-10~250、0~200 10~150、15~50 | 改質圧力に対する値 1.2~1.01倍、1.15~1.01倍 1.1~1.03倍 |
| 合成ガス熱回収熱交換器110から放出される流れ102 | | |
| 好適な条件範囲 | 合成ガス供給流190に対する温 度： -20~-100 | 改質圧力に対する値 1.25~1倍 |
| 実施例の条件範囲 | 合成ガス供給流190に対する温 度： -25~-90、-25~-50、-25 ~-40 | 改質圧力に対する値 1.2~1.01倍、1.15~1.01倍 1.1~1.03倍 |

10

20

30

【0247】

図1の具体例のプロセス流の温度および圧力特性

40

【表7】

| | 温度 (°C) | 圧力 (barA) |
|-------------------------------------|---|--|
| 合成ガス熱回収熱交換器109に流入する流れ108 | | |
| 好適な条件 | 凝固点よりも高い温度～ 流れ190の温度以下 | 改質圧力に対する値 1.3～1倍 |
| 実施例の条件範囲 | 0.1～350、1～250、10～150、15～50 | 改質圧力に対する値 1.2～1.01倍、1.15～1.01倍 1.1～1.03倍 |
| 合成ガス熱回収熱交換器109から放出される流れ108 | | |
| 好適な条件 | 100～200 | 改質圧力に対する値 1.3～1倍 |
| 実施例の条件範囲 | 110～190、120～180、120～150、 120～140 | 改質圧力に対する値 1.2～1.01倍、1.15～1.01倍 1.1～1.03倍 |
| 合成ガス熱回収熱交換器110に流入する空気供給流としての流れ107 | | |
| 好適な条件 | 露点よりも高い温度～ 流れ190の温度以下 | 大気圧に対する値 1.2～1倍 |
| 実施例の条件範囲 | -40～350、-10～250、0～200、 10～150、15～50 | 大気圧に対する値 1.2～1.01倍、1.15～1.01倍 1.1～1.03倍 |
| 合成ガス熱回収熱交換器110から放出される空気供給流としての流れ107 | | |
| 好適な条件 | 露点よりも高い温度～ 流れ190の温度以下 -20～-100 | 大気圧に対する値 1.2～1倍 |
| 実施例の条件範囲 | -25～-90、-25～-50、-25 ～-40 | 大気圧に対する値 1.2～1.01倍、1.15～1.01倍 1.1～1.03倍 |
| 合成ガス熱回収熱交換器110に流入する燃料供給流としての流れ105 | | |
| 好適な条件 | 露点よりも高い温度～ 流れ190の温度以下 | 大気圧に対する値 10～1.01倍 |
| 実施例の条件範囲 | 合成ガス供給流190に対する温度： -40～350、-10～250、0～200、 10～150、15～50 | 大気圧に対する値 8～1.01倍、5～1.01倍 1.2～1.0倍 1.1～1.03倍 |

10

20

30

【0248】

図1の具体例のプロセス流の温度および圧力特性

40

【表 8】

| | 温度 (°C) | 圧力 (barA) |
|------------------------------------|---|--|
| 合成ガス熱回収熱交換器110に流入する空気／燃料流としての流れ118 | | |
| 好適な条件 | 合成ガス供給流190に対する温度 -20~-100 | 大気圧に対する値 10~1.01倍 |
| 実施例の条件範囲 | 合成ガス供給流190に対する温度 -25~-90、-25~-50、 -25~-40 | 大気圧に対する値 8~1.01倍、5~1.01倍、1.2~1.01 倍、1.1~1.03倍、 |
| 流れ162 | | |
| 好適な条件 | 200~400 | 大気圧に対する値 1.1~1倍 |
| 実施例の条件範囲 | 200~300、220~280 | 大気圧に対する値 1.05~1.001倍、1.02~1.001倍 |
| 熱交換器164に流入する流れ163 | | |
| 好適な条件 | 300~500 | 大気圧に対する値 1.1~1倍 |
| 実施例の条件範囲 | 350~480、380~440 | 大気圧に対する値 1.05~1.001倍、1.02~1.001倍 |
| 熱交換器164から放出される流れ163 | | |
| 好適な条件 | 120~200 | 大気圧に対する値 1.1~1倍 |
| 実施例の条件範囲 | 130~190、140~160 | 大気圧に対する値 1.05~1.001倍、1.02~1倍 |
| 熱交換器164から放出される流れ108 | | |
| 好適な条件 | 120~飽和水蒸気温度 | 改質圧力に対する値 1.25~1倍 |
| 実施例の条件範囲 | 130~飽和水蒸気温度 150~飽和水蒸気温度 180~飽和水蒸気温度 | 改質圧力に対する値 1.1~1.001倍、1.1~1.01倍 1.1~1.05倍 |
| 流れ172 | | |
| 好適な条件 | 飽和水蒸気温度 | 改質圧力に対する値 1.25~1倍 |
| 実施例の条件範囲 | 飽和水蒸気温度 | 改質圧力に対する値 1.1~1.001倍、1.1~1.01倍、 1.1~1.05倍 |

10

20

30

【0249】

図20~21は、改質装置システム700の具体例を正面または背面から見た部分斜視図である。これらの図面は、パイプ部分を省略して簡単にした。図示した具体例は、図7の概略図に示したシステムに対応する。そのようなものとして、唯一の空気供給流107、燃焼空気流114、燃料流104、気体状炭化水素流102は、合成ガス熱回収熱交換器110内に流入し、水流108は、合成ガス熱回収熱交換器110の一部である熱交換器109内に流入して、水性ガスシフト反応器186から放出される合成ガス流190と熱交換する。流れのうち、パイプ（図示せず）は、合成ガス熱回収熱交換器110から放出される燃料／空気混合物を分流して、燃料／空気を、合成ガス熱回収熱交換器110から放出される空気流に供給し、その後、当該流れは、予熱器120および122内に流入するが、これは、予熱器120に供給連結するヘッド2010と共に予熱器122用のヘッド2015内において起こる。予熱器120による予熱ののち、燃料は、予熱器から改質装置燃料流として放出して、燃料供給ヘッド2020内に流入させ、

40

50

このヘッダは、改質装置820の長さにわたり延在して、燃料を、改質装置積層体の燃料供給流アクセス流路の各々に供給することができる。このようすれば、燃料は、各改質装置段階に並行して供給でき、この供給は、各燃料流が改質装置の各燃焼室に接続することで、受動制御することができる。この具体例は、図7の具体例に対応するため、水流108は、煙道ガスガス160が予熱器800から、何ら予熱されずに放出されるにつれて当該煙道ガス160から直接熱を回収することができる。熱交換器164からの放出後、水流108は、急冷熱交換器165に進行し、ここで、改質装置820の放出直後に分流した合成ガス流180の一部から熱を回収することができる。図20～21に示すように、予備改質装置800および改質装置820は、共にPCRを備え、これは、図9および図11に関して記載したプレートを積層し、拡散連結し、次いでその両側に配置することができる。

10

【0250】

また、図20～21において示すような気体状炭化水素流ヘッダ2102は、気体状炭化水素-水蒸気流174を、改質装置800の気体状炭化水素流プレートの気体状炭化水素流流路および改質装置流ヘッダ2014に供給し、このヘッダは、改質装置流811を、当該改質装置流811が改質装置流流路を経て放出されるにつれて集合させることができる。ヘッダ2104から、改質装置流811は改質装置流ヘッダ2110に流通し、このヘッダは、改質装置流を、改質装置820に包含される境界プレートおよび改質装置プレートの入口流路に供給することができる。図20～21は、また改質済みの流れを回収する合成ガス流ヘッダ2106を含み、この改質済みの流れは、改質装置820の境界プレートおよび改質装置プレートから、改質装置流出口流路を介し放出して、合成ガス180を形成することができる。図21において、プレートの積層によって形成した燃焼室および改質室は、貫通部キャップ2108を外した状態で示し、これは、溶接などの方法で、改質装置820の燃焼室および改質室貫通部を覆うように接続することができる。

20

【0251】

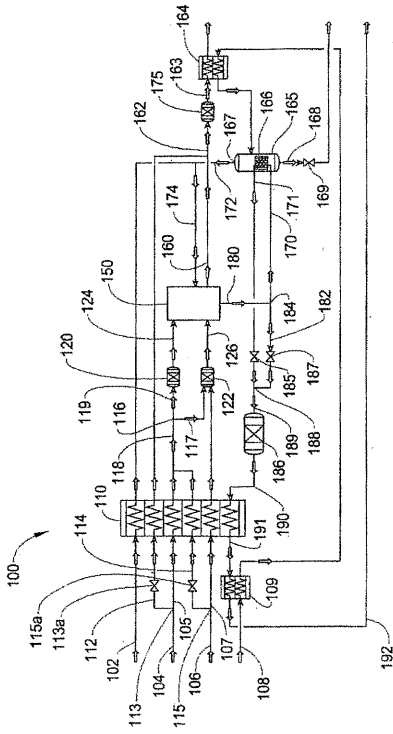
本明細書に開示した全ての先行文献および特許文献は、仮にこれら文献が特異的な事項として開示していたとしても、同程度の範囲まで本発明に包含される。

【0252】

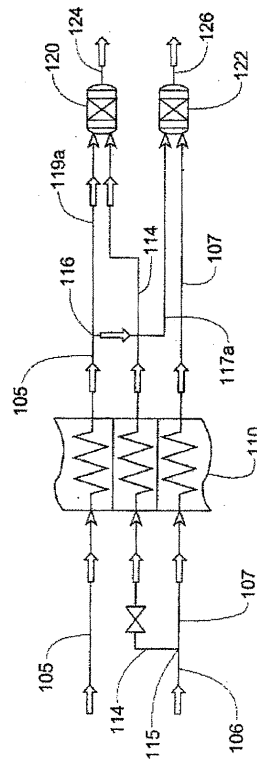
以上、本発明の好適な具体例を挙げて本発明を説明したが、当業者には、これら具体例は、単なる例示であることが明らかである。以下の特許請求の範囲は、本発明の具体例を包含するものであり、また特許請求の範囲に記載の方法および装置並びにそれらの均等物は、本明細書の開示によって十分に支持されている。

30

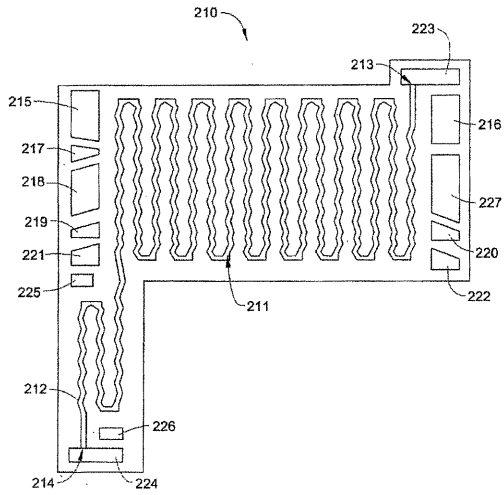
【図 1 A】



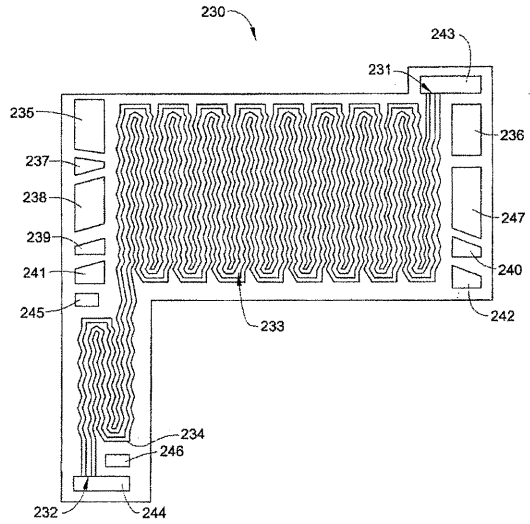
【図 1 B】



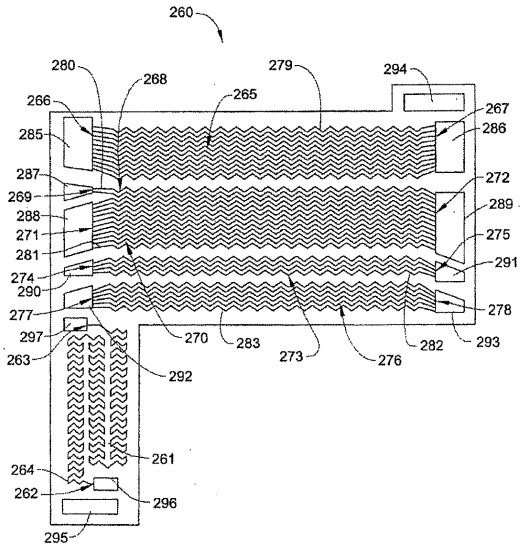
【図 2 A】



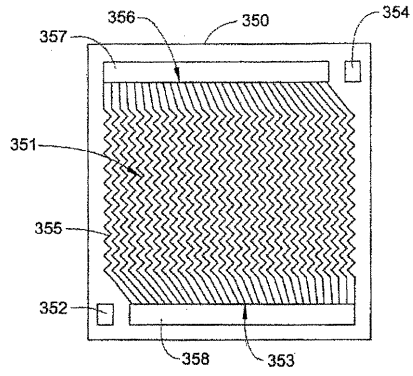
【図 2 B】



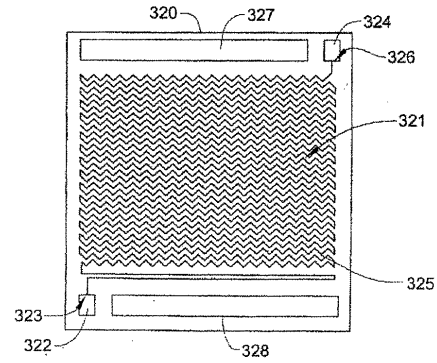
【 図 2 C 】



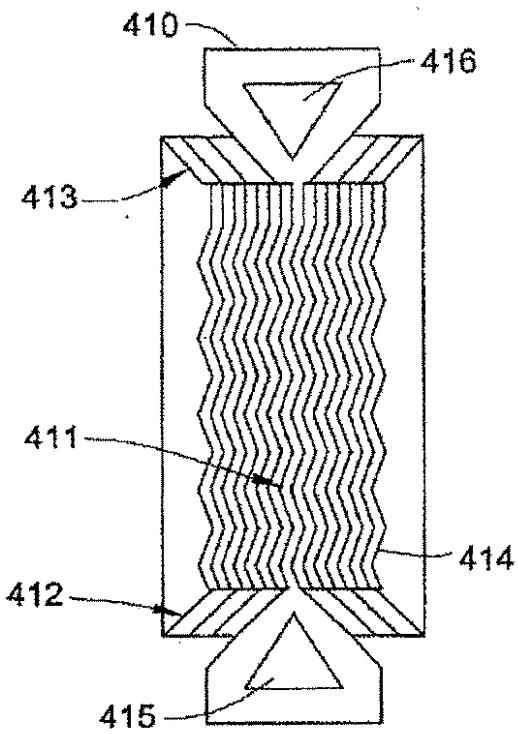
【 図 3 A 】



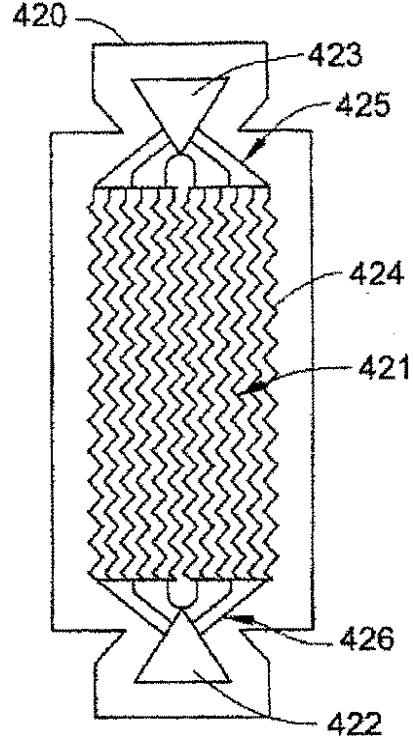
【 図 3 B 】



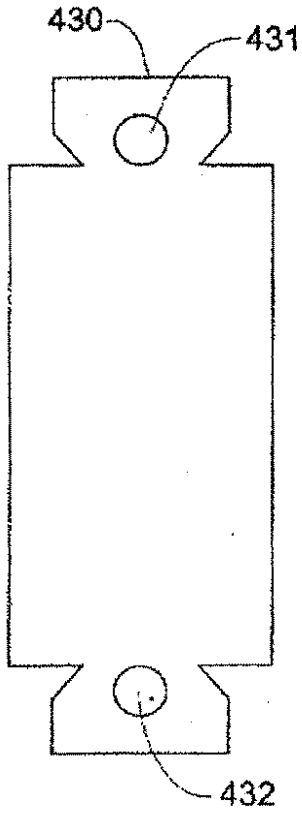
【 図 4 A 】



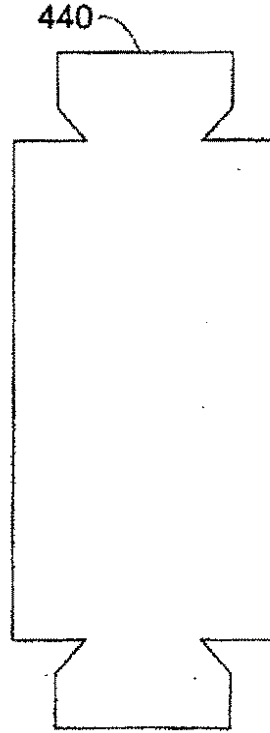
【 図 4 B 】



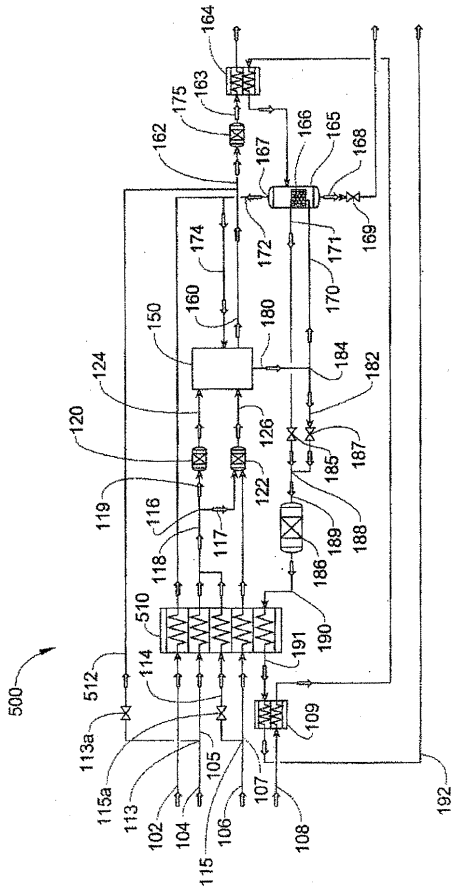
【 4 C 】



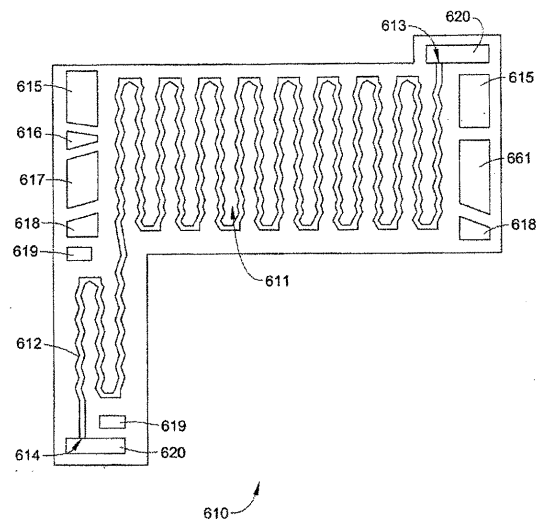
【 4 D 】



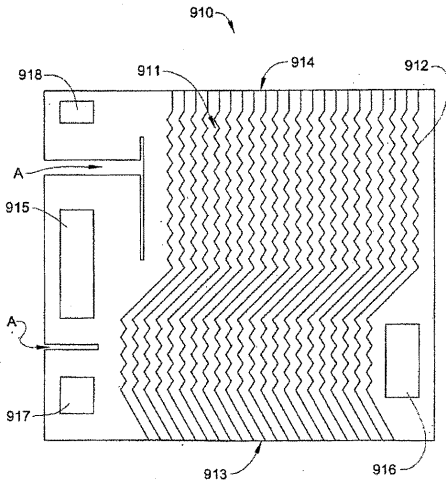
【 5 】



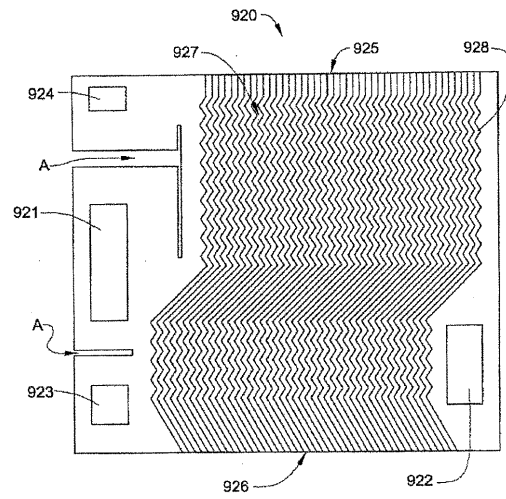
【 6 A 】



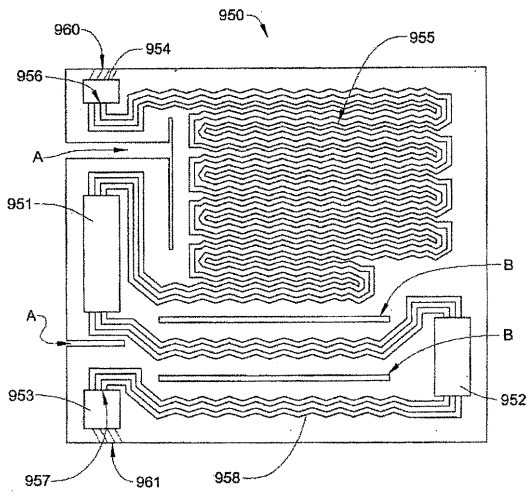
【図 9 A】



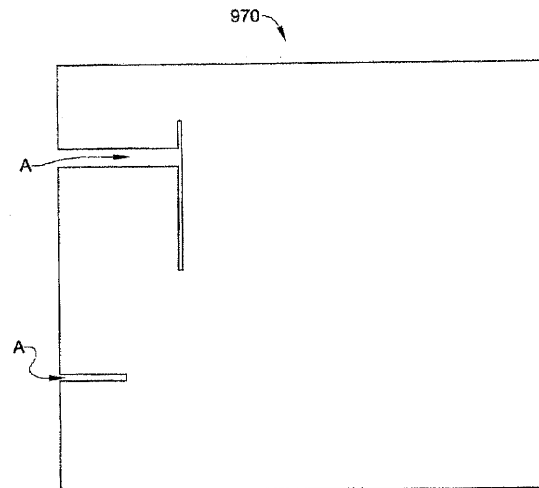
【図 9 B】



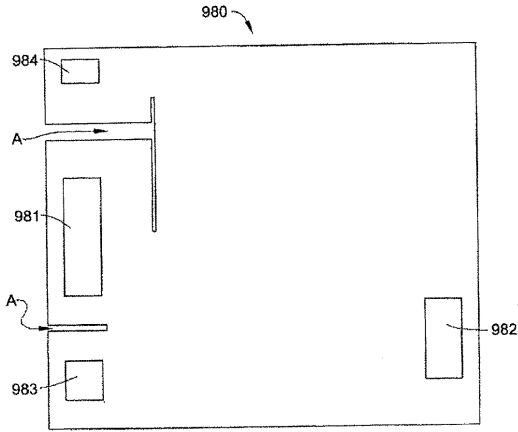
【図 9 C】



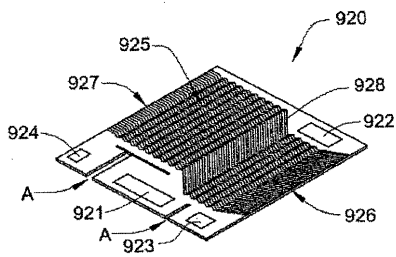
【図 9 D】



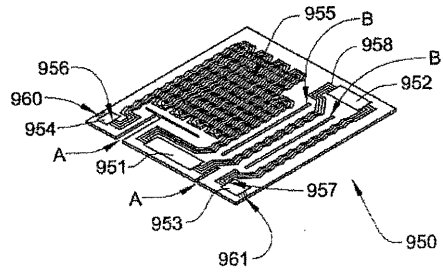
【 図 9 E 】



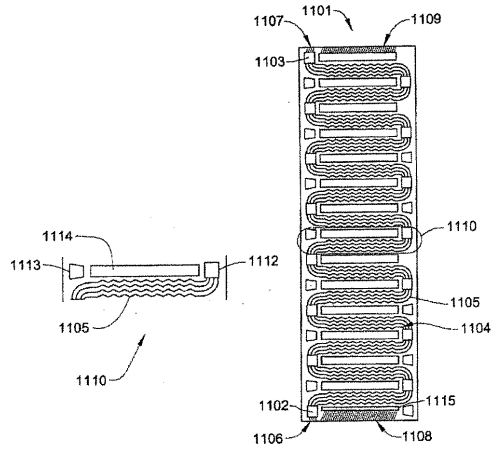
【 図 10 A 】



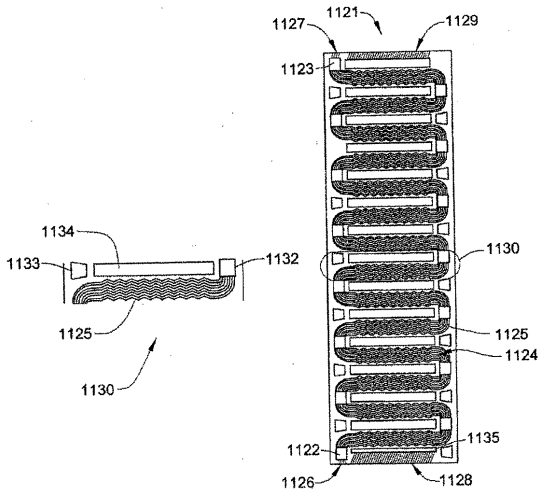
【 図 10 B 】



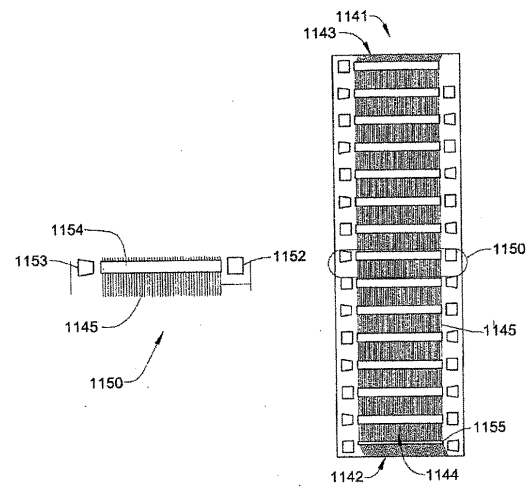
【 図 11 A 】



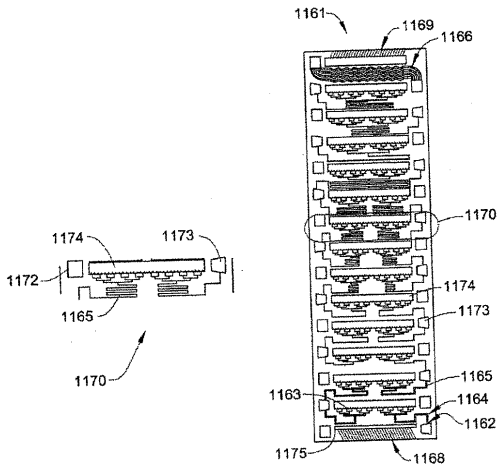
【 図 11 B 】



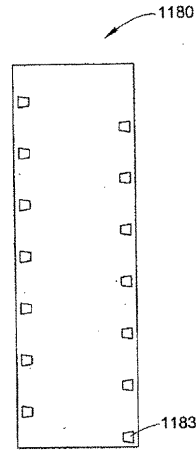
【 図 11 C 】



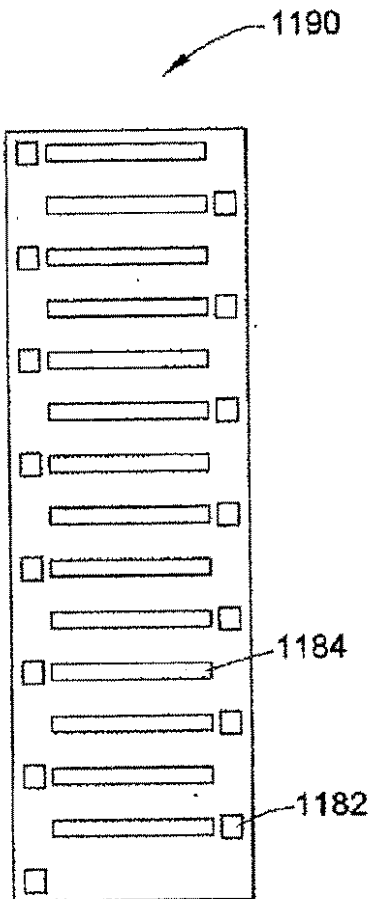
【図 1 1 D】



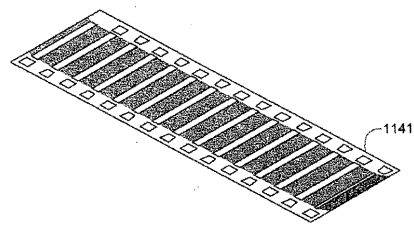
【図 1 1 E】



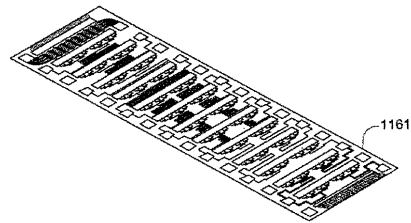
【図 1 1 F】



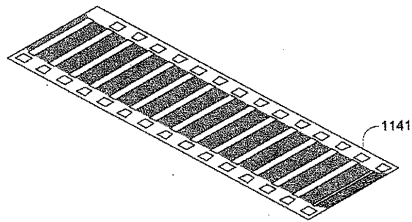
【図 1 2 A】



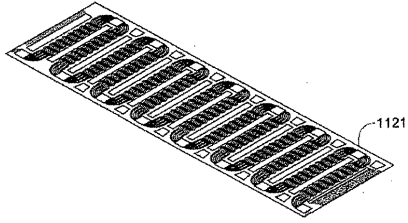
【図 1 2 B】



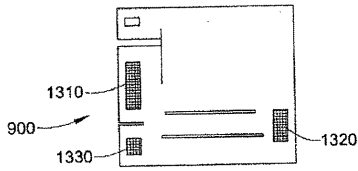
【図 1 2 C】



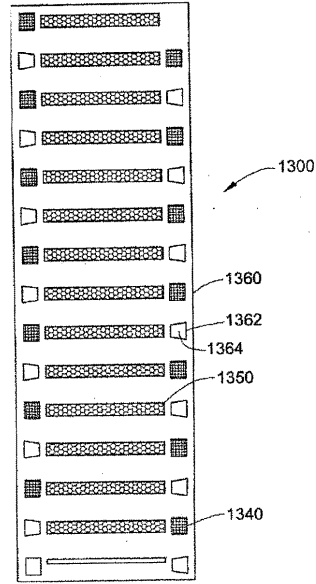
【図 1 2 D】



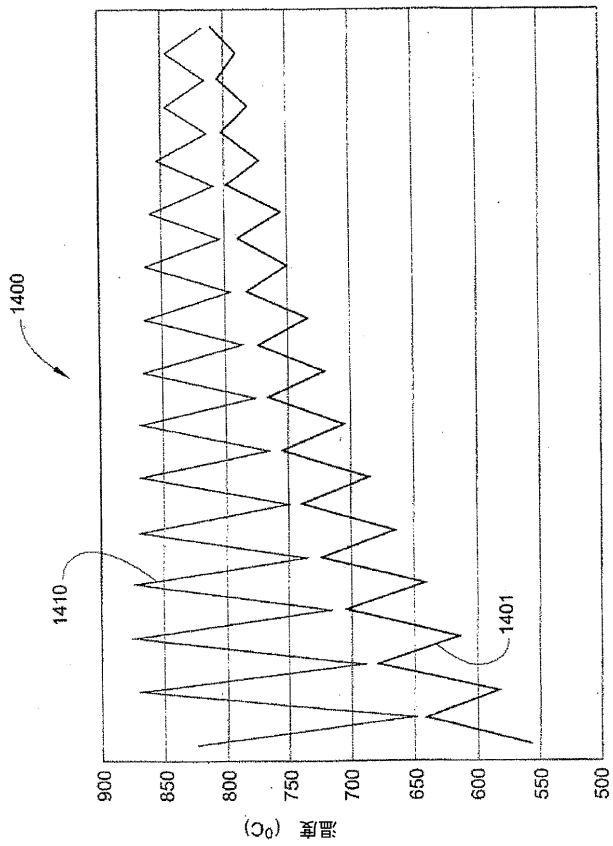
【図 1 3 A】



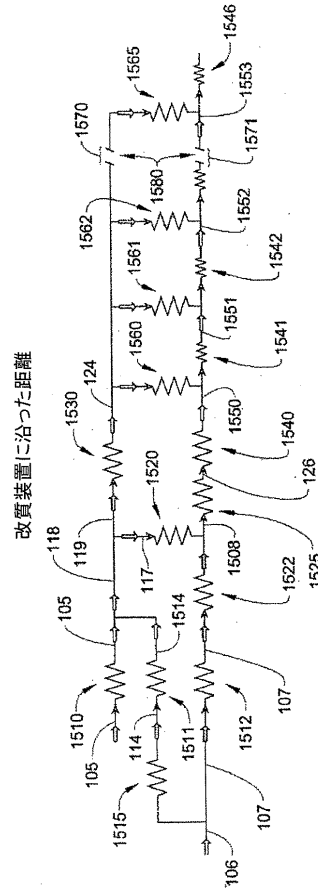
【図 1 3 B】



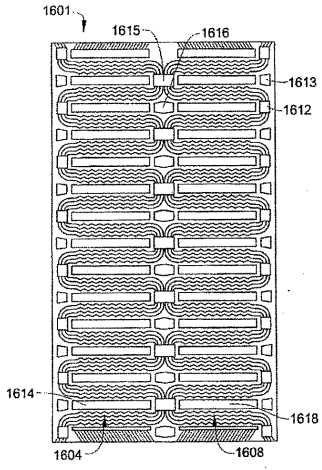
【図 1 4】



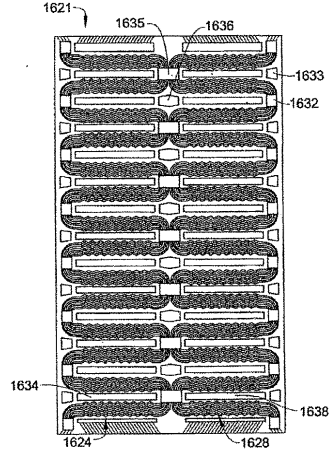
【図 1 5】



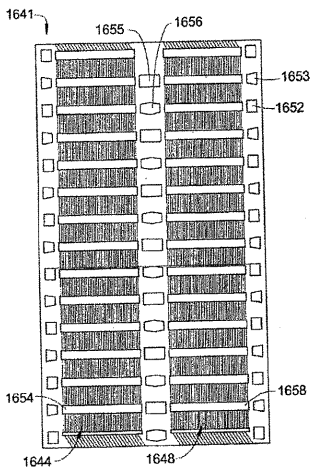
【図 16 A】



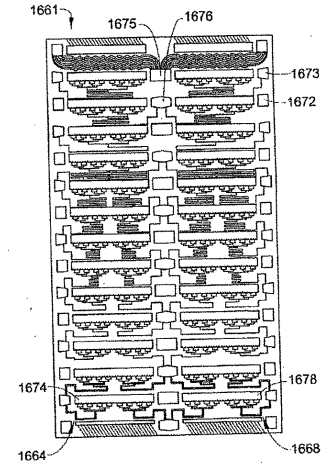
【図 16 B】



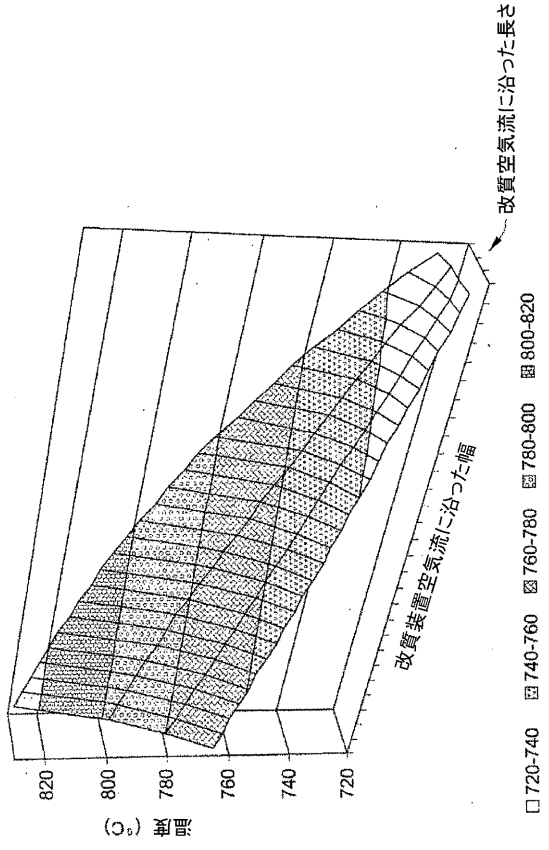
【図 16 C】



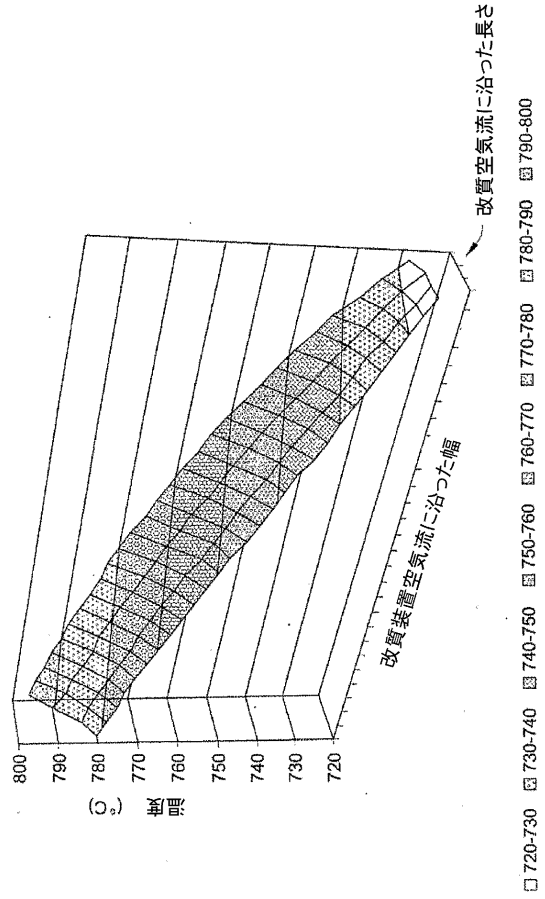
【図 16 D】



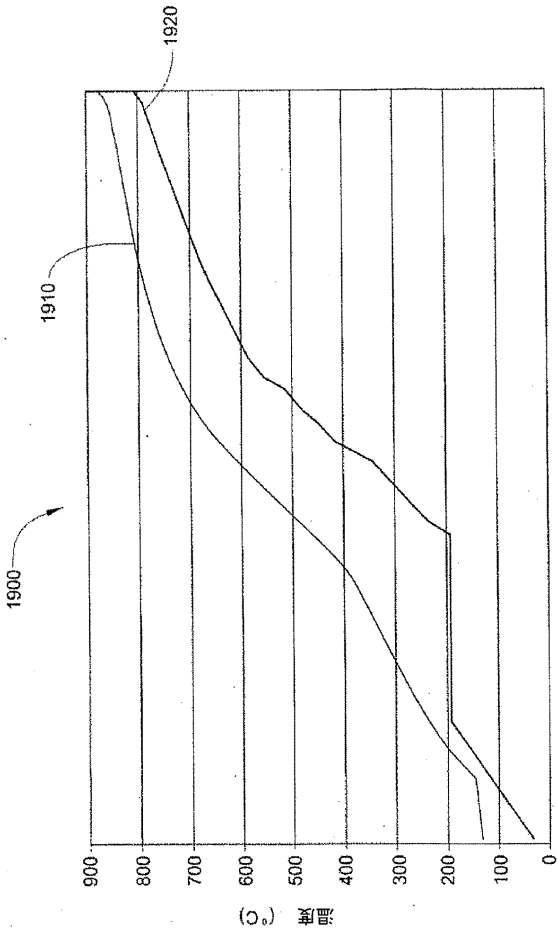
【図17】



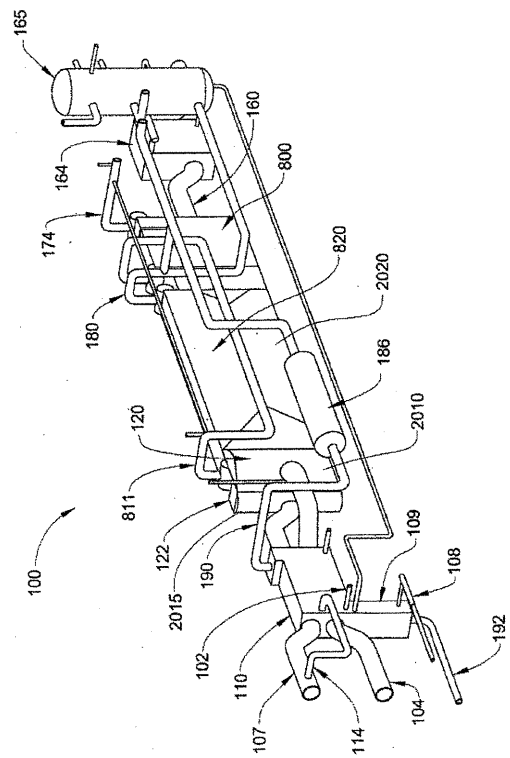
【図18】



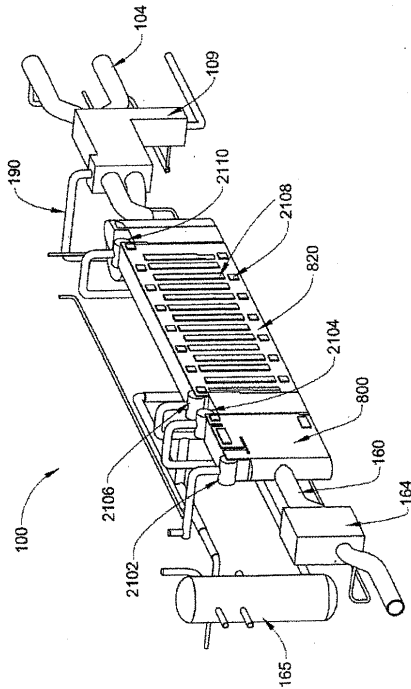
【図19】



【図20】



【図 2 1】



【手続補正書】

【提出日】平成25年10月30日(2013.10.30)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気体状炭化水素-水蒸気改質方法であって、

(a) 1つまたはそれ以上の空気流を予熱して、1つまたはそれ以上の予熱した空気流を形成し、

(b) 少なくとも1つの空気流を少なくとも1つの燃料流の一部と混合して、メタルダスティング状態よりも低い温度を有する燃料/空気混合物を形成し、

(c) 燃料/空気混合物の一部中の燃料を部分燃焼させて、1つまたはそれ以上の改質段階に使用されるメタルダスティング状態よりも高い温度を有する加熱した燃料流を形成し、

(d) 燃料/空気混合物の一部を、予熱した空気流の少なくとも一部の存在下に燃焼させて、改質段階に使用されるメタルダスティング状態よりも高い温度を有する、加熱した空気流を形成し、

(e) 1つまたはそれ以上の水流を加熱して水蒸気を形成し、

(f) 水蒸気を、1つまたはそれ以上の気体状炭化水素流と混合して、気体状炭化水素-水蒸気流を形成し、

(g) 1つまたはそれ以上の予備改質段階において、このような1つまたはそれ以上の予備改質段階にわたり、メタルダスティング状態およびコーキング状態を回避しうよう

に組み合せた温度と組成とを有する気体状炭化水素-水蒸気流を加熱および部分改質して、改質装置流を形成し、

(h) 1つまたはそれ以上の改質装置段階において、このような1つまたはそれ以上の改質段階にわたり、メタルダスティング状態およびコーキング状態を回避しうるように組み合せた温度と組成とを有する改質装置流を改質して、合成ガス流および燃料ガス流を形成し、

(i) 熱を、煙道ガス燃料流から回収して工程(g)の予備改質段階に供給すると共に、水流の予熱に供給し、

(j) 熱を、合成ガス流から回収して工程(a)からの空気流を予熱すると共に、工程(e)における水蒸気の形成に供給することを特徴とする方法。

【請求項2】

前記各予備改質段階は、

(i) 熱を、煙道ガス燃料流から回収して気体状炭化水素-水蒸気流を加熱する工程、および

(ii) 加熱した気体状炭化水素-水蒸気流を部分改質する工程。

からなる請求項1記載の方法。

【請求項3】

1つまたはそれ以上の改質装置段階において改質装置流を改質および再加熱して、合成ガス流および煙道ガス燃料流を形成する前記工程は、次のような多段階からなる請求項1記載の方法：

(i) 改質装置流を、熱交換器において加熱した空気流から熱を回収することによって加熱して、加熱した改質装置流と冷却した空気流を形成する段階、

(ii) 加熱した改質装置流の少なくとも一部を改質する段階、および

(iii) 加熱した燃料流の一部を、冷却した空気流の存在下に燃焼させて、次の段階用の加熱した空気流を形成する段階。

【請求項4】

さらに、合成ガス流の少なくとも一部を急冷熱交換器によって急冷する請求項2記載の方法。

【請求項5】

気体状炭化水素の水蒸気改質装置であって、

(a) 熱を合成ガス流から回収して少なくとも1つの空気流に供給する、合成ガス熱回収熱交換器、

(b) 空気流を、燃料流に接続して燃料/空気混合物を形成する第1空気流と、第2空気流とに分離する、空気流スプリッタ、

(c) 燃料/空気混合物を、燃料予熱器に連通する第1燃料/空気混合物と、空気予熱器に連通する第2燃料/空気混合物とに分離する、燃料流スプリッタ、

(d) 第1燃料/空気流中の燃料を部分燃焼させて改質装置用の加熱した燃料流を形成する、燃料予熱器、

(e) 第2燃料/空気流を第2空気流の存在下に燃焼させて改質装置用の加熱した空気流を形成する、空気予熱器、

(f) 加熱した気体状炭化水素流を水蒸気の存在下に部分改質して改質装置流を形成する、予備改質装置、

(g) 改質装置流を改質して合成ガス流を形成する改質装置、

(h) 合成ガス流から熱を回収して、水流から予備改質装置用の水蒸気を形成する、急冷熱交換器

を備えることを特徴とする装置。

【請求項6】

前記予備改質装置は、プリント回路反応器を含む請求項5記載の装置。

【請求項7】

前記改質装置は、プリント回路反応器を含む請求項5記載の装置。

フロントページの続き

(72)発明者 アンソニー・ジョンストン

オーストラリア 2 0 2 8 ニュー・サウス・ウェールズ州ダブル・ベイ、ウィリアム・ストリート 3
番

Fターム(参考) 4G075 AA03 AA44 AA45 AA52 AA53 AA61 BA01 BA05 CA02 CA03
CA54 DA01 DA02 DA18 EA06 EB01 FA12 FB02
4G140 EA03 EA06 EB03 EB12 EB18 EB41 EB43 EB48

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

REFORMER APPARATUS AND METHOD

Field of the Invention

- This invention relates to apparatuses and methods for reforming of gaseous hydrocarbons and more particularly relates to high efficiency, low metal dusting, low coking apparatuses and methods for reforming gaseous hydrocarbons.
- 5 Steam reforming is a catalytic reaction in which a mixture of steam and gaseous hydrocarbons is exposed to a catalyst at high temperature to produce a mixture of carbon oxides and hydrogen, commonly known as syngas. Syngas may be further converted to a very wide range of bulk and specialty chemicals, including
- 10 hydrogen, methanol, ammonia, transport fuels and lubricants.
- The chemical reactions involved in steam reforming have been well known for many years. Indeed, steam reforming has been used by industry since the 1930s, and steam reforming of natural gas has been the dominant method of hydrogen production since the 1960s, when high pressure operation was introduced.
- 15 Two potential problems arising from the reforming reactions include metal dusting and coking, which can lead to process inefficiencies and equipment failure. Metal dusting occurs when the combination of temperature, pressure and composition within a carbonaceous gaseous environment leads to corrosive degradation of alloys into dust. Metal dusting conditions can be difficult to avoid
- 20 in reformer systems and thus metal dusting is a constant threat. Coking occurs when the gaseous hydrocarbons crack to produce a solid carbonaceous material which may clog or damage flow paths, which can lead to heat transfer and conversion inefficiencies and equipment failure.
- Industrial steam reformers are conventionally of tubular construction, employing
- 25 several large metal tubes packed with the reforming catalyst. The hydrocarbon/steam feed mixture flows through the tubes, contacting the catalyst and undergoing conversion to syngas. Because the reforming reactions are endothermic, heat must be supplied to maintain the required reforming temperatures (generally above 800 C). In conventional tubular reforming systems,
- 30 this is accomplished by placing the tubes in a combustion furnace, usually fired by natural gas, where the heat is transmitted to the tubes by a combination of convective and radiant heat transfer.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

2

Thus, the successful operation of a tubular reformer relies on maintaining a somewhat delicate balance between the endothermic reforming reactions within the tubes and the heat transfer to the tubes from the furnace combustion. The heat flux through the tube walls must be sufficiently high to maintain the required
5 temperatures for the reforming reactions, but must not be so high as to give rise to excessive metal wall temperatures (accompanied by strength reduction) or to coking of the hydrocarbon at hot spots within the tubes. Therefore, the operation of tubular reformers must be subject to stringent control.

10 While large-scale tubular reformers have been very successful both technically and economically, small-scale tubular reformers are less successful. Amongst other things, the costs to manufacture, install, maintain and operate tubular reformers on a smaller scale are unattractive.

Smaller users of syngas downstream products such as hydrogen, ammonia and methanol have therefore not found it attractive to establish on-site production
15 facilities for those products. Rather, they generally rely on truck-delivery of cylinders of the product from bulk producers. This solution is becoming less attractive as the price of transport fuels increases. Also, many such users with access to natural gas would prefer to have on-site production facilities not only to avoid transport costs but also to enhance the reliability of their supply.

20 Additionally, much of the world's natural gas supply lies in small fields in remote regions not served by pipelines to the natural gas market. The energy content of this so-called "stranded gas" could be more easily transported to market if the gas were first converted to liquids such as methanol and long-chain hydrocarbons, which may be produced from syngas.

25 Therefore there is a need for the production of syngas on a smaller scale than has been economically and practically feasible with conventional tubular systems, and that need is likely to increase. There are considerable challenges, however: a smaller-scale system must be reasonably proportionate to large scale plant in initial cost, and operating costs must also be proportionate to the scale of
30 production. Low operating costs require high energy efficiency, minimizing natural gas costs, simplicity of operation and minimizing or avoiding the need for attention from full-time plant operators.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

3

While the amount of heat required by the reforming reactions is fixed by thermodynamics, the overall efficiency of energy usage in the plant is dependent upon the effectiveness with which heat is recovered from the hot syngas and hot combustion flue streams to preheat the cold feeds to reforming temperatures and raise the necessary steam. High-effectiveness feed-effluent heat exchangers and the use of flue-heated pre-reformers can assist in this regard. Importantly, whilst large-scale reforming systems might claim energy efficiency credit for the energy content of excess steam exported to other processes on the site, small-scale reforming systems are unlikely to have an export destination available for excess steam and hence its production does not enhance efficiency.

Both initial capital costs and operational simplicity may be enhanced by minimizing the use of active control, using instead passive control techniques where possible. For example, the suitable splitting of a single stream to pass to several components connected in parallel can be achieved by arranging for suitable relative pressure drops through those components, without the use of control valves. As a further example, the temperature of a stream exiting a heat exchanger can be held within close limits by arranging for the heat exchanger to operate with a small temperature pinch.

An additional consideration in small-scale systems is that the user might not operate continuously at or near full plant capacity, in contrast to large-scale plants. Therefore modulation of throughput through a wide range should be achievable and subject to automation, as should fast start-up and shut-down procedures.

The small-scale reformer should also minimize maintenance requirements.

Thus, there is a need for a small-scale reforming process and apparatus which will accomplish the goal of being capital and operating cost-competitive with large-scale systems as a result of simplicity of control, monitoring and maintenance together with high energy efficiency.

Brief Summary

In some embodiments, a gaseous hydrocarbon-steam reforming process and/or apparatus may be designed to limit the occurrence of metal dusting conditions to localized portions of the apparatus or process. In some embodiments, the

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

4

localized portions of the apparatus or process to which the occurrence of metal dusting conditions are limited may include a fuel pre-heater wherein a fuel/air mixture is partially combusted to heat a fuel stream from below the metal dusting temperature to above the metal dusting temperature. In some embodiments, the localized portions of the apparatus or process to which the occurrence of metal dusting conditions are limited may include an air pre-heater wherein a fuel/air mixture is combusted to heat an air stream from below the metal dusting temperature to above the metal dusting temperature. In some embodiments, the localized portions of the apparatus or process to which the occurrence of metal dusting conditions are limited may include a portion of the piping adjacent to a quench heat exchanger where a portion of the syngas stream formed during the reformer process is quenched from above the metal dusting temperature to below the metal dusting temperature. In some embodiments, the localized portions of the apparatus or process to which the occurrence of metal dusting conditions are limited may include a portion of the process piping where the quenched syngas is mixed with a second portion of the syngas that has not been quenched.

Accordingly, in some embodiments, the gaseous hydrocarbon-steam reforming process may include

- a) preheating one or more air streams to form one or more preheated air streams;
- b) combining at least one air stream with a portion of at least one fuel stream to form a fuel/air mixture having a temperature below metal dusting conditions;
- c) partially combusting the fuel in a portion of the fuel/air mixture to form a heated fuel stream having a temperature above metal dusting conditions for use in one or more reformer stages;
- d) combusting a portion of the fuel/air mixture in the presence of at least one of the preheated air streams to form a heated air stream having a temperature above metal dusting conditions for use in reforming for use in one or more reformer stages;
- e) heating one or more water streams to form steam;

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

5

- f) mixing the steam with one or more gaseous hydrocarbon streams to form a gaseous hydrocarbon-steam stream;
- g) heating and partially reforming the gaseous hydrocarbon-steam stream in one or more pre-reforming stages to form a reformer stream, wherein throughout
5 the one or more pre-reforming stages the gaseous hydrocarbon-steam stream has a combination of temperature and composition that avoids metal dusting and coking conditions;
- h) reforming the reformer stream in one or more reformer stages to form a syngas stream and a flue gas stream, wherein throughout the one or more
10 reforming stages the reformer stream has a combination of temperature and composition that avoids metal dusting and coking conditions;
- i) recovering heat from the flue gas stream to provide heat to the pre-reforming stages in step g) and to provide preheating to the water stream; and
- j) recovering heat from the syngas stream to preheat the air stream from step
15 a) and to provide heat to form steam in step e).

In some embodiments, the process or apparatus comprises a process or apparatus for steam reforming of gaseous hydrocarbons to produce syngas where the feed rate of the gaseous hydrocarbon is from 1 to 10,000 standard cubic meters per hour ("SCMH"). In some embodiments, the process or apparatus is configured to
20 minimize, avoid or localize the occurrence of metal dusting and/or coking conditions throughout the steam reforming process. Preferably, the process or apparatus is configured to avoid metal dusting conditions in the heat exchangers, reforming stages and pre-reforming stages of the process or apparatus. Preferably, the process or apparatus is configured to avoid coking conditions in the fuel feed
25 streams, in the pre-reforming and reforming stages and/or in the syngas streams.

In some embodiments, the process or apparatus comprises a process or apparatus for steam reforming of gaseous hydrocarbons to produce syngas, where the process has a hydrocarbon conversion of greater than 50% and less than 95%. In some embodiments, the process or apparatus comprises a process or apparatus
30 for steam reforming of gaseous hydrocarbons to produce syngas, where the process has an energy efficiency of greater than 50%. In some embodiments, the

WO 2008/154678

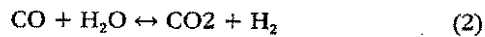
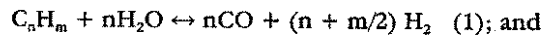
PCT/AU2008/000870

6

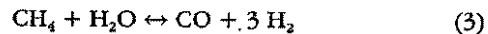
process or apparatus comprises a process or apparatus for steam reforming of gaseous hydrocarbons, wherein all steam required for the process is generated and used within the process, i.e. there is no steam export from or import into the process.

- 5 In some embodiments, a process or apparatus for steam reforming of gaseous hydrocarbons comprises a passive flow control system whereby the appropriate amount of fuel and air are delivered to various points in the process, such as the pre-heaters, the pre-reforming stages and/or the reforming stages by means of pressure drop balancing within the heat exchangers, the pre-reformer stages
10 and/or the reformer stages.

In general, steam reforming of gaseous hydrocarbon streams is believed to involve the following reactions:



- 15 Equation (1) reduces to



when the gaseous hydrocarbon is methane.

Brief Description of the Drawings

FIG. 1A shows a schematic of an embodiment of a reforming system.

- 20 FIG. 1B shows a schematic of an alternative configuration for a portion of the reforming system according to FIG. 1A, FIG. 5 and FIG. 7.

FIG. 2A-C show schematics of plates that may be used to form an embodiment of syngas heat recovery heat exchanger 110 as identified in FIG. 1A.

- 25 FIG. 3A-B show schematics of plates that may be used to form an embodiment of heat exchanger 164 as identified in FIG. 1A, FIG. 5 and FIG. 7.

FIG. 4A-D show schematics of plates that may be used to form an embodiment of heat exchanger 166 as identified in FIG. 1A, FIG. 5 and FIG. 7.

FIG. 5 shows a schematic of an alternate embodiment of a reforming system.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

7

FIG. 6A-C show schematics of plates that may be used to form an embodiment of syngas heat recovery heat exchanger 510 as identified in FIG. 5.

FIG. 7 shows a schematic of an alternate embodiment of a reforming system.

FIG. 8 shows a schematic for an embodiment of reformer module 150 as identified in FIG. 1A, FIG. 5 and FIG. 7 including a reformer and pre-reformer.

FIG. 9A-E show schematics of plates that may be used to form an embodiment of a pre-reformer.

FIG. 10A-B show schematics of plates that may be used to form a cell in a pre-reformer.

FIG. 11A-F show schematics of plates that may be used to form an embodiment of a reformer.

FIG. 12A-D show schematics of plates that may be used to form a cell in a reformer.

FIG. 13A-B show a bottom view of a stack plates forming a pre-reformer (FIG. 13A) and reformer (FIG. 13B).

FIG. 14 shows an illustration of the desired trends of the temperature profiles for the reformer air stream and the reformer stream in an embodiment.

FIG. 15 shows an embodiment of a flow resistance network for the air and fuel streams in a reforming system.

FIG. 16A-D show schematics of plates that may be used to form an embodiment of a reformer.

FIG. 17 shows a simulated syngas temperature distribution for a reformer cross-flow heat exchanger without taking wall conduction into account.

FIG. 18 shows a simulated syngas temperature distribution for a reformer cross-flow heat exchanger taking wall conduction into account.

FIG. 19 shows a graph of the composite hot and cold temperature-enthalpy curves for the process streams in an embodiment of a reformer system.

FIG. 20 shows a front perspective view of a partial configuration for an embodiment of a reformer system 100.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

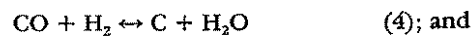
8

FIG. 21 shows a rear perspective view of a partial configuration for an embodiment of a reformer system 100 shown in FIG. 20.

DEFINITIONS

Metal dusting conditions: the combination of temperature and composition within a carbonaceous gaseous environment that leads to corrosive degradation of structural materials and alloys into dust. In general, metal dusting occurs at intermediate temperatures between 400 °C and 800 °C and where the activity of the carbon in the gas phase ("a_c") is greater than 1. Because metal dusting is a result of a combination of temperature and composition in a given stream, either of these variables may be manipulated to avoid or reduce the occurrence of metal dusting conditions. Accordingly, for some compositions, the upper limit for metal dusting may be less than 800 °C such as 700 °C or 750°C and the lower limit may be higher than 400 °C such as 420 °C or 450 °C. Thus, it should be understood that 400 °C to 800 °C is intended as a general rule of thumb, but that there are exceptions and that metal dusting conditions involve the combination of composition and temperature. Accordingly, when this application mentions "metal dusting conditions are avoided or reduced" and the like, it is intended that the combination of the variables that may lead to metal dusting conditions are avoided or reduced by either manipulating temperature, composition or both.

While not wishing to be bound by any theories, metal dusting is believed to be, for the most part, a result of the following reactions:



Accordingly, metal dusting conditions may be avoided or reduced by manipulating the temperature and/or composition of a gaseous stream to avoid these reaction situations and to avoid conditions where $a_c > 1$. Alternatively, the process and/or apparatus may be designed to limit the occurrence of metal dusting conditions to localized points of the process and/or apparatus to minimize repair requirements, minimize difficulty and cost of repair and minimize requirements for use of costly alloys or coated materials that are resistant to metal dusting.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

9

- Metal dusting resistant materials: Metal dusting resistant materials are materials that resist corrosive degradation when exposed to metal dusting conditions. Any materials that are metal dusting resistant and otherwise are suitable for the relevant process conditions such as temperature and pressure may be used. In 5 some embodiments, the metal dusting resistant materials may be Alloy 617, Alloy 617 coated with an aluminide coating or Alloy 800H coated with an aluminide coating. The aluminide coating may be formed by depositing aluminium onto the surface of the material, diffusing it into the alloy at high temperature and oxidizing it.
- 10 Catalysts: In general, when the term catalyst is used herein with respect to the reforming or combustion beds or chambers, it is intended to include any suitable catalyst, such as any suitable non-precious or precious metal catalyst or mixtures and combinations thereof, which may be a structured or unstructured catalyst and may be a supported or unsupported catalyst. Suitable unstructured catalysts may 15 include porous particulate catalysts which may have their size optimized to achieve the desired reforming reaction or combustion, while maintaining the desired pressure drop within the relevant stream. Suitable structured catalysts may be coated on a metallic wire mesh or metal foil support or on a ceramic matrix. In some embodiments, the catalyst may comprise a metal catalyst 20 comprising a metal selected from: gold, silver, platinum, palladium, ruthenium, rhodium, osmium, iridium, or rhenium or combinations of one or more thereof. In some embodiments, the catalyst may be a platinum/palladium catalyst on an alumina washcoat support coated on a feccralloy (iron-chromium-aluminium) metal foil matrix.
- 25 Alternatively, when using the term catalyst when referring to a water-gas shift reactor catalyst, it is intended to include any suitable catalyst, such as a non-precious or precious metal catalyst or mixtures and combinations thereof, which may be a structured or unstructured catalyst and may be a supported or unsupported catalyst. Suitable unstructured catalysts may include porous 30 particulate catalysts which may have their size optimized to achieve the desired water-gas shift reaction, while maintaining the desired pressure drop within the

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

10

relevant stream. Suitable structured catalysts may be coated on a metallic wire mesh or metal foil support or on a ceramic matrix.

Description of the Figures

In some embodiments, the process or apparatus comprises a process or apparatus
 5 for steam reforming of gaseous hydrocarbons to produce syngas where the feed rate of the gaseous hydrocarbon is from 1 to 10,000 standard cubic meters per hour ("SCMH"), such as from 2 to 5000 SCMH, such as 1 to 10, 10 to 100, 100 to 1000, 1000 to 10,000, 10 to 4000, 15 to 3000, 20 to 2000, 30 to 1000, 40 to 500, 50 to 250 or 60 to 100 SCMH.

10 In some embodiments, a process or apparatus for steam reforming of gaseous hydrocarbons to produce syngas, may have a hydrocarbon conversion of 50 % or greater such as from 50% to 95%, such as from 55% to 90%, from 60% to 85%, from 65 % to 80% or from 70% to 75%.

In some embodiments, a process or apparatus for steam reforming of gaseous
 15 hydrocarbons to produce syngas, may have an energy efficiency of from 50% to 90%, such as from 55% to 85%, from 60% to 80% or from 65% to 75% when calculated according to the following equation:

$$\frac{(LHV_s * M_s - LVH_f * M_f)}{(LHV_{ng} * M_{ng})}$$

where

20 LHV_s = the amount of heat released per mole (or per kg) by combustion of the syngas product, excluding water latent heat;

M_s = the molar (or mass) flow rate of the syngas product;

LHV_f = the amount of heat released per mole (or per kg) by combustion of the fuel, excluding water latent heat;

25 M_f = the molar (or mass) flow rate of the fuel;

LHV_{ng} = the amount of heat released per mole (or per kg) by combustion of the natural gas, excluding water latent heat; and

M_{ng} = the molar (or mass) flow rate of the natural gas.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

11

In some embodiments, the process or apparatus comprises a process or apparatus for steam reforming of gaseous hydrocarbons having the efficiencies described above and wherein all steam required for the process is generated and used within the process, i.e. there is no steam export from, or import into, the process.

- 5 In some embodiments, the process or apparatus is configured to minimize, avoid or localize the occurrence of metal dusting and/or coking conditions throughout. Preferably, the process or apparatus is configured to avoid metal dusting conditions in the heat exchangers, the pre-reforming stages and/or the reforming stages of the process or apparatus. Preferably, the process or apparatus is
- 10 configured to avoid coking conditions in the gaseous hydrocarbon feed streams, the fuel feed streams, in the pre-reforming and reforming stages and/or in the syngas streams. In some embodiments, the process and/or apparatus may be designed to limit the occurrence of metal dusting conditions to localized points or components of the process and/or apparatus, such as to localized points of the
- 15 process or apparatus that may be designed or constructed from metal dusting resistant or protected materials and/or configured for easy and/or lower cost repair and/or replacement.

In some embodiments, the process or apparatus for steam reforming of gaseous hydrocarbons comprises a passive flow control system whereby the appropriate

20 amount of fuel and air are delivered to various points in the process, such as the pre-heater and the combustion stages of the reforming system by means of pressure drop balancing within the heat exchangers, the pre-reformer stages and/or the reformer stages.

In some embodiments, the gaseous hydrocarbon-steam reforming process

25 comprises:

partially combusting the fuel in a first fuel/air mixture stream to heat the first fuel/air mixture stream for use during reforming of the gaseous hydrocarbon-steam stream;

combusting a second fuel/air mixture stream to heat an air stream for use during

30 reforming of the gaseous hydrocarbon-steam stream; and

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

12

reforming the gaseous hydrocarbon-steam to form a syngas stream and a flue gas stream.

Partially combusting may comprise catalytically oxidizing at least a portion of the fuel in the first fuel/air mixture stream to provide a heated fuel stream. The partial combustion may use all or substantially all of the air in the first fuel/air mixture stream. After the partial combustion, the heated fuel stream may be provided to one or more reformer stages for further combustion to heat or re-heat one or more air streams. Combusting a second fuel/air mixture stream may comprise catalytically oxidizing all or substantially all of the fuel in the second fuel/air mixture stream to provide a heated air stream. The heated air stream may be provided to one or more reformer stages to provide heat to the gaseous hydrocarbon-steam stream being reformed. The resulting cooled air stream may then be heated or re-heated, for example by combustion of a portion of the heated fuel stream in the presence of the cooled air stream.

In some embodiments, reforming includes pre-reforming the gaseous hydrocarbon-steam stream to form a reformer stream, prior to reforming the reformer stream. In some embodiments, reforming includes reducing metal dusting and/or coking during reforming by heating and pre-reforming the gaseous hydrocarbon-steam stream in multiple pre-reforming stages to form a reformer stream, prior to reforming the reformer stream. In some embodiments, the pre-reforming includes partially reforming a portion of the gaseous hydrocarbon-steam stream. In some embodiments, partially reforming includes multiple pre-reforming stages, each stage including a) heating the gaseous hydrocarbon-steam stream followed by b) partial catalytic reforming of the gaseous hydrocarbon-steam stream. The heating may include recovering heat from a flue gas stream of the reforming process. The number of pre-reforming stages may be from 1 to 10 such as from 2 to 7 or 3 to 5 pre-reforming stages. In some embodiments, pre-reforming is performed in multiple stages to help avoid or reduce coking conditions during pre-reforming and reforming. In some embodiments, coking conditions are avoided or reduced during pre-reforming by altering the composition and/or temperature of the gaseous hydrocarbon-steam stream. In

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

13

some embodiments, pre-reforming is conducted in a printed circuit reactor ("PCR").

The reformer stream may be reformed in one or more stages of catalytic reforming. In some embodiments, the reforming is conducted in a PCR. In some
5 embodiments, the reforming comprises from 1 to 40 stages of reforming, such as from 2 to 35 stages, from 3 to 30 stages, from 5 to 25 stages, from 8 to 20 stages or from 10 to 15 stages of catalytic reforming. In some embodiments, reforming the gaseous hydrocarbon steam stream includes at least three stages of:

- 10 i) heating the reformer stream by recovering heat from a heated air stream in a heat exchanger to form a heated reformer stream and a cooled air stream;
- ii) reforming at least a portion of the heated reformer stream; and
- iii) combusting a portion of a partially combusted fuel/air mixture stream in the presence of the cooled air stream to re-heat the cooled air stream.

In some embodiments, heating the reformer stream includes recovering heat in a
15 heat exchanger from a heated air stream, such as the heated air stream made by combusting the second fuel/air mixture stream, or the heated air stream made by combusting a portion of the partially combusted fuel/air mixture stream in the presence of a cooled air stream to re-heat the cooled air stream. In some
20 embodiments, the heat exchanger may comprise a co-flow, a cross-flow or a counter-flow heat exchanger. Preferably, the heat exchanger comprises a cross-flow heat exchanger. In some embodiments, the heat exchanger comprises a printed circuit heat exchanger. Preferably, the pressure drop across the heat exchanger for the heated air stream is less than 0.1 bar, such as less than 0.09 bar, less than 0.07 bar, less than 0.06 bar or less than 0.05 bar. In some embodiments,
25 the pressure drop across the heat exchanger for the reformer stream is less than 0.5 bar, such as for example, less than 0.4 bar, less than 0.30 bar, less than 0.2 bar or less than 0.1 bar.

Reforming at least a portion of the heated reformer stream may include catalytically reforming a portion of the heated reformer stream to produce syngas.
30 The reforming may be conducted through a series of catalytic reformation stages to maximize hydrocarbon conversion, while reducing or avoiding coking

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

14

conditions in the reformer stream in the reformer. Preferably, the conversion of the gaseous hydrocarbon occurs according to Equation (1). In addition, additional production of hydrogen may occur via the water-gas shift reaction as follows:



which may approach equilibrium during reforming and pre-reforming.

In some embodiments, combusting a portion of the partially combusted fuel/air mixture stream in the presence of the cooled air stream to re-heat the cooled air stream includes catalytic combustion of a portion of the partially combusted
10 fuel/air mixture stream in the presence of the cooled air stream. In some embodiments, the portion of the partially combusted fuel/air mixture stream is supplied separately to the catalytic combustion chambers of a portion of, or all of, the reformer stages. In some embodiments, the portion of the partially
15 combusted fuel/air mixture stream supplied to the reformer stages is the same amount of the partially combusted fuel/air mixture stream for each reformer stage supplied.

In other embodiments, the portion of the partially combusted fuel/air mixture stream supplied to the reformer stages varies depending on the stage supplied. In some embodiments, the amount of the partially combusted fuel/air mixture
20 supplied to one or more of the combusting steps of the second and subsequent stages of the reformer may be less than that supplied to one or more of the preceding stages. For example, in some embodiments, the amount of the partially combusted fuel/air mixture stream supplied may reduce successively for each stage of reforming and in some embodiments, one or more later stages of reforming
25 may have no portion of the partially combusted fuel/air mixture stream supplied to it. Preferably, the amount of the partially combusted fuel/air mixture supplied to the reformer stages reduces for each successive stage and may be zero for one or more stages.

The portion of the partially combusted fuel/air mixture stream supplied to each
30 stage of reforming may be controlled using active or passive controls. Preferably the portion of the partially combusted fuel/air mixture stream supplied to each

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

15

stage of reforming is controlled using passive flow control. Such passive flow control may be accomplished by balancing pressure drops in the fuel streams, the air streams, the fuel/air mixture streams and/or its component streams throughout the reformer and heat exchange components of the reforming process.

5 After the last reforming stage has been completed, two streams leave the reformer from which heat may be recovered. The first stream is the syngas stream, which is the reformed gaseous hydrocarbon-steam stream. The second stream is the flue gas stream, which is the air stream leaving the last heat exchanger from the last reformer stage. Each of these streams is at relatively high temperatures.

10 In some embodiments, the process or apparatus achieves the efficiencies described herein in part by recovering heat from the flue gas and/or the syngas streams leaving the reformer stages. In some embodiments, heat is recovered from the syngas stream into one or more reactant feed streams, such as one or more of: a gaseous hydrocarbon stream, one or more fuel streams, one or more
15 air streams and one or more water streams in one or more heat exchangers. In some embodiments, heat is recovered in one or more heat exchangers from the flue gas stream to heat the gaseous hydrocarbon-steam stream in one or more of the pre-reformer stages. In some embodiments, heat is recovered from the flue gas stream by both the gaseous hydrocarbon steam-stream and one or more water
20 streams. In some embodiments where heat is recovered from the flue gas stream by both the gaseous hydrocarbon steam-stream and one or more water streams, the flue gas stream is heated prior to exchanging heat with the water stream by combusting a portion of at least one fuel stream in the presence of the flue gas stream. In some embodiments, the water stream recovers heat from both the flue
25 gas stream and the syngas stream. In some embodiments, heat is recovered from at least a portion of the syngas stream by quenching at least a portion of the syngas stream in a quench heat exchanger.

In some embodiments, the gaseous hydrocarbon-steam reforming process comprises:

30 a) preheating one or more air streams to form one or more preheated air streams;

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

16

- b) combining at least one air stream with a portion of at least one fuel stream to form a fuel/air mixture having a temperature below metal dusting conditions;
- c) partially combusting the fuel in a portion of the fuel/air mixture to form a heated fuel stream having a temperature above metal dusting conditions for use
5 in one or more reformer stages;
- d) combusting a portion of the fuel/air mixture in the presence of at least one of the preheated air streams to form a heated air stream having a temperature above metal dusting conditions for use in one or more reformer stages;
- e) heating one or more water streams to form steam;
- 10 f) mixing the steam with one or more gaseous hydrocarbon streams to form a gaseous hydrocarbon-steam stream;
- g) heating and partially reforming the gaseous hydrocarbon-steam stream in one or more pre-reforming stages to form a reformer stream, wherein throughout the one or more pre-reforming stages the gaseous hydrocarbon-steam stream has
15 a combination of temperature and composition that avoids metal dusting and coking conditions;
- h) reforming the reformer stream in one or more reformer stages to form a syngas stream and a flue gas stream, wherein throughout the one or more reforming stages the reformer stream has a combination of temperature and
20 composition that avoids metal dusting and coking conditions;
- i) recovering heat from the flue gas stream to provide heat to the pre-reforming stages in step g) and to provide preheating to the water stream; and
- j) recovering heat from the syngas stream to preheat the air stream from step a) and to provide heat to form steam in step e).
- 25 In some embodiments, the air stream is preheated by recovering heat from the syngas stream in a heat exchanger. In this way, at least a portion of the heat remaining in the syngas stream may be recovered, thereby improving the efficiency of the process. The air stream may be any suitable air stream, such as a process air stream or a blown air stream and may be conditioned or unconditioned, such as
30 filtered or unfiltered, purified or unpurified or humidified or dehumidified.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

17

Preferably the air stream may be a forced air stream provided from a blower or other blown air source. Generally, it is preferred that the air is supplied at a sufficient pressure for the process requirements, while not at an excessive pressure that may cause inefficiency in the process due to increased blower energy requirements. Accordingly, the process and apparatus is desirably configured to minimize the air pressure required in the process, which may be accomplished by avoiding large pressure drops across process components, such as heat exchangers, valves, and pre-reforming and reforming stages.

In some embodiments combining at least one air stream with a portion of at least one fuel stream to form a fuel/air mixture having a temperature below metal dusting conditions includes joining an air stream and a fuel stream. In some embodiments, the at least one air stream is a portion of the air stream discussed above either before or after that air stream is preheated. In some embodiments, the at least one air stream is a portion of the air stream discussed above prior to pre-heating. In this manner, there may be a single air stream provided to the system or process that may be split into two or more air streams prior to or after preheating. One or more of the air streams may be preheated in the same or different heat exchangers by recovering heat from the syngas stream.

In some embodiments, the fuel stream may be preheated by recovering heat from the syngas stream, such as in a heat exchanger. In some embodiments, a portion of the fuel stream that is combined with the at least one air stream is preheated in the same heat exchanger in which one or more of the air streams described above is preheated. The fuel stream may be a portion of any suitable combustion fuel feed stream for steam reforming processes, such as off-gas or tail gas streams from a pressure swing adsorption process (PSA), from a methanol production process or from an ammonia production process, or it may be a mixture of an off-gas or tail gas with a gaseous hydrocarbon stream or streams such as natural gas streams, methane streams, propane streams, mixtures of gaseous hydrocarbons, refinery or other off gases or tail gases and mixtures or combinations thereof. The conditions during preheating are preferably maintained to reduce or avoid metal dusting and coking conditions in the fuel stream and in the heat exchanger.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

18

The at least one air stream and the portion of the fuel stream may be joined in any suitable manner, such as by joining the streams to form a single stream using a "Y" or "T" connector or by adding one stream into the other stream. In some embodiments, the at least one air stream and the portion of the fuel stream may be joined in the heat exchanger by combining the heat exchange streams of the two or by feeding the streams to the same heat exchanger outlet. Preferably, the resulting fuel/air mixture is fuel rich and capable only of incomplete combustion due to the limited amount of air in the stream.

In some embodiments, after the fuel/air mixture has been formed, it may be split into two or more streams using any suitable splitting mechanism, such as a "Y" or "T" connection. At least one portion of the split fuel/air mixture may be partially combusted, such as catalytically combusted, to form a heated fuel stream, which may have a temperature above metal dusting conditions. Preferably, the combustion is partial as a result of the limited air in the mixture. In some embodiments, the heated fuel stream may contain substantially no combustible air and may include fuel and combustion byproducts. In some embodiments, during the combustion of the fuel/air mixture, the stream experiences metal dusting and/or coking conditions. In such cases, the components of the stream associated with the combustion, including the combustion chamber, are preferably constructed from metal dusting resistant materials, such as metal dusting resistant alloys or alloys that have been coated with metal dusting resistant coatings and/or are configured for easy repair and/or removal and replacement. Preferably, the temperature and composition of the heated fuel stream, after the combustion, are appropriate for use in the reformer stages with no further modification and are such that the heated fuel stream will not experience metal dusting or coking conditions within the reformer stages.

A second portion of the fuel/air mixture may be combusted, such as catalytically combusted in the presence of a preheated air stream to form a heated air stream for the reformer stages. In some embodiments, the heated air stream may have a temperature above metal dusting conditions. Preferably, the fuel in the fuel/air mixture is completely or substantially completely combusted to provide additional heat to the preheated air stream.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

19

In some embodiments, heating one or more water streams to form steam includes recovering heat from a flue gas stream and/or a syngas stream. In some embodiments, recovering heat from a syngas stream includes recovering heat from a syngas stream at two different points in the gaseous hydrocarbon-steam reforming process, such as shortly after the syngas stream leaves the reformer stages and just prior to the syngas stream leaving the process.

In some embodiments, the one or more water streams recovers heat from the flue gas stream in a heat exchanger after the flue gas stream has left the reforming and pre-reforming stages, such as just prior to the flue gas stream leaving the reforming process. In some embodiments, the flue gas stream may be combined with a portion of the fuel stream and/or the gaseous hydrocarbon stream and then preheated by combusting, such as catalytically combusting, the portion of the fuel stream and/or the gaseous hydrocarbon stream in the presence of the flue gas stream prior to entering the heat exchanger but after the flue gas stream has left the reforming and pre-reforming stages. In other embodiments, such as embodiments where the reforming is conducted as a high temperature reforming process, this combustion step may not be included or used.

In some embodiments, the water stream recovers heat from a portion of the syngas stream shortly after the syngas stream leaves the reformer stages, the recovery occurring in a quench heat exchanger in which the entering syngas stream raises steam by exchanging heat with a water stream in a heat exchanger that is submerged in the water. In such embodiments, because the heat exchanger is submerged in water, metal dusting conditions are avoided as a result of the relatively constant metal temperature due to boiling of the water, in conjunction with insufficient pressure to raise the boiling point of the water to metal dusting temperatures. Though the heat exchanger does not experience metal dusting conditions, the syngas stream, shortly before entering the quench heat exchanger, may. Accordingly, that portion of the syngas piping within at least five pipe diameters of the entrance to the heat exchanger is preferably constructed from metal dusting resistant materials, such as metal dusting resistant alloys or alloys that have been coated with metal dusting resistant coatings and/or is configured for easy repair and/or removal and replacement. In some embodiments, all or a

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

20

majority of the steam raised and used in the gaseous hydrocarbon-steam reforming process is raised in the quench heat exchanger. In some embodiments, the syngas stream is split to form a first syngas stream and a second syngas stream and heat is recovered in the quench heat exchanger from one of the first and the
5 second syngas streams.

In some embodiments, the water stream recovers heat from the syngas stream just prior to the syngas stream leaving the gaseous hydrocarbon-steam reforming process. In some embodiments, this heat recovery occurs in the same heat exchanger as the heat recovery for the air and fuel streams as discussed above. In
10 other embodiments, a separate heat exchanger is used for the heat recovery into the water stream from the syngas stream just prior to the syngas stream leaving the gaseous hydrocarbon steam reforming process.

In some embodiments, after the one or more water streams have been heated to produce steam, the steam is mixed with one or more gaseous hydrocarbon
15 streams to form a gaseous hydrocarbon-steam stream. The mixing may be accomplished by joining a steam stream with a gaseous hydrocarbon stream to form a single stream using any suitable means such as using a "Y" or "T" connector or by adding one stream into the other stream. In some embodiments, the gaseous hydrocarbon stream has been preheated, such as preheated by recovering
20 heat from the syngas stream, such as in the same or a different heat exchanger as the heat recovery for the air and fuel streams as discussed above. The gaseous hydrocarbon stream may be any suitable gaseous hydrocarbon stream for steam reforming, such as natural gas, methane, propane, mixtures of gaseous hydrocarbons, refinery or other flue gases and mixtures or combinations thereof.

25 In some embodiments the ratio of steam to gaseous hydrocarbon in the gaseous hydrocarbon-steam stream may be indicated by a ratio of steam to carbon. In some embodiments the ratio of steam to carbon in the reformer stream may be from 1:1 to 12:1, such as from 2:1 to 10:1, from 3:1 to 8:1 or from 4:1 to 6:1.

In some embodiments, the gaseous hydrocarbon-steam stream is pre-reformed in
30 one or more pre-reforming stages. In some embodiments, the one or more pre-reforming stages include heating and partially reforming the gaseous hydrocarbon-steam stream to form a reforming stream. In such embodiments, the partial

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

21

reforming may comprise one or more stages of heating the gaseous hydrocarbon-steam stream by recovering heat from the flue gas stream followed by partial catalytic reformation of the gaseous hydrocarbon-steam stream. In some embodiments, at least 2 stages of pre-reforming are performed, such as from 2 to 5 10, from 3 to 10, from 4 to 8 or from 5 to 7 pre-reforming stages such as 2 or more, 3 or more, 4 or more or 5 or more pre-reforming stages. In some embodiments, coking conditions are avoided in the pre-reforming stages by modifying the temperature of the gaseous hydrocarbon-steam stream and/or by modifying the composition of the gaseous hydrocarbon-steam stream by heating 10 and partially reforming it to avoid such conditions. In addition, in some embodiments, the pre-reforming stages provide a reformer stream to the first stage of reforming that avoids metal dusting and coking conditions.

Reforming of the reformer stream in one or more reformer stages to form a syngas stream and a flue gas stream may be accomplished as described elsewhere herein 15 including the control of the heated fuel stream supplied to the individual stages. For example, in some embodiments, the reforming may be accomplished in one or more reformer stages, each stage comprising: i) heating the reformer stream by recovering heat from a heated air stream to form a heated reformer stream and a cooled air stream, ii) reforming at least a portion of the heated reformer stream; 20 and iii) combusting a portion of a heated fuel stream in the presence of the cooled air stream to form the heated air stream for the next stage. Preferably, the reformer stream has a combination of temperature and composition that avoids coking and metal dusting conditions throughout the reformer stages.

In some embodiments, an apparatus for steam reforming of a gaseous 25 hydrocarbon comprises:

- a) a fuel pre-heater that partially combusts the fuel in a first fuel/air mixture to form a heated fuel stream, the heated fuel stream being combusted in a reformer module;
- b) an air pre-heater that combusts a second fuel/air stream in the presence of 30 an air stream to form a heated air stream, the heated air stream supplying heat to the reformer module; and

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

22

c) a reformer module for forming a syngas stream from a reformer stream.

The fuel and air pre-heaters may comprise any suitable catalytic combustion chamber and may comprise a separate catalytic reactor or may comprise a modified section of pipe that has been loaded with structured or unstructured catalyst. In general, the catalytic combustion involves catalytic oxidation of

5 combustible components in the relevant stream to produce heat as a result of the highly exothermic oxidation reaction. The combustion reaction may be catalyzed using any suitable catalyst and/or may include or comprise non-catalytic combustion in conjunction with an ignition source or a flame source for start-up.

10 In some embodiments, the reformer module may comprise one or more, such as 2 or more, 3 or more, 4 or more, 5 or more, 6 or more, 7 or more, 8 or more, 9 or more or 10 or more pre-reformer stages. In some embodiments, the reformer module may comprise from 2 to 10, 3 to 8 or 4 to 7 pre-reformer stages. After the pre-reformer stages, the reformer module may comprise from 1-40 reformer

15 stages, such as from 2 to 35 stages, from 3 to 30 stages, from 5 to 25 stages, from 8 to 20 stages or from 10 to 15 reformer stages. Each pre-reformer stage may comprise at least one heat exchanger and at least one pre-reforming bed. Any suitable heat exchanger and catalytic pre-reforming bed may be used.

In some embodiments, the one or more pre-reformer stages may comprise a PCR.

20 The PCR may be configured similar to a printed circuit heat exchanger ("PCHE") as known in the art, with catalyst chambers or beds intermittently placed within the flow path of the gaseous hydrocarbon-steam stream such that the stream may be alternately heated in a heat exchanger or heat exchange portion and then partially reformed catalytically in a catalyst chamber or bed in a series of pre-reforming

25 stages. In this regard, the PCR may comprises a series of plates having one or multiple channels for flow of the gaseous hydrocarbon-steam stream and the flue gas stream in proximity to each other to exchange heat. The channels for the individual streams may be etched or otherwise formed on separate plates, which may then be stacked and diffusion bonded or otherwise bonded into a heat

30 exchanger configuration such that the channels are brought into close proximity with each other and heat is exchanged through the channel walls. The stacking may include stacking of end plates, bounding plates and specific configurations of

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

23

gaseous hydrocarbon-steam and flue gas plates according to the desired heat transfer. The channels on each plate may be configured for single or multiple pass heat transfer between the streams, and when formed into a PCR may be configured to operate in co-flow, cross-flow or counter-flow. In some
5 embodiments, the plates for one of the streams may be configured for multiple passes, while the plates for the other stream are configured for single passes.

Each of the gaseous hydrocarbon-steam and flue gas plates may include multiple pre-reforming catalyst chamber or bed penetrations, such that when the plates are stacked and bonded into a heat exchanger configuration, the plates form multiple
10 heat exchange zones, where heat is exchanged from the flue gas channels into the gaseous hydrocarbon-steam stream channels, and multiple reforming zones, where the heated gaseous hydrocarbon-steam stream is partially catalytically reformed. The reforming zones may be formed by aligning the pre-reforming catalyst chamber or bed penetrations when the plates are stacked to form
15 chambers in which catalyst may be placed either, supported or unsupported.

In this regard, in some embodiments the PCR may operate as follows: the gaseous hydrocarbon-steam stream may enter the gaseous hydrocarbon-steam stream plate channels of the PCR, where it may be heated by the hot stream, which may be the flue gas stream from the reformer stages flowing in the channels of the flue gas
20 plate. After heating, the gaseous hydrocarbon-steam stream plate channels may direct the gaseous hydrocarbon-steam stream to a pre-reforming chamber or bed containing catalyst, in which the gaseous hydrocarbon-steam stream may be partially catalytically reformed. After being partially reformed, the gaseous hydrocarbon-steam stream may proceed into plate channels further along the
25 plate, where the stream will be re-heated by flue gas flowing in the flue gas plate channels of the flue gas plate. In this manner, the partial reforming may included multiple iterations of the heating and partial reforming in a single structure comprising end plates, bounding plates one or more flue gas plates and gaseous hydrocarbon-steam plates.

30 After the pre-reformer stages, the reformer module may comprise from 1-40 reformer stages, such as from 2 to 35 stages, from 3 to 30 stages, from 5 to 25 stages, from 8 to 20 stages or from 10 to 15 stages of catalytic reforming. The

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

24

reformer module may be configured in any suitable manner for converting the reformer stream leaving the pre-reformer stages into syngas. Such reforming may include one or more heat exchangers that heat the reformer stream by recovering heat from a hot stream, such as a heated air stream. The hot stream may provide
5 sufficient heat to the reformer stream to promote reforming in one or more catalytic reforming beds. The reforming beds may catalytically reform the reformer stream in an endothermic reaction, thereby cooling the reformer stream. The reformer stream may then be re-heated by recovering heat from a hot stream, such as a heated air stream and then may be directed to one or more additional
10 reformer beds. In this manner, the steps may be repeated through the reformer stages.

In some embodiments, the reformer module may comprise multiple stages, where each stage includes i) a heat exchanger that heats the reformer stream by recovering heat from a heated air stream to form a cooled air stream; ii) a
15 reforming bed that reforms the heated reformer stream; and iii) a combustion chamber that combusts a portion of a heated fuel stream to re-heat the cooled air stream.

In some embodiments, the apparatus may include a fuel distribution control network that is configured to passively control the amount of the heated fuel
20 stream that is supplied to each combustion chamber in the reformer stages. This configuration may be obtained by designing the apparatus and the individual heat exchange and reformer components of the apparatus to balance the pressure drops in the air and the fuel streams throughout the apparatus to supply the appropriate amount of air and fuel to each combustion chamber in the reformer
25 stages. In some embodiments, the fuel distribution control network is configured to supply an amount of the heated fuel stream to one or more of the combustion chambers of the second and subsequent reformer stages that is less than the amount of the heated fuel stream supplied to one or more of the preceding stages. In some embodiments, the fuel distribution control network is configured to
30 supply an amount of the heated fuel stream to each of the combustion chambers of the second and subsequent reformer stages that is less than the amount of the heated fuel stream supplied to the preceding stage.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

25

As with the pre-reforming stages, in some embodiments, the reformer stages may comprise a PCR. In some embodiments, the PCR making up the reformer stages may be comprised of end plates, bounding plates, air flow plates, fuel flow plates, and reformer stream plates. Each of the active plates may include flow channels
5 for the relevant feed stream (air, fuel or reformer), multiple catalytic combustion chamber penetrations and multiple catalytic reforming bed penetrations. When combined into a stack and diffusion bonded or bonded otherwise, the multiple catalytic combustion chamber penetrations and multiple catalytic reforming bed penetrations of each plate may be aligned with the corresponding penetrations of
10 the other plates in the stack to form multiple catalytic combustion chambers and multiple catalytic reforming beds.

In some embodiments, such a printed circuit reactor may operate as follows. A heated air stream flows through the flow channels of the air flow plates and exchanges heat with the reformer stream flowing through the flow channels of the
15 reformer plate to heat the reformer stream and cool the air stream. The reformer stream then enters the first catalytic reforming bed, where it is catalytically reformed in an endothermic reaction, cooling the reformer stream and converting a portion of the stream to syngas. The cooled air stream proceeds to the first catalytic combustion chamber where it is joined by a portion of the heated fuel
20 stream, which is catalytically combusted to re-heat the air stream. The re-heated air stream then exchanges heat with the cooled reformer stream and the process may be repeated through multiple stages. In some embodiments, the portion of the heated fuel stream is supplied in parallel to each of the combustion chambers. In some embodiments, each combustion chamber is supplied with the same
25 amount of fuel from the heated fuel stream. Preferably, the amount of the heated fuel stream supplied to each of the combustion chambers after the first combustion chamber is reduced relative to the preceding combustion chamber. Preferably, the supply of the heated fuel stream is passively controlled. Ultimately, the streams leaving the reformer module comprise a syngas stream formed from
30 the reformer stream and a flue gas stream comprising the air stream, any residual fuel components and the fuel combustion components.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

26

In some embodiments, the apparatus for steam reforming of a gaseous hydrocarbon may further include at least one heat exchanger that recovers heat from the syngas stream after it leaves the reformer module. In some embodiments, the apparatus comprises at least two heat exchangers for recovering heat from a portion of the syngas stream. In some embodiments, at least one of the at least one heat exchangers is a quench heat exchanger. The quench heat exchanger may comprise a heat exchanger that is submerged in water. A portion of the hot syngas may enter the quench heat exchanger at a temperature at/or above metal dusting temperatures and may be quenched to a temperature below metal dusting conditions. Because the heat exchanger is submerged in water, the heat exchanger never sees metal dusting conditions because the temperature of the water will remain essentially constant as it boils and as a result of the high heat transfer coefficient of boiling water the metal of the submerged heat exchanger will remain essentially at the boiling temperature of the water. The steam produced by quenching the syngas stream in this manner may be combined with the gaseous hydrocarbon stream prior to entering the reformer module. Though the quench exchanger avoids metal dusting conditions, a portion of the syngas piping adjacent to the entrance to the quench exchanger may experience metal dusting conditions and thus this portion of the apparatus is preferably constructed from metal dusting resistant materials or from material coated with a metal dusting resistant coating and/or is configured for easy repair and/or removal and replacement.

The submerged heat exchanger is preferably a PCHE that relies on a thermosyphon effect to exchange the heat from the syngas stream into the water, circulating water through the exchanger as a result of the density differences between the boiling water and the single phase water. The PCHE may comprise one or more syngas plates and one or more water plates which together may be the "active" plates within the exchanger. The syngas plates may have multiple flow channels etched or otherwise provided thereon through which the syngas flows. The water plates may have multiple flow channels etched or otherwise provided thereon, through which the water/steam flows. The water and syngas plates, along with bounding plates and/or endplates may be stacked into a heat exchanger configuration. In this configuration, the PCHE may comprise a series of stacked

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

27

and diffusion bonded or other wise bonded plates having multiple channels for flow of the syngas and water streams in proximity to each other to exchange heat from the syngas streams to the water streams. The PCHE may be formed by stacking end plates, bounding plates and specific configurations of syngas and water stream plates according to the desired heat transfer. The channels on each plate may be configured for single or multiple pass heat transfer between the streams, and when formed into a heat exchanger may be configured to operate in co-flow, cross-flow or counter-flow. Preferably, the heat exchanger formed from the plates is configured in co-flow to avoid dryout in the passages on the water side of the exchanger. In some embodiments, the plates for one of the streams may be configured for multiple passes, while the plates for the other are configured for single passes.

The water level in the quench exchanger may be controlled using any suitable method such as known water level control means for controlling boiler water levels. The submerged heat exchanger may be partially or completely submerged, provided that sufficient water is present to ensure that metal dusting conditions are avoided in the heat exchanger. In some embodiments, the quench exchanger raises the bulk of the steam for combination with the gaseous hydrocarbon stream.

In some embodiments, at least one of the heat exchangers that recover heat from the syngas stream comprises a syngas heat recovery heat exchanger. In some embodiments, the syngas heat recovery heat exchanger exchanges heat from the syngas stream into at least one stream selected from: one or more air stream, one or more fuel streams, one or more water streams and one or more gaseous hydrocarbon streams. In some embodiments, the syngas heat recovery heat exchanger comprises a multi-stream heat exchanger. The syngas heat recovery heat exchanger may comprise a multi-stream heat exchanger that is a multi-stream PCHE. The multi-stream PCHE may comprise one or more syngas plates and one or more reactant feed plates, which together may be the active plates within the exchanger. The syngas plates may have multiple flow channels etched or otherwise provided thereon through which the syngas flows. The reactant feed plates may have multiple flow channels etched or otherwise provided thereon,

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

28

through which the various reactant feeds flow. For example, in some embodiments, the reactant feed plates may have one or more sets of flow channels for one or more air streams, one or more sets of flow channels for one or more fuel streams, one or more sets of flow channels for one or more gaseous hydrocarbon streams and/or one or more sets of flow channels for one or more water streams. The reactant feed and syngas plates, along with bounding plates and/or endplates may be stacked into a heat exchanger configuration. In this configuration, the PCHE may comprise a series of stacked and diffusion bonded or other wise bonded plates having multiple channels for flow of the syngas and reactant feed streams in proximity to each other to exchange heat from the syngas streams to the reactant feed streams. The stacking may include stacking of end plates, bounding plates and specific configurations of syngas and reactant feed stream plates according to the desired heat transfer. The channels on each plate may be configured for single or multiple pass heat transfer between the streams, and when formed into a heat exchanger may be configured to operate in co-flow, cross-flow or counter-flow. Preferably, the syngas heat recovery heat exchanger operates in counter-flow or in a multi-pass cross-flow approximation of counter-flow to maximize heat recovery from the syngas stream. In some embodiments, the plates for one or some of the streams may be configured for multiple passes, while the plates for the one or some of the other streams are configured for single passes.

In some embodiments, the at least one heat exchangers that recovers heat from the syngas stream comprises a quench heat exchanger and a syngas heat recovery heat exchanger.

In some embodiments, the apparatus comprises at least one heat exchanger that recovers heat into a water stream from a flue gas stream after the flue gas stream leaves the reformer module. In some embodiments, such a heat exchanger comprises a PCHE as described elsewhere herein, where the active plates of the PCHE are one or more flue gas plates and one or more water plates. In some embodiments, such as in embodiments where the reformer module is run in a reduced reforming temperature mode or in a higher pressure reforming mode, the flue gas stream may be pre-heated prior to entering the PCHE for exchange of

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

29

heat with the water stream. Such pre-heating may include catalytic combustion of a portion of at least one fuel stream or a portion of at least one gaseous hydrocarbon stream in the presence of the flue gas stream. The catalytic combustion may be conducted in a flue gas pre-heater which may be configured substantially the same as the air pre-heater discussed previously. The flue gas pre-heater may be used to heat the flue gas to provide increased heat to the water stream, thereby increasing the ratio of steam to carbon that is ultimately fed to the reformer module and promoting a more favorable equilibrium for the reforming reaction for a given pressure and temperature, making the flue gas pre-heater an attractive option for lower temperature or higher pressure reformer modules.

In some embodiments, especially embodiments where a high hydrogen concentration is desired in the syngas stream, the apparatus may include a water-gas shift reactor. The water gas shift reactor may promote catalytic production of hydrogen according to Equation (6).

The water-gas shift reactor preferably receives the syngas stream at a temperature sufficiently below metal dusting temperatures that the exit equilibrium temperature from the reactor is also below metal dusting temperatures. In some embodiments, multiple water-gas shift reactors may be used in series to further increase the hydrogen content of the syngas stream. The water-gas shift reactor may be similar to a catalytic combustion chamber and may comprise a separate catalytic reactor or may comprise a modified section of pipe that has been loaded with structured or unstructured catalyst, and which preferably may include a suitable precious metal catalyst.

In some embodiments, the apparatus is configured to avoid or reduce metal dusting conditions and coking conditions in all heat exchangers, pre-reforming stages, reforming stages and water-gas shift reactors within the apparatus.

In some embodiments, the apparatus for steam reforming of a gaseous hydrocarbon comprises:

- a) a syngas heat recovery heat exchanger that recovers heat from a syngas stream to heat at least one air stream;

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

30

- b) an air flow splitter that splits the air stream into a first air stream and a second air stream, the first air stream connecting to a fuel stream to form a fuel/air mixture;
- c) a fuel flow splitter that splits the fuel/air mixture into a first fuel/air stream and a second fuel/air stream, the first fuel/air stream connecting to a fuel pre-heater and the second fuel/air stream connecting to an air pre-heater;
- d) a fuel pre-heater that partially combusts the fuel in the first fuel/air stream to form a heated fuel stream;
- e) an air pre-heater that combusts the second fuel/air stream in the presence of the second air stream to form a heated air stream;
- f) a pre-reformer that partially reforms a heated gaseous hydrocarbon stream in the presence of steam to form a reformer stream;
- g) a reformer that reforms the reformer stream to form a syngas stream;
- h) a quench exchanger that recovers heat from the syngas stream to form or assist in forming steam from a water stream for the pre-reformer.

Some embodiments of the apparatus will now be detailed with reference to the Figures. It should be understood that the apparatuses detailed are only by way of example and that various modifications and changes to the apparatuses may be made without departing from the scope of the processes and apparatuses defined herein as understood by those of skill in the art. Examples of such changes may include, but are not limited to, the type and number of reactant streams, they type and number of each of the heat exchangers and combustion chambers/pre-heaters, the type, number and configurations of the pre-reforming and reforming stages, the materials of construction, the heat exchanger and piping configurations and sizes, the placement and type of valves, the temperatures and pressures in the streams, the flow-rates and compositions of the various streams, the type and number of water-gas shift reactors if any and the catalyst types and compositions.

Referring to FIG. 1A, in some embodiments, a gaseous hydrocarbon-steam reforming system or apparatus 100 may include at least four reactant feed streams: a gaseous hydrocarbon feed stream 102, a fuel feed stream 104, an air feed stream 106 and a water feed stream 108. Gaseous hydrocarbon feed stream 102 may feed

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

31

any suitable gaseous hydrocarbon stream for steam reforming, including natural gas, methane, propane, other gaseous hydrocarbons, mixtures of gaseous hydrocarbons, refinery or other flue gases and mixtures or combinations thereof into system 100. Preferably, gaseous hydrocarbon feed stream 102 is sufficiently low in impurities (such as sulfur) to provide acceptable reforming and/or water-gas shift catalyst life. In some embodiments, gaseous hydrocarbon feed stream 102 is natural gas or methane. Gaseous hydrocarbon feed stream 102 may enter reforming system 100 at any temperature and pressure suitable for the system. Preferably, the pressure is equal to or above the pressure of syngas stream 180 leaving the reformer module 150. In some embodiments, the gaseous hydrocarbon feed stream 102 enters system 100 at a pressure between 10 bara and 100 bara, such as between 10 bara and 90 bara, between 10 bara and 75 bara, between 10 bara and 60 bara, between 10 bara and 50 bara, between 10 bara and 40 bara, between 10 bara and 30 bara, between 10 bara and 20 bara, between 10 bara and 18 bara, between 11 bara and 17 bara, between 12 bara and 16 bara, between 13 bara and 15 bara or between 13.5 bara and 14.5 bara. In some embodiments, gaseous hydrocarbon feed stream 102 enters system 100 at any suitable temperature, such as the supply temperature or at room temperature, but preferably above the dew point temperature for the stream. In some embodiments, gaseous hydrocarbon feed stream 102 enters system 100 at a temperature between about -40 °C and 250 °C, such as between -25 and 200 °C, between -10 and 150 °C, between -10 °C and 100 °C, between 0 and 90 °C, between 0 °C and 75 °C, between 5 °C and 65 °C, between 10 °C and 50 °C, between 15 °C and 40 °C, between 15 °C and 35 °C, between 20 °C and 30 °C or between 20 °C and 25 °C.

Fuel feed stream 104 may be any suitable combustion fuel feed stream for steam reforming processes, such as off-gas or tail streams from a pressure swing adsorption process (PSA), from a methanol production process or from an ammonia production process and may include or be enriched with other fuel components such as a gaseous hydrocarbon stream, or streams such as natural gas streams, methane streams, propane streams, mixtures of gaseous hydrocarbons, refinery or other flue gases and mixtures or combinations thereof. In some embodiments, a portion of gaseous hydrocarbon feed stream 102 or another

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

32

gaseous hydrocarbon stream may be provided as at least a portion of fuel feed stream 104. In some embodiments, fuel feed stream 104 may include residual gaseous hydrocarbons and/or hydrogen from syngas stream 192 after downstream processing. Fuel feed stream 104 may enter reforming system 100 at any temperature and pressure suitable for the system. In some embodiments, such as 5
embodiments when fuel feed stream 104 comprises a PSA off-gas or tail stream, fuel feed stream 104 enters system 100 at a pressure less than 10 barg, such as less than 8 barg, less than 5 barg, less than 2.5 barg, less than 1 barg, less than 0.75 barg, less than 0.5 barg, less than 0.4 barg, less than 0.3 barg, less than 0.2 barg, 10
less than 0.15 barg, less than 0.10 barg or less than 0.075 barg. In some embodiments, such as when fuel feed stream 104 comprises a methanol synthesis purge, fuel feed stream 104 may enter the system at a pressure that is substantially higher, in which case, the pressure may be stepped down using any suitable means for stepping down pressures of gaseous streams. In some embodiments, 15
fuel feed stream 104 enters system 100 at any suitable temperature, such as the supply temperature or at room temperature, but preferably above the dew point of the stream. In some embodiments, fuel feed stream 104 enters system 100 at a temperature between -40 °C and 350 °C, such as between -30 °C and 300 °C, between -20 °C and 250 °C, between -10 °C and 200 °C, between -5 °C and 150 °C, 20
between 0 °C and 100°C, between 0 °C and 50 °C, between 5 °C and 40 °C, between 10 °C and 35 °C, between 15 °C and 30 °C or between 20 °C and 25 °C.

Air feed stream 106 may be any suitable air feed stream, such as a forced air feed stream or a compressed air feed stream, that provides sufficient oxygen for combustion processes within the reforming system 100. In some embodiments, 25
the air feed stream may be enriched with additional oxygen or may be purified to remove or limit the presence of one or more particulate or gaseous components or contaminants. In some embodiments, air feed stream 106 enters system 100 at a pressure less than 1 barg, such as less than 0.75 barg, less than 0.50 barg, less than 0.40 barg, less than 0.30 barg, less than 0.20 barg, less than 0.15 barg, less 30
than 0.10 barg or less than 0.075 barg. In some embodiments, air feed stream 106 enters system 100 at any suitable temperature, such as the supply temperature or at room temperature, but preferably above the stream's dew point temperature. In some embodiments, air feed stream 106 enters system 100 at a temperature

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

33

between -40 °C and 350 °C, such as between -30 °C and 300 °C, between -20 °C and 250 °C, between -10 °C and 200 °C, between -5 °C and 150 °C, between 0 °C and 100 °C, between 0 °C and 50 °C, between 5 °C and 40 °C, between 10 °C and 35 °C, between 15 °C and 30 °C or between 20 °C and 25 °C.

- 5 Water feed stream 108 may be any suitable water feed stream and may be an untreated, a treated, a purified or a conditioned water stream. Preferably, the water has been treated to meet at least boiler feedwater standards appropriate for the operating temperatures and pressures to avoid scale formation within the heat exchangers and/or excessive blowdown requirements. In some embodiments,
- 10 water feed stream 108, may have been heated above ambient temperature in a water heater or boiler prior to entering the process. In some embodiments, water feed stream 108 may comprise steam produced outside of the process, in which case it may be directly mixed with gaseous hydrocarbon stream 102 just prior to entering the reformer module 150, in which case the heat exchange configuration
- 15 for FIG. 1A may be changed. Preferably, all of the necessary steam is generated within the process from water stream 108 with no steam export from the process or import into the process. In some embodiments, water feed stream 108 enters system 100 at any suitable pressure above the pressure of syngas stream 180 leaving the reformer module, such as between 10 bara and 100 bara, such as
- 20 between 10 bara and 90 bara, between 10 bara and 75 bara, between 10 bara and 60 bara, between 10 bara and 50 bara, between 10 bara and 40 bara, between 10 bara and 30 bara, between 10 bara and 20 bara, between 10 bara and 18 bara, between 11 bara and 17 bara, between 12 bara and 16 bara, between 13 bara and 15 bara or between 13.5 bara and 14.5 bara. In some embodiments, water feed
- 25 stream 108 enters system 100 at any suitable temperature, such as the supply temperature or at room temperature. In some embodiments, water feed stream 108 enters system 100 at a temperature just above freezing and below boiling, such as between 0.1 °C and 350 °C, between 2.5 °C and 250 °C, between 5 °C and 150 °C, between 10 °C and 125 °C, between 15 °C and 100 °C, between 15 °C and
- 30 75 °C, between 15 °C and 50 °C, between 15 °C and 40 °C, between 15 °C and 35 °C, between 20 °C and 30 °C or between 20 °C and 25 °C. Water feed stream 108 may be pre-heated in heat exchanger 109 which may be separate from or may be part of syngas heat recovery heat exchanger 110. In some embodiments, heat

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

34

exchanger 109 is combined with syngas heat recovery heat exchanger 110 in a single PCHE.

One or more of the reactant feed streams, such as from 2 to 10, 3 to 9 or 4 to 6 reactant feed streams or 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 or 10 reactant feed streams, may be pre-heated in one or more syngas heat recovery heat exchangers 110. In some embodiments, at least one air feed stream, such as air feed stream 106 or air feed stream 107 is pre-heated in exchanger 110. In other embodiments and as shown, exchanger 110 may be a multi-stream heat exchanger where more than one reactant feed stream is pre-heated.

10 In some embodiments, including the embodiment as shown in FIG. 1A, fuel feed stream 104 optionally may be split via fuel stream splitter 113 into fuel feed stream 105 and flue gas fuel stream 112 prior to entering syngas heat recovery heat exchanger 110. Both streams 105 and 112 may then be heated in syngas heat recovery heat exchanger 110. Alternatively, fuel feed stream 104 may be split after
15 leaving exchanger 110, but preferably prior to combining with combustion air stream 114. Fuel feed stream 104 may be split using any suitable means of splitting the flow, either before or after the syngas heat recovery heat exchanger 110, such as a "T" or "Y" piping connection, and may be split to divert sufficient fuel from fuel feed stream 104 via flue gas fuel stream 112 for combustion in the
20 presence of flue gas stream 160 to provide additional heat to water feed stream 108. Fuel stream splitter 113 may be a piping junction or any other suitable flow splitting mechanism, may include a valve 113a as shown, or other suitable splitting device for controlling flow of the fuel, may be split and the flow controlled using passive means which maintain the desired downstream fuel/air ratio for feed to
25 fuel pre-heater 120, air pre-heater 122, and flue gas pre-heater 175 throughout a broad range of flow magnitudes. Such passive means may include control of the flow path geometry based on pressure drops and a desired Reynolds number range within the relevant flow paths.

Similarly, in some embodiments, including the embodiment as shown in FIG. 1A,
30 air feed stream 106 may be split into air feed stream 107 and combustion air stream 114 prior to entering syngas heat recovery heat exchanger 110 via air flow splitter 115. Both streams 107 and 114 may then be heated in syngas heat

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

35

recovery heat exchanger 110. In some embodiments, exchanger 110 is configured such that combustion air stream 114 combines with fuel feed stream 105 in exchanger 110 to form fuel/air mixture stream 118 prior to exiting the exchanger. Alternatively, air feed stream 106 may be split after leaving exchanger 110. Air flow splitter 115 may be any suitable means of splitting the flow of air feed stream 106 either before or after the syngas heat recovery heat exchanger 110, such as a "T" or "Y" piping connection, as long as combustion air stream 114 connects with the fuel feed stream 105 prior to the fuel/air flow splitter 116. The air flow splitter 115 diverts sufficient air from air feed stream 106 via combustion air stream 114 into fuel feed stream 105, preferably prior to the fuel/air flow splitter 116 to form a fuel/air mixture stream 118 with sufficient air for partial combustion of fuel from fuel feed stream 105 in the fuel pre-heater 120. Air flow splitter 115 may be a piping junction or any other suitable flow splitting mechanism, may include a valve 115a as shown, or other suitable splitting and control device, or the air flow may be split and the flow controlled using passive means which maintain the desired downstream fuel/air ratio for feed to fuel pre-heater 120 and air pre-heater 122 throughout a broad range of flow magnitudes. Such passive means may include control of the flow path geometry based on pressure drops and a desired Reynolds number range within the relevant flow paths.

The syngas heat recovery heat exchanger 110 may be any suitable heat exchanger and may exchange heat between the entering hot and cold streams using co-flow, counter-flow or cross-flow heat exchange. Preferably, the syngas heat recovery heat exchanger is a PCHE and exchanges heat using counter-flow heat exchange or an approximation to counter-flow heat exchange using multi-pass cross flow exchange in an overall counter-flow direction. In some embodiments, the syngas heat recovery heat exchanger recovers heat from the syngas stream before it exits the reformer system 100 for further processing, such as, for example, in a pressure swing adsorption system, a membrane separation system, a methanol production system or in an ammonia production system. The syngas heat recovery heat exchanger 110 may recover heat from the syngas stream 190 to preheat one or more reactant feed streams, including one or more gaseous hydrocarbon streams, one or more fuel streams, one or more air streams, and/or one or more water streams. In order to avoid or reduce metal dusting, the syngas stream 190

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

36

preferably enters the heat exchanger 110 at a temperature that is below the metal dusting temperature. Preferably the syngas stream 190 leaves the heat exchanger 110 at a temperature and pressure suitable for any further downstream processing.

- 5 In some embodiments, the syngas heat recovery heat exchanger 110 may comprise a PCHE that is constructed from a series of plates as shown in FIG. 2A-C. The plates may be combined into a stack and diffusion bonded or otherwise bonded to one another to provide heat exchange between the entering hot and cold streams. In general the flow paths for each of the streams may be formed in the plates by
- 10 etching, milling or other suitable process and may be configured to provide for the desired heat exchange, while limiting pressure drop for one or more streams across the heat exchanger. Preferably, the entering syngas stream 190 is below metal dusting temperatures thereby ensuring that metal dusting conditions are avoided within syngas heat recovery heat exchanger 110.
- 15 Referring to FIG. 2A-C, in some embodiments, syngas heat recovery heat exchanger 110 may comprise one or more bounding plates 210, one or more syngas plates 230 and one or more reactant feed plates 260. In the embodiment shown in FIG. 2A-C, the plates in conjunction with suitable endplates (not
- 20 shown), when appropriately stacked and formed into a heat exchanger, will form a syngas heat recovery heat exchanger 110 that includes heat exchanger 109. Each of the plates may be constructed from materials suitable for the purpose and the conditions present in exchanger 110. Examples of suitable materials for constructing plates 210, 230 and 260 include 316 stainless steel and 304 stainless steel and the plates may independently have the thicknesses described in Table 1.
- 25 In some embodiments, the plates may each be 1.6 mm thick.

FIG. 2A shows a bounding plate 210 having a syngas flow path 211 comprising at least one flow channel 212 connecting syngas inlets 213 with syngas outlets 214. Bounding plates 210 ensures that all of the reactant feed plates 260 have hot stream plates on both sides, either a bounding plate 210 or a syngas plate 230 and

30 help to balance the heat load and heat flux throughout the height of the stack. Bounding plate 210 may have one or more independent flow channels 212, which with adjacent ridges may be sized to provide for safe pressure containment and a

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

37

cost effective combination of heat transfer capacity and pressure drop. In some embodiments, independent flow channels 212 may each comprise a generally semicircular cross-section and may have the dimensions described in Table 1. In some embodiments, independent flow channels 212 may each have a semicircular cross-section with a width of about 1.95 mm, a depth of about 1.10 mm and about 0.4 mm ridges. Though a specific number of independent flow channels 212 are shown, it should be understood that syngas flow path 211 may comprise any suitable number of independent flow channels configured appropriately according to the individual needs of the system.

10 Though FIG. 2A shows syngas flow path 211 as a multi-pass flow path, flow path 211 may also comprise a direct counter flow, co-flow, cross flow or single pass flow path comprising multiple independent channels. In some embodiments syngas flow path 211 may comprise more than one pass, each pass comprising a single reversal in flow direction, such as from 2 to 100 passes, 5 to 75 passes, 10 to 15 60 passes, 15 to 50 passes or 20 to 40 passes. Preferably, syngas flow path 211 comprises a multi-loop flow path having 5 passes or greater, 10 passes or greater, 15 passes or greater, 20 passes or greater, 25 passes or greater or 30 passes or greater where the passes are in cross flow during heat exchange and where the syngas flows in a generally counter-flow direction relative to the flows on the 20 reactant feed plate 260.

Bounding plate 210 also includes air feed stream penetrations 215 and 216, combustion air stream penetration 217, fuel feed stream penetration 218, fuel/air mixture stream penetration 227, flue gas fuel stream penetrations 219 and 220, gaseous hydrocarbon feed stream penetrations 221 and 222, syngas stream 25 penetrations 223 and 224 and water stream penetrations 225 and 226.

Referring to FIG. 2B, syngas plate 230 includes syngas inlets 231, syngas outlets 232 and syngas flow path 233. Syngas flow path 233 may comprise one or multiple syngas independent flow channels 234. The channels 234 and adjacent ridges may be sized to provide for safe pressure containment and a cost effective combination of heat transfer capacity and pressure drop. In some embodiments, 30 syngas independent flow channels 234 may each comprise a generally semicircular cross-section and may have the dimensions described in Table 1. In some

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

38

embodiments, independent flow channels 234 may each have a semicircular cross-section with a width of about 1.95 mm, a depth of about 1.10 mm and 0.4 mm ridges. Though a specific number of independent flow channels 234 are shown, it should be understood that syngas flow path 233 may comprise any suitable number of independent flow channels configured appropriately according to the individual needs of the system.

Though FIG. 2B shows syngas flow path 233 as a multi-pass flow path, flow path 233 may also comprise a direct counter flow, co-flow, cross flow or single pass flow path comprising multiple independent channels. In some embodiments syngas flow path 233 may comprise more than one pass, each pass comprising a single reversal in flow direction, such as from 2 to 100 passes, 5 to 75 passes, 10 to 60 passes, 15 to 50 passes or 20 to 40 passes. Preferably, syngas flow path 233 comprises a counter-flow flow path which may be approximated by a multi-pass flow path having 5 passes or greater, 10 passes or greater, 15 passes or greater, 20 passes or greater, 25 passes or greater or 30 passes or greater where the passes are in cross flow during heat exchange, but the syngas flows in a generally cross flow or counter-flow direction relative to the air, fuel and gaseous hydrocarbon flows on the reactant feed plate 260.

Syngas plate 230 also includes air feed stream penetrations 235 and 236, combustion air stream penetration 237, fuel feed stream penetration 238, fuel/air mixture stream penetration 247, flue gas fuel stream penetrations 239 and 240, gaseous hydrocarbon feed stream penetrations 241 and 242, syngas stream penetrations 243 and 244 and water stream penetrations 245 and 246.

Referring to FIG. 2C, reactant feed plate 260 has a water stream flow path 261 which connects water stream inlets 262 and water stream outlets 263 as shown in the lower left portion of the reactant feed plate 260. Water stream flow path 261 may comprise one or multiple independent flow channels 264. This portion of reactant feed plate 260, when formed into a heat exchanger corresponds to the water flow streams for heat exchanger 109 as indicated in FIG. 1A. Flow channels 264 and adjacent ridges may be sized to provide for safe pressure containment and a cost effective combination of heat transfer capacity and pressure drop. In some embodiments, independent flow channels 264 may each comprise a

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

39

generally semicircular cross-section and may have the dimensions described in Table 1. In some embodiments, independent flow channels 264 may each have a semicircular cross-section with a width of about 1.90 mm, a depth of about 1.10 mm and about 0.4 mm ridges. Though a specific number of independent flow channels 264 are shown, it should be understood that water stream flow path 261 may comprise any suitable number of independent flow channels configured appropriately according to the individual needs of the system.

Though FIG. 2C shows water stream flow path 261 as a multi-pass flow path, flow path 261 may also comprise a direct counter flow, co-flow, cross flow or single pass flow path comprising multiple independent channels. In some embodiments water stream flow path 261 may comprise more than one pass, each pass comprising a single reversal in flow direction, such as from 2 to 100 passes, 5 to 75 passes, 10 to 60 passes, 15 to 50 passes or 20 to 40 passes. Preferably, water stream flow path 261 comprises a multi-pass flow path having 5 passes or greater, 10 passes or greater, 15 passes or greater, 20 passes or greater, 25 passes or greater or 30 passes or greater where the passes are in cross flow during heat exchange, but flow in a generally counter-flow direction relative to the flow of the syngas stream.

Reactant feed plate 260 also includes air feed flow path 265 with air feed inlet 266 and air feed outlet 267, combustion air feed flow path 268, with combustion air feed inlet 269, fuel feed flow path 270 with fuel feed inlet 271 and fuel/air mixture outlet 272, flue gas fuel flow path 273 with flue gas fuel inlet 274 and flue gas fuel outlet 275 and gaseous hydrocarbon flow path 276 with gaseous hydrocarbon inlet 277 and gaseous hydrocarbon outlet 278. Each of flow paths 265, 268, 270, 273 and 276 may comprise one or multiple independent flow channels 279, 280, 281, 282 and 283 respectively. In general, each of independent flow channels 279, 280, 281, 282 and 283 and adjacent ridges may be sized to provide for safe pressure containment and a cost effective combination of heat transfer capacity and pressure drop. In some embodiments, independent flow channels 279, 280, 281, 282 and 283 may each independently comprise a generally semicircular cross-section and may each independently have the dimensions described in Table 1. In some embodiments, independent flow channels 279, 280, 281, 282 and 283 may

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

40

each have a semicircular cross-section with a width of about 1.90 mm, a depth of about 1.10 mm and about 0.4 mm ridges. In some embodiments the inlet and outlet portions of independent flow channels 283 may each have a semicircular cross-section with a width of about 1.75 mm, a depth of about 1.00 mm and 0.5 mm ridges. Though a specific number of independent flow channels 279, 280, 281, 282 and 283 are shown, it should be understood that flow paths 265, 268, 270, 273 and 276 may independently comprise any suitable number of independent flow channels configured appropriately according to the individual needs of the system.

10 Though FIG. 2C shows flow paths 265, 268, 270, 273 and 276 as direct cross flow or single pass flow paths, in some embodiments flow paths 265, 268, 270, 273 and 276 may independently comprise more than one pass, each pass comprising a single reversal in flow direction, such as from 2 to 20 passes, 2 to 10 passes or 2 to 5 passes. Preferably, flow paths 265, 268, 270, 273 and 276 each comprise a direct or single pass cross flow flow path. In FIG. 2C, combustion air flow path 268 is configured to provide for mixing the combustion air stream 114 of FIG. 1A, with fuel feed stream 105 inside exchanger 110 by directing air flowing through flow path 268 and fuel flowing in flow path 270 to the same outlet, fuel/air mixture outlet 272. When configured in this manner, there is no separate joining of these streams downstream of syngas heat recovery heat exchanger 110 as is depicted in FIG. 1A.

25 Reactant feed plate 260 also includes air feed stream penetrations 285 and 286, combustion air stream penetration 287, fuel feed stream penetration 288, fuel/air mixture stream penetration 289, flue gas fuel stream penetrations 290 and 291, gaseous hydrocarbon feed stream penetrations 292 and 293, syngas stream penetrations 294 and 295 and water stream penetrations 296 and 297.

In some embodiments, the plates used to form embodiments of syngas heat recovery heat exchanger 110 may be stacked and diffusion bonded or otherwise bonded in any suitable order to form a heat exchanger. In some embodiments, the plates may be stacked and diffusion bonded or otherwise bonded in order as follows: at least one 1 end plate (not shown), 1 bounding plate 210, multiple heat exchange cells, each heat exchange cell comprising a reactant feed plate 260

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

41

followed by a syngas plate 230, 1 additional reactant feed plate 260, 1 bounding plate 210, and at least 1 end plate (not shown). Accordingly, in some embodiments the order of printed circuit heat exchange plates in a given stack may have the following pattern (Endplate = "E", bounding plate 210 = "B", reactant feed plate 260 = "R", syngas feed plate 230 = "S"): E B R S R S R S . . . R S R B E. The end plates may be blank plates with no flow path circuitry and may be insulated to enhance heat transfer and limit heat loss. The end plates may serve as lids to the chambers and flow access paths formed by alignment of the penetrations and support connection of the relevant streams to heat exchanger 110, such as via ports or headers in fluid connection with the chambers and flow paths. Accordingly, the endplates should be thick enough to accommodate the pressures in each of the penetrations and to support the ports or headers. In some embodiments, a single endplate is used for each end of the exchanger 164, where the endplate is thicker than the other plates. In other embodiments, multiple endplates may be used at each end to provide sufficient thickness to support or provide for the headers or ports.

In some embodiments, syngas heat recovery heat exchanger 110 comprises from 5 to 30 heat exchange cells, such as from 7-25, from 8-20, from 9 to 17 or from 10 to 15 heat exchange cells, each heat exchange cell comprising a reactant feed plate 260 and a syngas plate 230. In preferred embodiments for reforming 2 SCMH of natural gas using PSA off-gas as fuel, syngas heat recovery heat exchanger 110 comprises at least 14 heat exchange cells. In one preferred embodiment, syngas heat recovery heat exchanger 110 comprises 2 bounding plates 210, 14 heat exchange cells, an additional reactant feed plate 260 and 5 endplates and comprises plates that are each 1.65 mm thick giving a stack that is 57.75 mm tall. The number of plates and heat exchange cells may be modified according to production needs, heat exchange efficiency, number of feed streams and other parameters.

When the various plates are stacked and diffusion bonded or otherwise bonded to form a heat exchanger, preferably the various corresponding penetrations on each of the plates are aligned to form flow access paths or chambers for the various reactant feeds. In some embodiments, air feed stream penetrations 215, 235 and

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

42

285 and 216, 236 and 286 are aligned to form access flow paths or chambers through which air feed stream 107 may be supplied to and may exit, respectively, from the reactant feed plates 260 of the heat exchanger. In some embodiments, combustion air stream penetrations 217, 237 and 287 are aligned to form access

5 flow paths or chambers through which combustion air stream 114 may be supplied to the reactant feed plates 260 of the heat exchanger. In some embodiments, fuel feed stream penetrations 218, 238 and 288 are aligned to form access flow paths or chambers through which fuel feed stream 105 may be supplied to the reactant feed plates 260 of the heat exchanger. In some

10 embodiments, fuel/air mixture stream penetrations 227, 247 and 289 are aligned to form access flow paths or chambers through which fuel feed stream 107 in combination with combustion air stream 114 may exit the reactant feed plates 260 of the heat exchanger. In some embodiments, flue gas feed stream penetrations 219, 239 and 290 and 220, 240 and 291 are aligned to form access flow paths or

15 chambers through which flue gas fuel stream 112 may be supplied to and may exit, respectively, the reactant feed plates 260 of the heat exchanger. In some embodiments, gaseous hydrocarbon feed stream penetrations 221, 241 and 292 and 222, 242 and 293 are aligned to form access flow paths or chambers through which gaseous hydrocarbon feed stream 102 may be supplied to and may exit,

20 respectively, the reactant feed plates 260 of the heat exchanger. In some embodiments syngas gas stream penetrations 213, 231 and 294 and 224, 244 and 295 are aligned to form access flow paths or chambers through which syngas stream 190 may be supplied to and may exit, respectively, the syngas plates 230 and bounding plates 210 of the heat exchanger. In some embodiments, water

25 feed stream penetrations 225, 245 and 277 and 226, 246 and 296 are aligned to form access flow paths or chambers through which water feed stream 108 may be supplied to and may exit, respectively, the reactant feed plates 260 of the heat exchanger.

In addition to aligning the various penetrations, the stacking of the plates preferably places the independent channels making up flow paths 265, 268, 270, 273 and 276 in close proximity to the independent channels making up flow paths 211 and/or 233 to facilitate heat transfer between the relevant streams through the walls of the respective independent channels.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

43

In operation, gaseous hydrocarbon stream 102 may enter syngas heat recovery heat exchanger 110 at essentially the pressure and temperature it enters the reformer system 100 and may leave exchanger 110 at a pressure between 10 bara and 100 bara, such as between 10 bara and 90 bara, between 10 bara and 75 bara, 5 between 10 bara and 60 bara, between 10 bara and 50 bara, between 10 bara and 40 bara, between 10 bara and 30 bara, between 10 bara and 20 bara, between 10 bara and 18 bara, between 11 bara and 17 bara, between 12 bara and 16 bara, between 13 bara and 15 bara or between 13.5 bara and 14.5 bara and at a temperature between 200 °C and 375 °C, such as between 225 °C and 375 °C , 10 between 250 °C and 370 °C, between 275 and 365 °C, between 300 and 360 °C or between 325°C and 355 °C. Preferably, the temperature of stream 102 leaving syngas heat recovery heat exchanger 110 is within 100 °C of the temperature of syngas stream 190, such as within 90 °C, 80 °C, 70 °C, 60 °C 50 °C, 40 °C 30 °C or within 20 °C of the temperature of syngas steam 190. Preferably the pressure drop 15 for gaseous hydrocarbon stream 102 across exchanger 110 is less than 0.50 bara, such as for example, less than 0.40 bara, less than 0.30 bara, less than 0.20 bara or less than 0.10 bara.

In some embodiments, fuel feed stream 105 may enter syngas heat recovery heat exchanger 110 at a pressure less than 10 barg, such as less than 8 barg, less than 5 20 barg, less than 2.5 barg, less than 1 barg, less than 0.75 barg, less than 0.5 barg, less than 0.4 barg, less than 0.3 barg, less than 0.2 barg, less than 0.15 barg, less than 0.10 barg or less than 0.075 barg. In some embodiments, fuel feed stream 105 enters syngas heat recovery heat exchanger 110 at any suitable temperature, such as the supply temperature or at room temperature. In some embodiments, 25 fuel feed stream 105 enters syngas heat recovery heat exchanger 110 at a temperature between -40 °C and 350 °C, such as between -30 °C and 300 °C, between -20 °C and 250 °C, between -10 °C and 200 °C, between -5 °C and 150 °C, between 0 °C and 100°C, between 0 °C and 50 °C, between 5 °C and 40 °C, between 10 °C and 35 °C, between 15 °C and 30 °C or between 20 °C and 25 °C. 30 In some embodiments, fuel feed stream 105 may leave exchanger 110 at a pressure less than 10 barg, such as less than 8 barg, less than 5 barg, less than 2.5 barg, less than 1 barg, less than 0.75 barg, less than 0.5 barg, less than 0.4 barg, less than 0.3 barg, less than 0.2 barg, less than 0.15 barg, less than 0.10 barg or

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

44

- less than 0.075 barg and at a temperature between 200 °C and 375 °C, such as between 225 °C and 375 °C, between 250 °C and 370 °C, between 275 and 365 °C, between 300 and 360 °C or between 325°C and 355 °C. Preferably, the temperature of stream 105 leaving syngas heat recovery heat exchanger 110 is
- 5 within 100 °C of the temperature of syngas stream 190, such as within 90 °C, 80 °C, 70 °C, 60 °C 50 °C, 40 °C 30 °C or within 20 °C of the temperature of syngas steam 190. Preferably the pressure drop for fuel feed stream 105 across exchanger 110 is less than 0.10 bar, such as less than 0,09 bar, less than 0.07 bar, less than 0.06 bar or less than 0.05 bar.
- 10 Flue gas fuel stream 112 may enter syngas heat recovery heat exchanger 110 at a pressure less than 10 barg, such as less than 8 barg, less than 5 barg, less than 2.5 barg, less than 1 barg, less than 0.75 barg, less than 0.5 barg, less than 0.4 barg, less than 0.3 barg, less than 0.2 barg, less than 0.15 barg, less than 0.10 barg or less than 0.075 barg and at any suitable temperature, such as at the supply
- 15 temperature or at room temperature, or such as at a temperature between -40 °C and 350 °C, such as between -30 °C and 300 °C, between -20 °C and 250 °C, between -10 °C and 200 °C, between -5 °C and 150 °C, between 0 °C and 100°C, between 0 °C and 50 °C, between 5 °C and 40 °C, between 10 °C and 35 °C, between 15 °C and 30 °C or between 20 °C and 25 °C. In some embodiments, flue
- 20 gas fuel stream 112 may leave exchanger 110 at a pressure less than 10 barg, such as less than 8 barg, less than 5 barg, less than 2.5 barg, less than 1 barg, less than 0.75 barg, less than 0.5 barg, less than 0.4 barg, less than 0.3 barg, less than 0.2 barg, less than 0.15 barg, less than 0.10 barg or less than 0.075 barg and at a temperature between 200 °C and 375 °C, such as between 225 °C and 375 °C,
- 25 between 250 °C and 370 °C, between 275 and 365 °C, between 300 and 360 °C or between 325°C and 355 °C. Preferably, the temperature of stream 112 leaving syngas heat recovery heat exchanger 110 is within 100 °C of the temperature of syngas stream 190, such as within 90 °C, 80 °C, 70 °C, 60 °C 50 °C, 40 °C 30 °C or within 20 °C of the temperature of syngas steam 190. Preferably the pressure drop
- 30 for flue gas fuel stream 112 across exchanger 110 is less than 0.10 bar, such as less than 0.09 bar, less than 0.07 bar, less than 0.06 bar or less than 0.05 bar.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

45

Combustion air stream 114 may enter syngas heat recovery heat exchanger 110 at a pressure less than 1 barg, such as less than 0.75 barg, less than 0.50 barg, less than 0.40 barg, less than 0.30 barg, less than 0.20 barg, less than 0.15 barg, less than 0.10 barg or less than 0.075 barg and at any suitable temperature, such as at the supply temperature or at room temperature, or such as at a temperature between -40 °C and 350 °C, such as between -30 °C and 300 °C, between -20 °C and 250 °C, between -10 °C and 200 °C, between -5 °C and 150 °C, between 0 °C and 100°C, between 0 °C and 50 °C, between 5 °C and 40 °C, between 10 °C and 35 °C, between 15 °C and 30 °C or between 20 °C and 25 °C. In some

embodiments, combustion air stream 114 may leave exchanger 110 at a pressure less than 1 barg, such as less than 0.75 barg, less than 0.50 barg, less than 0.40 barg, less than 0.30 barg, less than 0.20 barg, less than 0.15 barg, less than 0.10 barg or less than 0.075 barg and at a temperature between 200 °C and 375 °C, such as between 225 °C and 375 °C, between 250 °C and 370 °C, between 275 and 365 °C, between 300 and 360 °C or between 325°C and 355 °C. Preferably, the temperature of stream 114 leaving syngas heat recovery heat exchanger 110 is within 100 °C of the temperature of syngas stream 190, such as within 90 °C, 80 °C, 70 °C, 60 °C 50 °C, 40 °C 30 °C or within 20 °C of the temperature of syngas steam 190. Preferably, the pressure drop for combustion air stream 114 across exchanger 110 is less than 0.10 bar, such as less than 0.09 bar, less than 0.07 bar, less than 0.06 bar or less than 0.05 bar.

Air feed stream 107 may enter syngas heat recovery heat exchanger 110 at a pressure less than 1 barg, such as less than 0.75 barg, less than 0.50 barg, less than 0.40 barg, less than 0.30 barg, less than 0.20 barg, less than 0.15 barg, less than 0.10 barg or less than 0.075 barg and at any suitable temperature, such as at the supply temperature or at room temperature, or such as at a temperature between -40 °C and 350 °C, such as between -30 °C and 300 °C, between -20 °C and 250 °C, between -10 °C and 200 °C, between -5 °C and 150 °C, between 0 °C and 100°C, between 0 °C and 50 °C, between 5 °C and 40 °C, between 10 °C and 35 °C, between 15 °C and 30 °C or between 20 °C and 25 °C. In some embodiments, air feed stream 107 may leave exchanger 110 at a pressure less than 1 barg, such as less than 0.75 barg, less than 0.50 barg, less than 0.40 barg, less than 0.30 barg, less than 0.20 barg, less than 0.15 barg, less than 0.10 barg or less than 0.075 barg

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

46

and at a temperature between 200 °C and 375 °C, such as between 225 °C and 375 °C, between 250 °C and 370 °C, between 275 and 365 °C, between 300 and 360 °C or between 325°C and 355 °C. Preferably, the temperature of stream 107 leaving syngas heat recovery heat exchanger 110 is within 100 °C of the temperature of syngas stream 190, such as within 90 °C, 80 °C, 70 °C, 60 °C 50 °C, 40 °C 30 °C or within 20 °C of the temperature of syngas steam 190. Preferably, the pressure drop for air feed stream 107 across exchanger 110 is less than 0.10 bar, such as less than 0.09 bar, less than 0.07 bar, less than 0.06 bar or less than 0.05 bar.

Syngas stream 190 may enter syngas heat recovery heat exchanger 110 at a temperature of between 200 °C and 450 °C, such as between 300 °C and 420 °C, between 325 °C and 400 °C, between 350 °C and 400 °C, between 375 °C and 400 °C, between 385 °C and 400 °C or between 385 °C and 395 °C and at a pressure below the pressure of syngas stream 180 leaving reformer module 150, such as between 10 bara and 100 bara, between 10 bara and 90 bara, between 10 bara and 75 bara, between 10 bara and 60 bara, between 10 bara and 50 bara, between 10 bara and 40 bara, between 10 bara and 30 bara, between 10 bara and 20 bara, between 10 bara and 18 bara, between 11 bara and 17 bara, between 12 bara and 16 bara, between 13 bara and 15 bara or between 13.5 bara and 14.5 bara and may leave exchanger 110 at a temperature of between 75°C and 200 °C, between 100 °C and 180 °C, between 125 °C and 170 °C or between 130 °C and 150 °C and at a pressure between 10 bara and 100 bara, such as between 10 bara and 90 bara, between 10 bara and 75 bara, between 10 bara and 60 bara, between 10 bara and 50 bara, between 10 bara and 40 bara, between 10 bara and 30 bara, between 10 bara and 20 bara, between 10 bara and 18 bara, between 11 bara and 17 bara, between 12 bara and 16 bara, between 13 bara and 15 bara or between 13.5 bara and 14.0 bara. Preferably, the pressure drop for syngas stream 114 across exchanger 110 is less than 0.50 bar, such as for example, less than 0.40 bar, less than 0.30 bar, less than 0.20 bar or less than 10 bar.

Syngas stream 191 leaving syngas heat recovery heat exchanger 110 may proceed to heat exchanger 109, where it may exchange heat with water stream 108. Preferably, heat exchanger 109 is combined with heat exchanger 110 into a single PCHE. Syngas stream may enter heat exchanger 109 (whether as a portion of heat

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

47

exchanger 109 or separately) at the temperature and pressure that it left heat exchanger 110 and may leave exchanger 109 at a temperature of between 75°C and 200 °C, between 100 °C and 180 °C, between 125 °C and 170 °C or between 130 °C and 150 °C and at a pressure of between 10 bara and 100 bara, between 10
5 bara and 90 bara, between 10 bara and 75 bara, between 10 bara and 60 bara, between 10 bara and 50 bara, between 10 bara and 40 bara, between 10 bara and 30 bara, between 10 bara and 20 bara, between 10 bara and 18 bara, between 11 bara and 17 bara, between 12 bara and 16 bara, between 13 bara and 15 bara or between 13.5 bara and 14.5 bara. Preferably, water stream 108 leaves heat
10 exchanger 109 within 20 °C of the inlet temperature of syngas stream 191.

Water stream 108 may enter heat exchanger 109 (whether as a portion of heat exchanger 110 or separately) at essentially the temperature and pressure that it enters system 100 and may leave heat exchanger 109 at a temperature of between 95 °C and 200 °C, such as between 110 °C and 190 °C, between 115 °C and 180 °C,
15 between 120 °C and 170 °C or between 130 °C and 150 °C and at a pressure equal to or above the pressure of stream 180 leaving reformer module 150, such as between 10 bara and 100 bara, between 10 bara and 90 bara, between 10 bara and 75 bara, between 10 bara and 60 bara, between 10 bara and 50 bara, between 10
20 bara and 40 bara, between 10 bara and 30 bara, between 10 bara and 20 bara, between 10 bara and 18 bara, between 11 bara and 17 bara, between 12 bara and 16 bara, between 13 bara and 15 bara or between 13.5 bara and 14.5 bara.

Combustion air stream 114 may be combined with fuel feed stream 105 inside syngas heat recovery heat exchanger 110 or after leaving heat exchanger 110 as shown in FIG. 1A to form fuel/air mixture stream 118 and fuel air mixture stream
25 118 may be split via fuel/air flow splitter 116 into fuel preheat mixture 119 and air preheat mixture 117. Fuel/air flow splitter 116 may be a piping junction or any other suitable flow splitting mechanism, may include a valve, or other suitable
splitting device for controlling flow or the fuel/air flow may be split and the flow controlled using passive means which maintain the desired downstream fuel/air
30 ratio for feed to fuel pre-heater 120 and air pre-heater 122 throughout a broad range of flow magnitudes.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

48

Alternatively, in some embodiments, the details of the configuration of the fuel and air streams entering and leaving the syngas heat recovery heat exchanger and proceeding to the pre-heaters may appear as in FIG. 1B. FIG 1B shows fuel feed stream 105, combustion air stream 114 and air feed stream 107 entering a portion

5 of syngas heat recovery heat exchanger 110. In FIG. 1B, combustion air stream 114 does not combine with fuel feed stream 105 prior to entering fuel pre-heater 120 and instead joins with fuel preheat stream 119a, which is not an air/fuel mixture in this embodiment, at pre-heater 120. In such a case fuel feed stream 105 may be split into air preheat fuel stream 117a and fuel preheat stream 119a,

10 with neither stream including air from combustion air stream 114, and fuel stream 117a may be fed as a pure fuel stream into air pre-heater 122. In such a case, the details of the resistance network and the pressure balances in FIG. 15 would be slightly different. In some embodiments, such as embodiments where the hydrogen and carbon monoxide content of the fuel streams is sufficient for

15 catalytic combustion, pre-heaters 120 and 122 may be configured to mix the entering air and pure fuel streams prior to passing the mixed stream to the catalyst beds or chambers for catalytic combustion. Alternatively, pre-heaters 120 and 122 may be configured with an ignition source for start-up, such as a spark source or a heating element, to provide for non-catalytic (homogeneous) combustion of all or

20 at least a portion of the fuel stream. In such cases at least a portion of the non-catalytic combustion would need to occur in a diffusion flame, while some of the non-catalytic combustion could occur in a premixed flame. The pre-heaters may also be configured for both non-catalytic combustion and catalytic combustion of the fuel stream.

25 Referring to FIG. 1A, fuel preheat mixture 119 may be partially catalytically combusted in fuel pre-heater 120 to provide heat to reforming fuel stream 124. Fuel pre-heater 120 may be any suitable catalytic combustion chamber wherein the fuel in fuel preheat mixture 119 is partially catalytically combusted, and may comprise a separate catalytic reactor loaded with structured or unstructured

30 catalyst or may comprise a modified section of pipe that has been loaded with structured or unstructured catalyst. In some embodiments, the fuel in fuel preheat mixture 119 is only partially catalytically combusted because the amount of air in the fuel preheat mixture 119 is deliberately insufficient to fully combust

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

49

the fuel. In preferred embodiments, where the fuel preheat mixture 119 entering fuel pre-heater 120 is below metal dusting temperatures and the reformer fuel stream 124 is above metal dusting temperatures, metal dusting conditions may occur in fuel pre-heater 120, and therefore fuel pre-heater 120 is preferably
5 constructed from metal dusting resistant metal or from metal coated with a metal dusting resistant coating and/or is configured for easy repair and/or removal and replacement.

Preferably fuel preheat mixture 119 is at a temperature below metal dusting conditions, such as at a temperature below 400 °C, such as below 375 °C, below
10 360 °C, below 350 °C, below 325 °C or below 300 °C. Preferably the pressure of the fuel preheat mixture 119 is less than 10 barg, such as less than 8 barg, less than 5 barg, less than 2.5 barg, less than 1 barg, less than 0.75 barg, less than 0.5 barg, less than 0.4 barg, less than 0.3 barg, less than 0.2 barg, less than 0.15 barg, less than 0.10 barg or less than 0.075 barg. Preferably, the amount of air in fuel
15 preheat mixture 119 is just sufficient, when fully consumed in excess fuel, to give the necessary reformer fuel temperature, with no further control of the reactor necessary.

Preferably reformer fuel stream 124 is at a temperature above metal dusting conditions, such as at a temperature above 775 °C, above, 780 °C, above 785 °C,
20 above 790 °C, above 795 °C, above 800 °C, above 805 °C, above 810 °C or above 815 °C. Preferably the pressure of the reformer fuel stream 124 is less than 10 barg, such as less than 8 barg, less than 5 barg, less than 2.5 barg, less than 1 barg, less than 0.75 barg, less than 0.5 barg, less than 0.4 barg, less than 0.3 barg, less than 0.2 barg, less than 0.15 barg, less than 0.10 barg or less than 0.075 barg, or
25 less than 0.05 barg.

Air preheat mixture 117 may be combusted in air pre-heater 122 in the presence of air feed stream 107 to form reforming air stream 126. Air pre-heater 122 may be any suitable catalytic combustion chamber wherein the fuel in air preheat mixture 117 is catalytically combusted and may comprise a separate catalytic
30 reactor loaded with structured or unstructured catalyst or may comprise a modified section of pipe that has been loaded with structured or unstructured catalyst. Unlike in fuel pre-heater 120, the fuel in air preheat mixture 117 is

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

50

completely or substantially completely catalytically combusted because the amount of air in the air pre-heater 122 is not limited to conserve fuel for further combustion downstream. In preferred embodiments, where the air preheat mixture 117 entering fuel pre-heater 122 is below metal dusting temperatures and the reformer air stream 126 is above metal dusting temperatures, metal dusting conditions may occur in air pre-heater 122, and therefore air pre-heater 122 is preferably constructed from metal dusting resistant metal or from metal coated with a metal dusting resistant coating and/or is configured for easy repair and/or removal and replacement. By localizing the occurrence of metal dusting conditions or limiting the components within reformer system 100 that are exposed to metal dusting conditions, the cost of the system and ease of use and repair/maintenance may be minimized.

In general, air preheat mixture 117 is at a temperature below metal dusting conditions, such as at a temperature below 400 °C, such as below 375 °C, below 360 °C, below 350 °C, below 325 °C or below 300 °C. Preferably the pressure of the air preheat mixture 122 is less than 1 barg, such as less than 0.75 barg, less than 0.50 barg, less than 0.40 barg, less than 0.30 barg, less than 0.20 barg, less than 0.15 barg, less than 0.10 barg, less than 0.075 barg, or less than 0.05 barg. Preferably, the amount of fuel in air preheat mixture 117 is just sufficient, when fully combusted in excess air, to give the necessary reformer air temperature, with no further control of the reactor necessary.

Air feed stream 107 may enter air pre-heater 122 at essentially the temperature and pressure it leaves syngas heat recovery heat exchanger 110, such as at a temperature below metal dusting conditions and may leave air pre-heater 122 as reformer air stream 126 at a temperature above metal dusting conditions, such as at a temperature above 800 °C, above 815 °C, above 830 °C, above 840 °C, above 850 °C, above 860 °C, above 875 °C, above 890 °C, or above 900 °C. Preferably the pressure of the reformer air stream 126 is less than less than 1 barg, such as less than 0.75 barg, less than 0.50 barg, less than 0.40 barg, less than 0.30 barg, less than 0.20 barg, less than 0.15 barg, less than 0.10 barg, less than 0.075 barg, or less than 0.05 barg.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

51

As shown in FIG. 1A, after leaving syngas heat recovery heat exchanger 110, flue gas fuel stream 112 is combined with flue gas stream 160 from the reformer module 150 to form fuel-containing flue gas stream 162. Fuel-containing flue gas stream 162 is combusted in flue gas pre-heater 175 via catalytic combustion of the fuel components in fuel-containing flue gas stream 162, forming heated flue gas stream 163. Alternatively, flue gas fuel stream 112 may feed directly to flue gas pre-heater 175, where it may mix with flue gas stream 160 and then be combusted to form heated flue gas stream 163. Heated flue gas stream 163 may provide additional heat to water stream 108 in heat exchanger 164 after water stream 108 leaves heat exchanger 109. From there heated flue gas stream 163 may be exhausted as flue gas or may proceed to further downstream processing.

Flue gas pre-heater 175 may be any suitable catalytic combustion chamber wherein the fuel in fuel-containing flue gas stream 162 (or in fuel stream 112, when fuel stream 112 connects directly to flue gas pre-heater 175) is catalytically combusted to provide heat to fuel containing flue gas stream 162 and may comprise a separate catalytic reactor loaded with structured or unstructured catalyst or may comprise a modified section of pipe that has been loaded with structured or unstructured catalyst. Preferably, fuel containing flue gas stream 162 enters flue gas pre-heater 175 at a temperature between 200 °C and 450 °C, such as between 225 °C and 440 °C, between 250 and 425 °C, between 275 °C and 420 °C, between 300 and 410 °C, between 325 and 400 °C, or between 350 and 390 °C and a pressure less than 1 barg, such as less than 0.75 barg, less than 0.50 barg, less than 0.40 barg, less than 0.30 barg, less than 0.20 barg, less than 0.15 barg, less than 0.10 barg, less than 0.075 barg, or less than 0.05 barg and leaves flue gas pre-heater 175 as heated flue gas stream 163 at a temperature between 250 °C and 550 °C, such as between 275 °C and 525 °C, between 300 °C and 500 °C, between 350 °C and 490 °C, between 375 °C and 475 °C or between 400 °C and 450 °C, and at a pressure of less than 1 barg, such as less than 0.75 barg, less than 0.50 barg, less than 0.40 barg, less than 0.30 barg, less than 0.20 barg, less than 0.15 barg, less than 0.10 barg, less than 0.075 barg, or less than 0.05 barg.

Heat exchanger 164 may be any suitable heat exchanger for exchanging heat from heated flue gas stream 163 into water stream 108. In some embodiments, heat

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

52

exchanger 164 may be a PCHE. In some embodiments, heat exchanger 164 may comprise a PCHE that is constructed from a series of plates as shown in FIG. 3A-B. The plates may be combined into a stack and diffusion bonded or otherwise bonder to one another to form heat exchanger 164 to provide heat exchange
5 between the entering hot and cold streams. In general the flow paths for each of the streams may be formed in the plates by etching, milling or other suitable process and may be configured to provide for the desired heat exchange, while limiting pressure drop for one or more streams across the heat exchanger. Preferably, the streams entering and leaving exchanger 164 are maintained at
10 temperature, pressure and composition conditions that avoid or reduce metal dusting conditions within the heat exchanger.

Referring to FIG. 3A-B, in some embodiments, heat exchanger 164 may comprise one or more water feed plates 320 and one or more heated flue gas plates 350. Each of the plates may be constructed from materials suitable for the purpose and
15 the conditions present in exchanger 164. Examples of suitable materials for constructing plates 320 and 350 include 316 stainless steel and 304 stainless steel. The water feed plates 320 and heated flue gas plates 350 may independently have the thicknesses described in Table 1. In some embodiments, the plates may each be 1.6 mm thick.

20 FIG. 3A shows heated flue gas flow plate 350 with heated flue gas stream flow path 351, which connects heated flue gas stream inlets 353 and heated flue gas stream outlets 356. Heated flue gas inlets 353 may split the heated flue gas stream 163 into multiple independent flow channels 355 comprising heated flue gas stream
25 flow path 351. Heated flue gas stream outlets 356 may re-combine the flow in flow channels 355 to re-form flue gas stream 163 as it leaves heat exchanger 164. Heated flue gas stream inlets 353 and heated flue gas stream outlets 356 connect to heated flue gas stream inlet penetration 358 and heated flue gas stream outlet penetration 357 and heated flue gas flow plate 350 also includes water inlet
30 adjacent ridges may be sized to provide for safe pressure containment and a cost effective combination of heat transfer capacity and pressure drop. In some embodiments, independent flow channels 355 may each comprise a generally

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

53

semicircular cross-section and may have the dimensions described in Table 1. In some embodiments, independent flow channels 355 may each have a semicircular cross-section with a width of about 1.9 mm, a depth of about 1.0 mm and about 0.4 mm ridges. Though a specific number of independent flow channels 355 are shown, it should be understood that water stream flow path 351 may comprise any suitable number of independent flow channels configured appropriately according to the individual needs of the system.

Though FIG. 3A shows heated flue gas stream flow path 351 as a direct cross flow or single pass flow path, in some embodiments heated flue gas stream flow path 351 may comprise more than one pass, each pass comprising a single reversal in flow direction, such as from 2 to 20 passes, 2 to 10 passes or 2 to 5 passes. Preferably, heated flue gas stream flow path 351 comprises a direct cross flow or single pass flow path during heat exchange and flows in a counter flow direction relative to the general flow of the water stream.

FIG. 3B shows water feed plate 320 having a water stream flow path 321 which connects water stream inlets 326 and water stream outlets 323. Water stream flow path 321 may comprise one or multiple independent flow channels 325. Water stream inlets 326 and water stream outlets 323 connect to water inlet penetration 324 and water outlet penetration 322, respectively, and water feed plate 320 also includes heated flue gas stream outlet penetration 327 and heated flue gas stream inlet penetration 328. Flow channels 325 and adjacent ridges may be sized to provide for safe pressure containment and a cost effective combination of heat transfer capacity and pressure drop. In some embodiments, independent flow channels 325 may each comprise a generally semicircular cross-section and may have the dimensions described in Table 1. In some embodiments, independent flow channels 325 may each have a semicircular cross-section with a width of about 1.63 mm, a depth of about 0.75 mm and about 0.4 mm ridges. Though a specific number of independent flow channels 325 are shown, it should be understood that water stream flow path 321 may comprise any suitable number of independent flow channels configured appropriately according to the individual needs of the system.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

54

Though FIG. 3B shows water stream flow path 321 as a multi-pass single channel flow path, flow path 321 may also comprise a direct counter flow, co-flow, cross flow or single pass flow path comprising multiple independent channels. In some embodiments water stream flow path 321 may comprise more than one pass, each pass comprising a single reversal in flow direction, such as from 2 to 100 passes, 5 to 75 passes, 10 to 60 passes, 15 to 50 passes or 20 to 40 passes. Preferably, water stream flow path 321 comprises a multi-pass flow path having 5 passes or greater, 10 passes or greater, 15 passes or greater, 20 passes or greater, 25 passes or greater or 30 passes or greater where the passes are in cross flow during heat exchange, and where the water stream flows in a generally counter-flow direction relative to the heated flue gas stream.

In some embodiments, the plates used to form embodiments of heat exchanger 164 may be stacked and diffusion bonded or otherwise bonded in any suitable order to form heat exchanger 164. In some embodiments, the plates may be stacked and diffusion bonded or otherwise bonded in order as follows: at least one 1 end plate (not shown), multiple heat exchange cells, each heat exchange cell comprising a heated flue gas flow plate 350 followed by a water stream feed plate 320, followed by a final heated flue gas flow plate 350, and then at least 1 end plate (not shown). Accordingly, the order of the printed circuit heat exchange plates in a given stack for heat exchanger 164 may have the following pattern (Endplate = "E", Flue gas plate 350 = "F", water stream feed plate 320 = "W"): E F W F F W F F W F . . . F W F F W F E). The end plates may be blank plates with no flow path circuitry and may be insulated to enhance heat transfer and limit heat loss. The end plates may serve as lids to the penetrations and support connection of the relevant streams to heat exchanger 164, such as via ports or headers. Accordingly, the endplates should be thick enough to accommodate the pressures in each of the penetrations and to support the ports or headers. In some embodiments, a single endplate is used for each end of the exchanger 164, where the endplate is thicker than the other plates. In other embodiments, multiple endplates may be used at each end to provide sufficient thickness to support or provide for the headers or ports. In some embodiments, heat exchanger 164 may comprise a stack that is between 50 mm and 70 mm tall, such as 60 mm tall.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

55

In some embodiments, heat exchanger 164 comprises from 2 to 30 heat exchange cells, such as from 5-25, from 7-20, from 8 to 17 or from 10 to 15 heat exchange cells, each heat exchange cell comprising a heated flue gas flow plate 350 followed by a water stream feed plate 320, followed by a heated flue gas flow plate 350. In preferred embodiments for reforming 2 SCMH of natural gas using PSA off-gas as fuel, heat exchanger 164 comprises at least 10 heat exchange cells. In one preferred embodiment, heat exchanger 164 comprises 10 heat exchange cells, each heat exchange cell comprising a heated flue gas flow plate 350 followed by a water stream feed plate 320, and comprises an additional heated flue gas flow plate 350, and six endplates for a total of 30 active plates. The number of plates and heat exchange cells may be modified according to production needs, heat exchange efficiency and other parameters.

When the various plates are stacked and diffusion bonded or otherwise bonded to form a heat exchanger, heated flue gas stream inlet penetrations 358 and heated flue gas stream outlet penetrations 357 are preferably aligned with heated flue gas stream inlet penetrations 328 and heated flue gas stream outlet penetrations 327 on the water feed plates 320 to form inlet and outlet flow access paths or chambers for the heated flue gas stream. In addition, the water stream inlet penetrations 324 and 356 and the water stream outlet penetrations 322 and 355 are also preferably aligned to form inlet and outlet flow access paths or chambers for the water stream. The stacking of the plates also preferably places flow paths 321 and 351 in close proximity to one another to facilitate heat transfer between the streams through the walls of independent channels 325 and 355.

In some embodiments, water stream 108 may enter heat exchanger 164 at essentially the temperature and pressure that it leaves syngas heat recovery heat exchanger 110 and may leave exchanger 164 at a temperature of between 120 °C and 210 °C, such as between 130 °C and 205 °C, between 150 °C and 200 °C or between 175 °C and 195 °C and at a pressure between 10 bara and 100 bara, such as between 10 bara and 90 bara, between 10 bara and 75 bara, between 10 bara and 60 bara, between 10 bara and 50 bara, between 10 bara and 40 bara, between 10 bara and 30 bara, between 10 bara and 20 bara, between 10 bara and 18 bara, between 11 bara and 17 bara, between 12 bara and 16 bara, between 13 bara and

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

56

15 bara or between 13.5 bara and 14.5 bara. Preferably, the pressure drop for water stream 108 across heat exchanger 164 is less than 1 bar, such as less than 0.75 bar, less than 0.60 bar less than 0.50 bar, less than 0.40 bar or less than 0.30 bar.

- 5 Heated flue gas stream 163 may enter heat exchanger 164 at essentially the temperature and pressure that it left flue gas pre-heater 175 and may leave exchanger 164 at a temperature of between 120 °C and 200 °C, such as between 125 °C and 180 °C, between 130 °C and 160 °C or between 140 °C and 150 °C and a pressure of less than 0.02 barg, such as less than 0.015 barg, or less than 0.010 barg.

10 After leaving heat exchanger 164, water stream 108 may enter quench heat exchanger 165 where it may be further heated to raise steam for the reforming process. Quench heat exchanger 165 may comprise heat exchanger 166 submerged in water in a tank or vessel. Quench heat exchanger 165 may be used to quench syngas quench stream 170. Syngas quench stream 170 may be a portion of syngas stream 180 leaving reformer module 150. Syngas stream 180 may be split using syngas stream splitter 184 to form syngas quench stream 170 and syngas stream 182. Syngas stream splitter 184 may be any suitable means of splitting the flow of syngas stream 180, such as a "T" or "Y" piping connection and may direct the desired amount of flow in each direction to ensure adequate steam production in quench heat exchanger 165 and adequate hydrogen production in optional water-gas shift reactor 186 or adequate syngas temperature and pressure entering syngas heat recovery heat exchanger 110. Preferably, quench heat exchanger 165 and heat exchanger 166 are configured such that the flow of syngas quench stream 170 remains turbulent throughout the desired turndown range in which system 100 is operated.

As long as heat exchanger 166 remains submerged in the water in quench exchanger 165, metal dusting conditions are avoided in the exchanger because the temperature of the exchanger never rises above the boiling point of the water, as the temperature of the water remains essentially constant during the phase transition. Though avoided in the quench heat exchanger 165, metal dusting conditions may occur in syngas quench stream 170 adjacent to quench heat

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

57

exchanger 165, and therefore a portion of syngas quench stream 170 is preferably constructed from metal dusting resistant metal or metal coated with a metal dusting resistant coating and/or is configured for easy repair and/or removal and replacement. Ideally, the portion of syngas quench stream 170 that is exposed to metal dusting conditions is minimized and is configured to minimize repair, maintenance and replacement. In some embodiments, the metal dusting conditions within stream 170 are preferably limited to within 5 pipe diameters of the entrance to quench heat exchanger 165 and therefore the piping in this portion of the system may be constructed from metal dusting resistant metal or metal coated with a metal dusting resistant coating and/or is configured for easy repair and/or removal and replacement. In this fashion, steam may be raised from the hot syngas to be used for the reforming stages, while metal dusting conditions are localized in a small portion of the syngas quench stream 170. Quench heat exchanger 165 also comprises steam outlet 167 and water blow down 168. Steam formed in quench heat exchanger 165 may pass through steam outlet 167 and proceed further into the system 100. Waste water and dissolved solids may be periodically blown down through water blow down 168 by actuation of valve 169 to prevent or limit build-up in quench heat exchanger 165.

Heat exchanger 166 may be partially or completely submerged in water from water stream 108 after it leaves heat exchanger 164. Heat exchanger 166 and the heat it transfers from the syngas quench stream 170 to the water preferably generate the bulk of the steam used in the reformer module 150. In some embodiments, heat exchanger 166 may be a PCHE. In some embodiments, heat exchanger 166 may comprise a PCHE that is constructed from a series of plates as shown in FIG. 4A-D. The plates may be combined into a stack and diffusion bonded or otherwise bonded to one another to form heat exchanger 166 to provide heat exchange between the entering hot and cold streams. In general the flow paths for each of the streams may be formed in the plates by etching, milling or other suitable process and may be configured to provide for the desired heat exchange, while limiting pressure drop for one or more streams across the heat exchanger. Preferably, the streams entering and leaving exchanger 166 are maintained at temperature, pressure and composition conditions that avoid or reduce metal dusting conditions within the heat exchanger.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

58

Referring to FIG. 4A-D, in some embodiments, heat exchanger 166 may comprise one or more water plates 410, one or more syngas quench stream plates 420, one or more top endplates 430 and one or more bottom endplates 440. Each of the plates may be constructed from materials suitable for the purpose and the conditions present in exchanger 166. Examples of suitable materials for constructing plates 320 and 350 include 316 stainless steel and 304 stainless steel. The plates may independently have the thicknesses described in Table 1. In some embodiments, the plates may each be 1.6 mm thick.

FIG. 4A shows water plate 410 having a water stream flow path 411 which connects water stream inlets 412 and water stream outlets 413. Water stream inlets 412 may split the water flow into one or multiple independent flow channels 414 that form flow path 411. Water stream outlets 413 may re-combine flow channels 414 for exit from heat exchanger 166. Flow channels 414 may be configured for thermosyphon boiling of the water within exchanger 166 and may be formed in any suitable shape and size. In some embodiments, independent flow channels 414 may each comprise a generally semicircular cross-section and may have the dimensions described in Table 1. In some embodiments, independent flow channels 414 may each have a semicircular cross-section with a width of about 2.6 mm, a depth of about 1.10 mm and 0.4 mm ridges. Though a specific number of independent flow channels 414 are shown, it should be understood that water stream flow path 411 may comprise any suitable number of independent flow channels configured appropriately according to the individual needs of the system.

In some embodiments, water stream inlets 412 and outlets 413 may also comprise a generally semicircular cross-section having a width of from 0.6 mm to 3.5 mm, a depth of from 0.3 to 1.75 mm and ridges of from 0.3 mm to 1.5 mm and may be sized the same or differently than independent flow channels 414. In some embodiments, inlets 412 and outlets 413 each have a semicircular cross-section with a width of about 2.6 mm, a depth of about 1.10 mm and 0.4 mm ridges. Though FIG. 4A shows water stream flow path 411 as a direct counter or co-flow or single pass flow path, in some embodiments water stream flow path 411 may comprise more than one pass, each pass comprising a single reversal in flow

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

59

direction, such as from 2 to 20 passes, 2 to 10 passes or 2 to 5 passes. Preferably, water stream flow path 411 comprises a direct or single pass co-flow flow path. As shown in FIG. 4A, water stream plate 410 also includes syngas quench stream inlet and outlet penetrations 415 and 416 respectively.

- 5 Referring to FIG. 4B, syngas quench stream plates 420 may have a syngas quench stream flow path 421, which connects syngas quench stream inlet penetrations 422 and syngas quench stream outlet penetrations 423. Syngas quench stream inlet penetrations 422 may feed inlet channels 426, which may be further split to form one or multiple independent flow channels 424 that make up flow path 421.
- 10 Syngas quench stream outlet 423 may recombine multiple outlet channels 425 which may recombine independent flow channels 424 for exit from the heat exchanger. Inlet and outlet channels 426 and 425 and independent flow channels 424 may each comprise a generally semicircular cross-section and may have the dimensions described in Table 1. In some embodiments, independent flow
- 15 channels 424 may each have a semicircular cross-section with a width of about 1.99 mm, a depth of about 1.10 mm and 0.4 mm ridges. In some embodiments, inlet and outlet channels 426 and 425 may each have a semicircular cross-section with a width of about 2.2 mm, a depth of about 1.10 mm and 0.4 mm ridges. Though a specific number of independent flow channels 414 are shown, it should
- 20 be understood that water stream flow path 411 may comprise any suitable number of independent flow channels configured appropriately according to the individual needs of the system.

Though FIG. 4B shows syngas quench stream flow path 421 as a direct counter or co-flow or single pass flow path, in some embodiments syngas quench stream flow

25 path 421 may comprise more than one pass, each pass comprising a single reversal in flow direction, such as from 2 to 20 passes, 2 to 10 passes or 2 to 5 passes. Preferably, syngas quench stream flow path 421 comprises a direct or single pass co-flow flow path.

In some embodiments, the plates used to form embodiments of heat exchanger

30 166 may be stacked and diffusion bonded or otherwise bonded in any suitable order to form the heat exchanger. In some embodiments the plates may be stacked and diffusion bonded or otherwise bonded in order as follows: at least

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

60

one top end plate 430 (FIG. 4C), multiple heat exchange cells, each heat exchange cell comprising a water plate 410 followed by a syngas quench stream flow plate 420, with one additional water plate and then at least one bottom end plate 440 (FIG. 4D). Accordingly, the order of printed circuit heat exchange plates in a given stack for heat exchanger 166 may have the following pattern for the active plates of heat exchanger 166; (water plate 410 = W; syngas quench stream plate 420 = S): W S W S W S . . . W S W S W. In some embodiments, the configuration will comprise cells of alternating water plates 410 and syngas quench stream plates 420 with one extra water plate 410 to serve as a bounding plate for the last syngas quench stream plate 420 in the stack. The end plates may be blank plates with no flow path circuitry and may be insulated to enhance heat transfer and limit heat loss. In some embodiments, multiple endplates may be used at each end. The end plates provide a wall for the passages on the bounding plate facing the end plate, serve as lids to the penetrations and support connection of the relevant streams to heat exchanger 166, such as via ports or headers. Accordingly, the endplates should be thick enough to accommodate the pressures in each of the penetrations and to support the ports or headers. In some embodiments, a single endplate is used for each end of the exchanger 166, where the endplate is thicker than the other plates. In other embodiments, multiple endplates may be used at each end to provide sufficient thickness to support or provide for the headers or ports. In some embodiments, heat exchanger 166 may comprise a stack that is between 15 and 25 mm tall.

In some embodiments, top end plate 430 may include a syngas stream inlet penetration 432 and a syngas stream outlet penetration 431 for entry and exit of the syngas quench stream. When the various plates are stacked and diffusion bonded or otherwise bonded to form a heat exchanger, syngas stream inlet penetrations 432 and syngas stream outlet penetrations 431 are preferably aligned with syngas quench stream inlet penetrations 422 and syngas quench stream outlet penetrations 423 on the syngas quench stream plates 420 and with the syngas quench stream inlet and outlet penetrations 414 and 415 on water plates 410 to form inlet and outlet flow access paths or chambers for the syngas quench stream. The stacking of the plates also preferably places flow paths 411 and 421 in close proximity to one another to facilitate heat transfer between the streams

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

61

through the walls of independent channels 414 and 424. For those plates and streams that do not have penetrations through which the flow paths and flow channels are accessed, headers may be attached, such as welded, over the individual channel ends to facilitate delivery and/or collection of the stream
5 flowing through the relevant channels.

In some embodiments, heat exchanger 166 comprises from 1 to 15 heat exchange cells, such as from 2 to 10, from 3 to 8, from 4 to 7 or from 5 to 7 heat exchange cells, each heat exchange cell comprising a water plate 410 followed by a syngas quench stream flow plate 420. In preferred embodiments for reforming
10 approximately 2 SCM³ of natural gas using PSA off-gas or tail gas as fuel, heat exchanger 166 comprises at least 4 heat exchange cells. In one preferred embodiment, heat exchanger 166 comprises 4 heat exchange cells, each heat exchange cell comprising a water plate 410 followed by a syngas quench stream flow plate 420, and 4 endplates for a total of 9 active plates. The number of plates
15 and heat exchange cells may be modified according to production needs, heat exchange efficiency and other parameters.

Water stream 108 may enter quench heat exchanger 165 at essentially the temperature and pressure it left heat exchanger 164 and may leave exchanger 165 as reformer steam supply 172 at a temperature equal to the saturated steam
20 temperature, such as between 175 °C and 225 °C, between 180 °C and 210 °C, between 185 °C and 205 °C, between 190 and 205 °C or between 195 and 200 °C and at a pressure of between 10 bara and 100 bara, such as between 10 bara and 90 bara, between 10 bara and 75 bara, between 10 bara and 60 bara, between 10
25 bara and 50 bara, between 10 bara and 40 bara, between 10 bara and 30 bara, between 10 bara and 20 bara, between 10 bara and 18 bara, between 11 bara and 17 bara, between 12 bara and 16 bara, between 13 bara and 15 bara or between 13.5 bara and 14.5 bara.

Syngas quench stream 170 may enter quench heat exchanger 165 at a temperature of between 700 °C and 1000 °C, such as between 750 °C and 975 °C or between
30 800 °C and 950 °C, between 825 °C and 925 °C or between 850 °C and 900 °C and at a pressure of between 5 bara and 120 bara, such as between 10 bara and 100 bara, between 10 bara and 80 bara, between 10 bara and 60 bara, between 10 bara

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

62

and 50 bara, between 10 bara and 40 bara, between 10 bara and 30 bara, between 10 bara and 20 bara, between 10 bara and 18 bara, between 11 bara and 17 bara, between 12 bara and 16 bara, between 13 bara and 15 bara or between 13.5 bara and 14.5 bara and may leave exchanger 165 at a temperature of between 180 °C and 210°C, such as between 185°C and 205 °C, between 190 and 205 °C or between 195 and 200 °C and at a pressure of between 5 bara and 120 bara, such as between 10 bara and 100 bara, between 10 bara and 80 bara, between 10 bara and 60 bara, between 10 bara and 50 bara, between 10 bara and 40 bara, between 10 bara and 30 bara, between 10 bara and 20 bara, between 10 bara and 18 bara, between 11 bara and 17 bara, between 12 bara and 16 bara, between 13 bara and 15 bara or between 13.5 bara and 14.5 bara. Preferably, the pressure drop for syngas quench stream 170 across exchanger 165 is less than 0.10 bar, such as less than 0.075 bar or less than 0.05 bar.

Water stream 108 is heated in quench heat exchanger 165 until it becomes steam at which point the steam leaves quench heat exchanger 165 through steam outlet 167 as reforming steam supply 172. Reforming steam supply 172 may be combined with gaseous hydrocarbon stream 102 after stream 102 leaves syngas heat recovery heat exchanger 110 to form gaseous/hydrocarbon steam stream 174. Reforming steam supply 172 and gaseous hydrocarbon stream 102 may be joined in any suitable manner, such as by joining the streams to form a single stream using a "Y" or "T" connector or by adding one stream into the other stream. After combining the streams, gaseous hydrocarbon-steam stream 174 may be fed to the first pre-reforming stage of reformer module 150. In some embodiments, the reforming steam supply 172 may include a back pressure regulator within its flow path prior to joining gaseous hydrocarbon stream 102 to help provide for stable boiling conditions during start-up, capacity changes and other transients, thereby avoiding surges of liquid water into the reformer module or starvation of steam flow to the reformer which could lead to coking in the reformer and/or pre-reformer. In some embodiments, gaseous hydrocarbon steam stream may also include a check valve within its flow path prior to being joined with reforming steam supply 172.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

63

After being quenched in quench heat exchanger 165, syngas quench stream 170 may leave quench exchanger 165 as quenched syngas stream 171 and pass through valve 185, which may be any suitable valve for controlling or tuning the supply of quenched syngas 171 to syngas re-mixer 188. After proceeding through valve 185, quenched syngas stream 171 may be joined with syngas stream 182 in syngas re-mixer 188. Syngas stream 182 proceeds from syngas splitter 184 through fixed resistor 187, which may be a simple orifice or any other method of controlling high temperature flows. Generally, syngas stream 182 is too hot to employ a valve. Preferably, syngas stream 182 is at a temperature of between 700 °C and 1000 °C, such as between 750 °C and 975 °C or between 800 °C and 950 °C, between 825 °C and 925 °C or between 850 °C and 900 °C and at a pressure of between 5 bara and 120 bara, such as between 10 bara and 100 bara, between 10 bara and 80 bara, between 10 bara and 60 bara, between 10 bara and 50 bara, between 10 bara and 40 bara, between 10 bara and 30 bara, between 10 bara and 20 bara, between 10 bara and 18 bara, between 11 bara and 17 bara, between 12 bara and 16 bara, between 13 bara and 15 bara or between 13.5 bara and 14.5 bara.

Syngas re-mixer 188 may be any suitable apparatus for joining two streams, such as by joining the streams to form a single stream using a "Y" or "T" connector or by adding one stream into the other stream. Because of the temperature in syngas stream 182 relative to the temperature in quenched syngas stream 171, a portion of re-mixed syngas stream 189 and a portion of syngas stream 182 may be exposed to metal dusting conditions. Accordingly, a portion of syngas stream 182 within about 5 pipe diameters of re-mixer 188 and a portion of re-mixed syngas stream 189 within about 5 pipe diameters of re-mixer 188 are preferably constructed from metal dusting resistant alloys and/or alloys having a metal dusting resistant coating and/or is configured for easy repair and/or removal and replacement.

After being re-mixed, re-mixed syngas stream 189 may proceed to an optional water-gas shift reactor 186, where additional hydrogen is raised via the water-gas shift reaction. When a water-gas shift reactor is used, the temperature of re-mixed syngas stream 189 is preferably between 250 °C and 350 °C, such as between 275

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

64

°C and 325 °C, between 280 °C and 310 °C, between 290 °C and 305 °C or between 295 °C and 300 °C.

After leaving the water-gas shift reactor 186, syngas stream 190 may proceed to syngas heat recovery heat exchanger 110 where it may provide heat for the
5 reactant feed streams, such as gaseous hydrocarbon stream 102, flue gas fuel stream 112, fuel feed stream 105, air feed stream 107, combustion air stream 114, and water stream 108 (when heat exchanger 109 is part of syngas heat recovery heat exchanger 110). Syngas stream 190 leaving the high temperature shift reactor may have a temperature between 250 °C and 450 °C, such as between 275 °C and
10 450 °C, between 300 °C and 440 °C, between 325 °C and 430 °C, between 350 °C and 420 °C, between 375 °C and 410 °C or between 380 °C and 400 °C and a pressure between 10 bara and 100 bara, between 10 bara and 80 bara, between 10 bara and 60 bara, between 10 bara and 50 bara, between 10 bara and 40 bara, between 10 bara and 30 bara, between 10 bara and 20 bara, between 10 bara and
15 18 bara, between 11 bara and 17 bara, between 12 bara and 16 bara, between 13 bara and 15 bara or between 13.5 bara and 14.5 bara.

An example of an alternative configuration for the steam reforming apparatus is shown in FIG. 5. As shown, steam reforming apparatus 500 is substantially the same as apparatus 100 described with respect to FIG. 1A and/or FIG. 1B, with the
20 exception that in steam reforming apparatus 500, flue gas fuel stream 512 bypasses the syngas heat exchanger 510 and is combined with flue gas stream 160 just prior to entering flue gas pre-heater 175 to form fuel rich flue gas stream 162. Flue gas fuel stream 512 may be combined with flue gas stream 160 in any suitable manner such as by joining the streams to form a single stream using a "Y" or "T"
25 connector or by adding one stream into the other stream. Because flue gas fuel stream 512 bypasses syngas heat exchanger 510, syngas heat recovery heat exchanger 510, is configured slightly differently, having only 4 reactant feed streams (fuel feed stream 105, air feed stream 107, combustion air stream 114 and gaseous hydrocarbon feed stream 102), optionally water feed stream 108 (when
30 heat exchanger 109 is included in heat exchanger 510) and syngas stream 190 flowing through it.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

65

An example configuration of plates that may form syngas heat recovery heat exchanger 510 is shown in FIG. 6A-C. Referring to FIG. 6A-C, in some embodiments syngas heat recovery heat exchanger 510 may comprise a PCHE that is constructed from a series of plates that may be combined into a stack and diffusion bonded to one another to provide heat exchange between the entering hot and cold streams. In general the flow paths for each of the streams may be formed in the plates by etching, milling or other suitable process and may be configured to provide for the desired heat exchange, while limiting pressure drop for one or more streams across the heat exchanger. Preferably, the streams entering and leaving exchanger 510 are maintained at temperature, pressure and composition conditions that avoid or reduce metal dusting conditions within the heat exchanger. In most instances, the streams entering and leaving heat exchanger 510 are below metal dusting temperatures. In general, syngas heat recovery heat exchanger 510 is essentially the same as syngas heat recovery heat exchanger 110 shown in FIG.'s 1 and 2A-C, with the exception that syngas heat recovery heat exchanger 510 does not heat the flue gas fuel stream 512. Accordingly, with this minor exception, the general construction of syngas heat recovery heat exchanger 510, the suitable plate and channel dimensions, thicknesses, and materials of construction for each of the plates and process conditions are substantially the same as those described with respect to FIG. 2A-C.

Referring to FIG. 6A-C, in some embodiments, syngas heat recovery heat exchanger 510 may comprise one or more bounding plates 610, one or more reactant feed plates 625 and one or more syngas plates 650. In the embodiment shown in FIG. 6A-C, the plates, when appropriately stacked and formed into a heat exchanger, will form a syngas heat recovery heat exchanger 510 that includes heat exchanger 109 (See FIG. 5). FIG. 6A shows a bounding plate 610 having a syngas flow path 611 comprising independent flow channels 612 connecting syngas inlets 613 with syngas outlets 614. Though FIG. 6A shows syngas flow path 611 as a multi-pass flow path, flow path 611 may also comprise a direct counter flow, co-flow, cross flow or single pass flow path comprising one or multiple independent channels 612. In some embodiments syngas flow path 611 may comprise more than one pass, each pass comprising a single reversal in flow direction, such as from 2 to 100 passes, 5 to 75 passes, 10 to 60 passes, 15 to 50 passes or 20 to 40

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

66

passes. Preferably, syngas flow path 611 comprises a multi-pass flow path having 5 passes or greater, 10 passes or greater, 15 passes or greater, 20 passes or greater, 25 passes or greater or 30 passes or greater where the passes are in cross flow during heat exchange, but the syngas flows in a generally cross flow or counter-flow direction relative to the flows on the reactant feed plate 260. Bounding plate 610 also includes air stream penetrations 615, combustion air stream penetration 616, fuel stream penetration 617, fuel/air mixture penetration 661, gaseous hydrocarbon stream penetrations 618, water stream penetrations 619 and syngas stream penetrations 620. Bounding plate 610 ensures that all of the reactant feed plates 625 have hot stream plates on both sides either a bounding plate 610 or a syngas plate 650 and helps serve to balance the heat loads and the heat flux throughout the stacks. Bounding plate 610 may have more than one flow channels 612.

Referring to FIG. 6B, syngas plate 650 includes syngas inlets 651, syngas outlets 652 and syngas flow path 653. Syngas flow path 653 may comprise one or multiple syngas independent flow channels 654. Though a specific number of syngas independent flow channels 654 are shown, it should be understood that syngas flow path 653 may comprise any suitable number of independent flow channels configured appropriately according to the individual needs of the system.

Though FIG. 6B shows syngas flow path 653 having a specific number of passes, in some embodiments syngas flow path 653 may comprise more than one pass, each pass comprising a single reversal in flow direction, such as from 2 to 100 passes, 5 to 75 passes, 10 to 60 passes, 15 to 50 passes or 20 to 40 passes. Preferably, syngas flow path 653 comprises a multi-pass flow path having 5 passes or greater, 10 passes or greater, 15 passes or greater, 20 passes or greater, 25 passes or greater or 30 passes or greater where the passes are in cross flow during heat exchange, but the syngas flows in a generally cross flow or counter-flow direction relative to the flows on the reactant feed plate 525. Syngas plate 650 also has air stream penetrations 655, combustion air stream penetration 656, fuel stream penetration 657, fuel/air mixture penetration 663, gaseous hydrocarbon stream

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

67

penetrations 658, water stream penetrations 659 and syngas stream penetrations 660.

Referring to Figure 6C, reactant feed plate 625 has air stream penetrations 621, combustion air stream penetration 622, fuel stream penetration 623, fuel/air mixture penetration 662, gaseous hydrocarbon stream penetrations 624, water stream penetrations 626 and syngas stream penetrations 646. Reactant feed plate 625 includes air flow path 627 with air inlets 628 and air outlets 629, combustion air flow path 630 with combustion air inlets 631, fuel flow path 632 with fuel inlets 633 and fuel/air mixture outlets 634 and gaseous hydrocarbon flow path 635 with gaseous hydrocarbon inlets 636 and gaseous hydrocarbon outlets 637. Each of flow paths 627, 630, 632 and 635 may comprise one or multiple independent flow channels 638, 639, 640 and 641 respectively. In general, each of independent flow channels 638, 639, 640 and 641 and adjacent ridges may be sized to provide for safe pressure containment and a cost effective combination of heat transfer capacity and pressure drop. Though a specific number of independent flow channels 638, 639, 640 and 641 are shown in FIG. 6, it should be understood each of flow paths 627, 630, 632 and 635 may comprise any suitable number of independent flow channels configured appropriately according to the individual needs of the system.

Though FIG. 6C shows each of flow paths 627, 630, 632 and 635 as being cross flow and/or single pass, in some embodiments one or more of flow paths 627, 630, 632 and 635 may comprise multiple passes, such as from 2 to 20 passes, from 2 to 10 passes or from 2 to 5 passes. Preferably, flow paths 627, 630, 632 and 635 are cross flow and/or single pass flow paths. In FIG. 6C, combustion air flow path 630 is configured to provide for mixing the combustion air stream 114 of FIG. 5, with fuel feed stream 105 inside exchanger 510 by directing air flowing through flow path 630 and fuel flowing in flow path 632 to the same penetration, fuel/air mixture penetration 662. When configured in this manner, there is no separate joining of these streams downstream of syngas heat recovery heat exchanger 510 as is depicted in FIG. 5.

Reactant feed plate 625 also includes a water stream flow path 642 which connects water stream inlets 643 and water stream outlets 644 as shown in the lower left

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

68

- portion of the reactant feed plate 625 in FIG. 6C. Water stream flow path 642 may comprise one or multiple independent flow channels 645. This portion of reactant feed plate 625, when formed into a heat exchanger corresponds to the water flow streams for heat exchanger 109 as indicated in FIG. 5. Flow channels
- 5 645 may be sized to provide appropriate water supply at the desired pressure and temperature to the rest of the reformer system 500. Though one independent flow channel 645 is shown in FIG. 6C, it should be understood that flow path 642 may comprise any suitable number of independent flow channels configured appropriately according to the individual needs of the system.
- 10 Though FIG. 6C shows flow path 642 configured as a multi-loop or multi-pass counter-flow flow path, it may also be cross flow, co-flow, and/or single pass. In some embodiments flow path 642 may comprise more than one pass, each pass comprising a single reversal in flow direction, such as from 2 to 100 passes, 5 to 75 passes, 10 to 60 passes, 15 to 50 passes or 20 to 40 passes. Preferably, water
- 15 stream flow path 642 comprises a multi-pass flow path having 5 passes or greater, 10 passes or greater, 15 passes or greater, 20 passes or greater, 25 passes or greater or 30 passes or greater where the passes are in cross flow during heat exchange, but the water flows in a generally cross flow or counter-flow direction relative to the flow of the syngas on syngas plate 650.
- 20 When stacked and diffusion bonded or otherwise bonded to form a heat exchanger, the various bounding plates 610, reactant feed plates 625 and syngas plates 650 are preferably aligned such that each of the various air stream penetrations 615, 621 and 655, combustion air stream penetrations 616, 622 and 656, fuel stream penetrations 617, 623 and 657, fuel/air mixture penetrations 661,
- 25 662 and 663, gaseous hydrocarbon stream penetrations 618, 624 and 658, water stream penetrations 619, 626 and 659 and syngas stream penetrations 620, 627 and 660 form flow access paths or chambers for connection of each of the various streams to the appropriate inlets and outlets for the various flow paths. The plates may be stacked in order as described with respect to FIG. 2 and may comprise the
- 30 same number of cells and configuration as described with respect to FIG. 2. In addition to aligning the various penetrations, the stacking of the plates preferably places the independent channels 638, 639, 640 and 641 making up flow paths

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

69

627, 630, 632 and 635 in close proximity to the independent channels 612 and 654 making up flow paths 611 and 653 to facilitate heat transfer between the relevant streams through the walls of the respective independent channels.

An example of another alternative configuration for the steam reforming apparatus is shown in FIG. 7. As shown, steam reforming apparatus 700 is substantially the same as apparatus 100 described with respect to FIG. 1A and/or FIG. 1B, with the exceptions that in steam reforming apparatus 700, the flue gas stream 160 is not pre-heated prior to entering heat exchanger 164. Accordingly, relative to FIG. 1A, fuel feed stream 104 is not split, there is no flue gas fuel stream 114 and flue gas pre-heater 175 has also been removed. As a result, syngas heat recovery heat exchanger 710 may be configured as discussed above with respect to FIG. 6A-C. The configuration in FIG. 7 is intended for situations where the reformer is operated at elevated temperatures relative to the system of FIG. 1A. In such situations, syngas stream 180 and flue gas stream 160 leave the reforming stages at temperatures approaching 1000 °C. At this higher temperature, the additional steam raised with the assistance of combustion chamber 175 of FIG.'s 1A or 5 is not required, as reforming at a higher temperature provides higher methane conversion, for a given steam-to-carbon ratio and the additional heat recovered from the syngas stream 180 and the flue gas stream 160 is sufficient to raise the necessary steam for reforming at the elevated temperature.

Referring to FIG.'s 1A, 5 and 7, each of reforming apparatuses 100, 500 and 700 include a reformer module 150. Reformer module 150 reforms gaseous hydrocarbon-steam stream 174 to form syngas stream 180 and flue gas stream 160. During the reforming process, reforming fuel stream 124 is combusted in the presence of reforming air stream 126 to provide additional heat to the reforming process. An example of an embodiment of a reformer module 150 is shown in FIG. 8. As shown in FIG. 8, in some embodiments reformer module 150 may comprise a pre-reformer 800 and a reformer 820. Pre-reformer 800 may comprise multiple stages 801, 802 and 803 of heat exchange between the gaseous hydrocarbon-steam stream 174 and the flue gas stream 160 in heat exchangers 804, 805 and 806 followed by partial catalytic reforming of the gaseous hydrocarbon-steam stream 174 in catalytic reforming chambers or beds 807, 808

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

70

and 809. Though the embodiment in FIG. 8 shows three pre-reforming stages 801-803, the number of pre-reforming stages may be varied from 1 to 10 depending on the requirements of the system. Preferably, metal dusting and coking conditions are avoided throughout the pre-reforming stages. In operation, pre-reformer 800 includes multiple iterations or stages of heating gaseous hydrocarbon-steam stream 174 by recovering heat from flue gas stream 160 followed by partial catalytic reforming of the heated gaseous hydrocarbon-steam stream.

In some embodiments, pre-reformer 800 comprise a PCR that is constructed from a series of plates as shown in FIG. 9A-E that have been stacked and diffusion bonded or otherwise bonded to form a PCR. Such a PCR may be configured similar to a PCHE, with catalyst chambers or beds provided intermittently within the flow path of the gaseous hydrocarbon-steam stream 174 such that the stream may be alternately heated by flue gas stream 160 and then partially reformed catalytically. The PCR may be constructed from a series of plates that may be combined into a stack and diffusion bonded to one another to provide heat exchange between the hot and cold streams by placing the channels that make up the flow paths in close proximity to one another and to provide catalytic reforming of the gaseous hydrocarbon-steam stream 174. The stacking may include stacking of end plates, bounding plates and specific configurations of gaseous hydrocarbon-steam and flue gas plates according to the desired heat transfer. In general the flow paths for each of the streams may be formed as channels in the plates by etching, milling or other suitable process and may be configured to provide for the desired heat exchange, while limiting pressure drop for one or more streams across the PCR. The channels on each plate may be configured for single or multiple pass heat transfer between the streams, and may be configured to operate in co-flow, cross-flow or counter-flow. In some embodiments, the plates for one of the streams may be configured for multiple passes, while the plates for the other stream are configured for single passes. Preferably, the streams entering and leaving the PCR are maintained at temperature, pressure and composition conditions that avoid or reduce metal dusting conditions within the PCR. The embodiment shown in FIG. 9A-E comprises three stages of pre-reforming.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

71

Referring to FIG. 9A-E, in some embodiments, the PCR may comprise one or more bounding plates 910, one or more flue gas plates 920, one or more gaseous hydrocarbon-steam plates 950, one or more top end plates 970 and one or more bottom end plates 980. For those plates and streams that do not have penetrations through which the flow paths and flow channels are accessed, headers may be attached, such as welded, over the individual channel ends at the end of the stacked plates to facilitate delivery and/or collection of the stream flowing through the relevant channels. In some embodiments, such a header may comprise a portion of pipe or tubing that has been opened on one side to provide for flow of the individual channels directly into the pipe or tubing. FIG. 9A-E each include insulating cutouts A and FIG. 9C also includes insulating penetrations B. Insulating cutouts A span the entire height of the stack of the PCR when the plates are stacked and formed into a PCR and serve to control heat flow and prevent the undesirable flow of heat from the hot portions of streams on a plates to cool portions of the same streams on the same plate via conduction along the plates by providing a region of reduced heat transfer between the streams. Insulating penetrations 9B serve the same purpose but are only present on the gaseous hydrocarbon steam plates 950 and do not span the height of the entire stack.

FIG. 9A shows a bounding plate 910 having a flue gas flow path 911 comprising multiple independent flow channels 912 connecting flue gas inlets 913 with flue gas outlets 914. Bounding plate 910 also includes reforming chamber or bed penetrations 915, 916 and 917 and gaseous hydrocarbon stream penetration 918. Bounding plate 910 helps serve to balance the heat loads and heat flux throughout the stack when formed into a heat exchanger.

Referring to FIG. 9B, flue gas plate 920 includes reforming chamber or bed penetrations 921, 922 and 923 and gaseous hydrocarbon stream penetration 924. Flue gas plate 920 also includes flue gas flow path 927 with flue gas inlets 926 and flue gas outlets 925. Flow path 927 may comprise one or multiple independent flow channels 928. Though a specific number of independent flow channels 928, are shown in FIG. 9B, it should be understood that flow path 927 may comprise any suitable number of independent flow channels configured appropriately according to the individual needs of the system. Furthermore, though FIG. 9B

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

72

shows flow path 927 as being cross flow or single pass, in some embodiments flow path 927 may comprise multiple passes, such as from 2 to 20 passes, from 2 to 10 passes or from 2 to 5 passes. Preferably, flow path 925 is a cross flow or single pass flow path.

5 Referring to FIG. 9C, gaseous hydrocarbon-steam plate 950 includes reforming chamber or bed penetrations 951, 952 and 953 and gaseous hydrocarbon stream penetration 954. Gaseous hydrocarbon-steam plate 950 includes gaseous hydrocarbon-steam flow path 955 with gaseous hydrocarbon-steam inlets 956 and reformer stream outlets 957. Flow path 955 may comprise one or multiple
10 independent flow channels 958. Though a specific number of independent flow channels 958, are shown in FIG. 9C, it should be understood that flow path 955 may comprise any suitable number of independent flow channels configured appropriately according to the individual needs of the system. Furthermore, though FIG. 9C shows flow path 955 as being a combination of multiple cross flow
15 passes and single pass cross flow, in some embodiments flow path 955 may comprise multiple flow passes, such as from 2 to 20 passes, from 2 to 10 passes or from 2 to 5 passes and in other embodiments, flow path 955 may comprise single pass cross flow, co-flow or counter flow. Preferably, flow path 955 is a combination of multiple cross flow passes and single pass cross flow during heat
20 exchange, while flowing in a generally counter-flow or cross flow direction relative to flue gas stream 160. In some embodiments, flow path 955 comprises multiple cross flow passes between inlet 956 and the first reforming chamber or bed penetration 951, while flowing in a generally counter-flow direction and single pass cross flow between the first and the second combustion chambers and the
25 second and the third combustions chambers, while still flowing in a generally counter-flow direction.

In some embodiments, FIG 9C also includes gaseous hydrocarbon-steam channels 960 and reformer stream channels 961. Gaseous hydrocarbon-steam channel 960 may serve to feed the gaseous hydrocarbon-steam stream 174 into the pre-
30 reformer 800 and gaseous hydrocarbon stream penetrations 954 and may be supplied via a header that may be welded or connected over the ends of the individual channels across the stack of plates making up the PCR. Gaseous

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

73

hydrocarbon-steam penetrations 954, along with the gaseous hydrocarbon-steam stream penetrations on the other plates may form a chamber that may be an empty chamber or that may optionally contain catalyst to promote additional reforming of the gaseous hydrocarbon-steam stream in the pre-reformer 800. In some

5 embodiments, such as embodiments where channels 960 are not included, the chamber formed from the gaseous hydrocarbon-steam stream penetrations may serve as the inlet for the gaseous hydrocarbon-steam stream 174 into the pre-reformer 800 by feeding the stream through a port attached to an endplate that provides access to the chamber. Similarly, reformer stream channels 961 may

10 serve to collect the reformer stream 811 flowing in the individual plates of pre-reformer 800 as stream 174 completes its pre-reforming in the chamber formed by reforming chamber or bed penetrations 917, 923 and 953 and the endplates for feeding to the reformer 820. Channels 961 may feed the stream into a header that may be welded or otherwise connected to the pre-reformer over the ends of the

15 individual channels across the stack of plates making up the PCR. Channels 960 and 961 may be configured and sized the same or differently than channels 958 and there may be the same or a different number of channels 960 and 961 compared to channels 958. Generally channels 960 and 961 may independently have the sizes described in Table 1.

20 Referring to FIG. 9D, top end plate 970 may be a blank plate or a plate with no flow path circuitry and may be insulated to enhance heat transfer and limit heat loss. In some embodiments, top end plate 970 may include inlets and outlets or ports for entry and exit of the various streams. In some embodiments, multiple top endplates may be used at each end. In some embodiments, a single top

25 endplate 970 is used. In other embodiments, multiple top endplates may be used to provide sufficient thickness for the headers or ports. Similarly, referring to FIG. 9E, bottom end plate 980 may be a blank plate or plates with no flow path circuitry and may be insulated to enhance heat transfer and limit heat loss. In some embodiments, bottom end plate 980 may include inlets and outlets or ports

30 for entry and exit of the various streams, such as penetration 984 as well as access to the catalyst chambers via access ports 981, 982 and 983 formed when the individual plates are stacked. In some embodiments, bottom endplate 980 may not include penetration 984. In some embodiments, multiple bottom endplates

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

74

may be used. In some embodiments, a single bottom endplate 980 is used. In other embodiments, multiple endplates may be used to provide sufficient thickness for the headers or ports. In some embodiments, the end plates may provide a wall against the bounding plate adjacent to the top end plate, serve as lids to the penetrations and support connection of the relevant streams to PCR 900, such as via ports or headers. Accordingly, the endplates should be thick enough to accommodate the pressures in each of the penetrations and to support the ports or headers.

When stacked and diffusion bonded or otherwise bonded to form a PCR, the various bounding plates 910, flue gas plates 920 and gaseous hydrocarbon-steam plates 950 are preferably aligned such that each of the various reforming chamber or bed penetrations 915, 921 and 951, and 916, 922 and 952, and 917, 923 and 953 are aligned to form reforming chambers or reforming beds, such as reforming chambers or beds 807, 808 and 809. The reforming chambers or beds may be loaded with structured or unstructured catalyst and the reforming reaction may be catalyzed using any suitable catalyst. In addition, the various plates are preferably aligned such that gaseous hydrocarbon stream penetrations 918, 924, 954 and 984 form a flow access path or chamber for the gaseous hydrocarbon-steam stream.

In addition to aligning the reforming chamber or bed penetrations, the stacking of the plates preferably places flow paths 911, 925 and 955 in close proximity to one another to facilitate heat transfer between the relevant streams through the walls of independent channels 912, 928 and 958. In some embodiments, this heat transfer is represented in FIG. 8 as heat exchangers 804, 805 and 806.

In some embodiments, the plates may be stacked and diffusion bonded or otherwise bonded in any suitable order to form a PCR. In some embodiments, the plates may be stacked in order as follows: at least one top end plate 970, a bounding plate 910, multiple pre-reforming cells, each pre-reforming cell comprising a flue gas plate 920 and a gaseous hydrocarbon plate 950, followed by one more flue gas plate 920, another bounding plate 910 and a bottom endplate 980. Accordingly, the order of printed circuit reactor plates in a given stack may have the following pattern for the active plates (bounding plate 910 = B, flue gas plate 920 = F, gaseous hydrocarbon plate 950 = G): B F G F G F G . . . F G F G F

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

75

B. A perspective view of a flue gas plate 920 and a gaseous hydrocarbon plate 950, i.e. a pre-reforming cell, is shown in FIG. 10. The end plates may be blank plates with no flow path circuitry and may be insulated to enhance heat transfer and limit heat loss. The end plates may serve as lids to the chambers and flow access paths formed by alignment of the penetrations and support connection of the relevant streams to the PCR, such as via ports or headers in fluid connection with the chambers and flow paths. Accordingly, the endplates should be thick enough to accommodate the pressures in each of the penetrations and to support the ports or headers. In some embodiments, a single endplate is used for each end of the PCR, where the endplate is thicker than the other plates. In other embodiments, multiple endplates may be used at each end to provide sufficient thickness to support or provide for the headers or ports.

In one specific embodiment for reforming 2 SCMH of natural gas using PSA off-gas as fuel, the PCR comprises 3 top end plates, followed by a bounding plate 910 followed by 11 reforming cells followed by a flue gas plate 920, followed by a bounding plate 910 and 3 bottom end plates. This configuration results in a stacked pre-reformer 800 that is 49.6 mm tall when using plates having a thickness of 1.60 mm. Preferably the PCR making up pre-reformer 800 is constructed from materials suitable to withstand the pressures and temperatures to which pre-reformer 800 is exposed. In some embodiments, the PCR and therefore pre-reformer 800 may be constructed from Alloy 800H or Alloy 617.

The individual plates making up the PCR may independently have the thicknesses described in Table 1. In some embodiments, the plates may each be 1.6 mm thick. In addition each of the independent flow channels 912, 928 and 958 may independently comprise a generally semicircular cross-section and may independently have the dimensions described in Table 1. In some embodiments, each of independent flow channels 912, 928 and 958 may have a semicircular cross-section and may have a width of about 1.99 mm, a depth of about 1.1 mm and about 0.5 mm ridges.

In some embodiments, the PCR may operate as follows: the gaseous hydrocarbon-steam stream 174 may enter the first stage of reforming 801 through gaseous hydrocarbon-steam inlet 956 and the flow access path or chamber formed from

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

76

alignment of gaseous hydrocarbon-steam penetrations 918, 924, 954 and 984 and end plates 970 and 980 and into gaseous hydrocarbon-steam flow path 955 on gaseous hydrocarbon-steam plates 950. The gaseous hydrocarbon-steam flows through gaseous hydrocarbon-steam inlet 956 into independent flow channels 958
5 on the gaseous hydrocarbon-steam plates 950 where the stream is heated by flue gas that has entered the PCR on flue gas plates 920 and bounding plates 910 and is flowing in independent flow channels 928 and 912 of flow paths 925 and 911 respectively. In the embodiment in FIG. 9A-E, during this first stage of heat
10 exchange, independent flow channels 958 form a flow path 955 that has multiple passes and is in cross flow during heat exchange relative to the flue gas flowing in single pass flow paths 927 and 911.

After the first stage of heating, the gaseous hydrocarbon-steam flowing in channels 958 is directed to reforming chamber or bed 807 formed from alignment of reforming penetrations 915, 921 and 951 and the endplates and is partially
15 catalytically reformed. This partially reformed stream then enters the second stage of pre-reforming 802 where it is heated by the flue gas stream 160. In this second heating stage, independent flow channels 958 form a flow path 955 that is a single pass flow path flowing in cross flow relative to the flue gas flowing in single pass flow paths 927 and 911.

20 After the second stage of heating, the partially reformed stream flowing in channels 958 is directed into reforming chamber or bed 808 formed from alignment of reforming penetrations 916, 922 and 952 and the endplates and is partially catalytically reformed. The resulting partially reformed stream then enters the third stage of pre-reforming 803 where it is heated by the flue gas
25 stream 160. In this third heating stage, independent flow channels 958 form a flow path 955 that is a single pass flow path flowing in cross flow relative to the flue gas flowing in single pass flow paths 925 and 911.

After the third stage of heating, the partially reformed stream flowing in channels 958 is directed into reforming chamber or bed 809 formed from alignment of reforming penetrations 917, 923 and 953 and the endplates and is partially
30 catalytically reformed. The stream leaving reforming chamber or bed 809 leaves the pre-reformer 800 as reformer stream 811 and proceeds to the first stage of

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

77

reforming in reformer 820. The flue gas stream 160 leaves the pre-reformer 800 and is optionally re-heated in a combustion chamber 175 before it provides additional heat to water stream 108 in heat exchanger 164 prior to leaving the reformer system 100.

- 5 In some embodiments, gaseous hydrocarbon-steam stream 174 enters pre-reformer 800 at a temperature just below to above the saturated steam temperature such as between 200 °C and 270 °C, between 210 °C and 260 °C, between 215 °C and 250 °C, between 220 °C and 240 °C or between 225 °C and 240 °C and at a pressure of between 10 bara and 100 bara, such as between 10
- 10 bara and 90 bara, between 10 bara and 75 bara, between 10 bara and 60 bara, between 10 bara and 50 bara, between 10 bara and 40 bara, between 10 bara and 30 bara, between 10 bara and 20 bara, between 10 bara and 18 bara, between 11 bara and 17 bara, between 12 bara and 16 bara, between 13 bara and 15 bara or between 13.5 bara and 14.5 bara and may leave pre-reformer 800 as reformer
- 15 stream 811 at a temperature of between 500 °C and 700°C, such as between 510°C and 675 °C, between 520 °C and 650 °C, between 530 °C and 625 °C, between 550 °C and 600 °C or between 560 °C and 590 °C and at a pressure of between 10 bara and 100 bara, such as between 10 bara and 90 bara, between 10 bara and 75 bara, between 10 bara and 60 bara, between 10 bara and 50 bara, between 10 bara and
- 20 40 bara, between 10 bara and 30 bara, between 10 bara and 20 bara, between 10 bara and 18 bara, between 11 bara and 17 bara, between 12 bara and 16 bara, between 13 bara and 15 bara or between 13.5 bara and 14.5 bara.

- Flue gas stream 160 may enter pre-reformer 800 at a temperature of between 700 °C and 1050 °C, such as between 750 °C and 1000 °C, between 800 °C and 950 °C,
- 25 between 825 °C and 925 °C, between 850 °C and 900 °C and at a pressure of less than 1 barg, such as less than 0.75 barg, less than 0.50 barg, less than 0.40 barg, less than 0.30 barg, less than 0.20 barg, less than 0.15 barg, less than 0.10 barg, less than 0.075 barg, or less than 0.05 barg and may leave pre-reformer 800 at a temperature of between 500 °C and 650°C, such as between 510°C and 625 °C ,
- 30 between 520 °C and 600 °C or between 530 °C and 575 °C and at a pressure of less than 1 barg, such as less than 0.75 barg, less than 0.50 barg, less than 0.40 barg,

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

78

less than 0.30 barg, less than 0.20 barg, less than 0.15 barg, less than 0.10 barg, less than 0.075 barg, or less than 0.05 barg.

Referring to FIG. 8, after leaving pre-reformer 800, reformer stream 811 enters reformer 820. As shown in FIG. 8, reformer 820 comprises multiple reforming stages, such as 821, 822, 823, 824 and 825 and stages represented by the break 880 which is intended to represent any suitable number of stages configured essentially the same as stages 821-825 as described below, each stage including heat exchange from reformer air stream 126 into reformer stream 811 in heat exchangers 831, 832, 833, 834 and 835 followed by catalytic reforming of reformer stream 811 in reformers 841, 842, 843, 844 and 845 and reheating of reformer air stream 126 by catalytic combustion of a portion of reformer fuel stream 124 in combustion chambers 851, 852, 853 and 855. Reformer fuel stream 124 may be supplied in parallel to the individual stages via a fuel distribution network comprising reforming fuel stream 124 and reforming stage fuel streams 861, 862, 863 and 865. Though FIG. 8 shows five complete stages 821, 822, 823, 824 and 825, it should be understood that any suitable number of reforming stages may be used, such as from 1-40 reforming stages, such as from 2 to 35 stages, from 3 to 30 stages, from 5 to 25 stages, from 8 to 20 stages or from 10 to 15 reforming stages as represented by the break at 880. It should also be noted that the latter stages of reforming may not require reheating of the reformer air stream 126 to provide adequate heat for the catalytic reforming and thus one or more of the latter stages may not include the step of reheating of the reformer air stream 126, may not include combustion chambers or may not have catalyst in their combustion chambers and/or may not include a reforming stage fuel stream. In some embodiments, the last stage of reforming does not include reheating of the reformer air stream 126. For example, though reforming stage 824 shows a combustion chamber 875, it does not include a fuel supply and thus combustion chamber 875 may not include catalyst and additional combustion may not occur therein. Alternatively, combustion chamber 875 may include catalyst and may combust any combustible components remaining in reformer air stream 126. Preferably, metal dusting and coking conditions are avoided throughout the reforming stages.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

79

In some embodiments, reformer 820 comprises a PCR. The PCR may be configured similar to a printed circuit heat exchanger ("PCHE"), with reforming catalyst chambers or beds provided intermittently within the flow path of the reformer stream 811 and combustion catalyst chambers provided intermittently within the flow paths for the reformer air stream 126 and the reformer fuel stream 124 such that the reformer stream 811 may be alternately heated by the reformer air stream 126 and then partially reformed catalytically while the reformer air stream 126 alternately heats the reformer stream 811 and is re-heated by combustion of a portion of the reformer fuel stream 124. The PCR may be constructed from a series of plates that may be combined into a stack and diffusion bonded to one another to provide heat exchange between the hot and cold streams by placing the channels that make up the flow paths in close proximity to one another and to provide catalytic reforming of the reformer stream 811 and catalytic combustion of a portion of the reforming fuel stream 124 in the presence of reforming air stream 126. The stacking may include stacking of end plates, bounding plates and specific configurations of reformer stream plates, reforming air plates and reforming fuel plates.

In general the flow paths for each of the streams may be formed as channels in the plates by etching, milling or other suitable process and may be configured to provide for the desired heat exchange, while controlling pressure drops for one or more of the streams across the PCR. The channels on the reforming stream plates and the reforming air stream plates may be configured for single or multiple pass heat transfer between the streams, and may be configured to operate in co-flow, cross-flow or counter-flow. In some embodiments, the plates for one of the reforming streams or reforming air streams may be configured for multiple passes, while the plates for the other stream are configured for single passes. Preferably, the streams entering and leaving the PCR are maintained at temperature, pressure and composition conditions that avoid or reduce metal dusting conditions and coking conditions within the PCR.

An example of the plates that make up an embodiment of such a PCR may be found in FIG.'s 11A-F. The embodiments shown in FIG.'s 11A-F comprise 14 stages of reforming, but it should be understood that any suitable number of

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

80

stages may be used with appropriate modification to the various plates shown. Referring to FIG.'s 11A-F, the PCR may comprise one or more bounding plates 1101, one or more reformer plates 1121, one or more reformer air plates 1141, one or more reformer fuel plates 1161, one or more top endplates 1180 and one
5 or more bottom endplates 1190.

Referring to FIG. 11A, bounding plate 1101 includes reformer stream inlet chamber penetration 1102 and reformer stream outlet chamber penetration 1103, which may also be the last reforming chamber or bed penetration, and a flow path 1104 comprising multiple independent flow channels 1105. In general, bounding
10 plate 1101 will have fewer independent flow channels 1105 than the number of independent flow channels on reformer plate 1121. In some embodiments, bounding plate 1101 has half the number of independent flow channels as reformer plate 1121. As shown in the expanded view of bounding plate 1101 in FIG. 11AA, an example of a single stage of reforming 1110 of the 14 stages
15 included on bounding plate 1101 includes a reforming chamber or bed penetration 1112, a combustion chamber penetration 1114 and a fuel supply penetration 1113. Bounding plate 1101 helps serve to balance the heat loads and heat flux throughout the stack when formed into a heat exchanger.

Though FIG. 11AA shows reformer chamber penetration 1112 on the right hand
20 sided of bounding plate 1101, it should be understood that the reformer chamber penetrations for the stages of reforming alternate sides along the bounding plate 1101 with fuel supply penetrations 1113 from the first or inlet penetrations 1102 to the last or outlet penetrations 1103 and may be started on either side of bounding plate 1101. Accordingly, the stages immediately before and after stage
25 1110 would have the reforming chamber or bed penetrations 1112 on the left hand side of bounding plate 1101 and the fuel supply penetrations 1113 on the right hand side of bounding plate 1101. In some embodiments, the stages may be configured differently as suitable for the intended use and the embodiments of the process and apparatus described herein should not be understood to be limited to
30 alternating of the various penetrations. For example, where the heat exchange includes one or more passes; the configuration may change to accommodate these passes.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

81

In operation a portion of the reformer stream 811 flows through independent channels 1105 where it recovers heat from the heated reformer air stream 126 flowing in independent channels 1145 shown in FIG. 11C and FIG. 11 CC and then proceeds to reformer chamber penetration 1112. Reformer chamber penetrations 1112 (including penetrations 1102 and 1103) combine with the corresponding reformer chamber penetrations 1132 (including penetrations 1122 and 1123), 1152, 1172 and 1192 on the plates in FIG.'s 11B-D and F respectively, to form reformer chambers, such as reformer chambers 841, 842, 843, 844 and 845 shown in FIG. 8, where reformer stream 811 is partially catalytically reformed.

10 In some embodiments, the chamber formed by inlet penetrations 1102 along with the corresponding penetrations on the other plates may be aligned to form a blank or empty chamber that does not include catalyst and does not reform reformer stream 811. After being partially reformed reformer stream 811 leaves the reformer chamber and recovers heat in the next stage of reforming, until

15 leaving the last stage of reforming via reformer stream outlet penetrations 1103, at which point the reformed stream is combined with the reformed stream leaving the last stage of reforming on reformer plate 1121 to form syngas stream 180.

FIG. 11B shows reformer plate 1121 having reformer stream inlet penetration 1122, and reformer stream outlet chamber penetration 1123, which may also be

20 the last reforming chamber or bed penetration, and a flow path 1124 that comprises multiple independent channels 1125. As shown in the expanded view of reformer plate 1121 in FIG. 11BB, an example of a single stage of reforming 1130 of the 14 stages included on reformer plate 1121 includes a reforming chamber or bed penetration 1132, a combustion chamber penetration 1134 and a

25 fuel supply penetration 1133. Though FIG. 11BB shows reformer chamber penetration 1132 on the right hand sided of reformer plate 1121, it should be understood that the reformer chamber penetrations for the stages of reforming alternate sides along the reformer plate 1121 with fuel supply penetrations 1133 from the inlet penetrations 1122 to the outlet penetrations 1123 and may be

30 started on either side of reformer plate 1121. Accordingly, the stages immediately before and after stage 1130 would have the reforming chamber or bed penetrations 1132 on the left hand side of reformer plate 1121 and the fuel supply penetrations 1133 on the right hand side of reformer plate 1121. In some

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

82

embodiments, the stages may be configured differently as suitable for the intended use and the embodiments of the process and apparatus described herein should not be understood to be limited to alternating of the various penetrations. For example, where the heat exchange includes one or more passes, the configuration
5 may change to accommodate these passes.

In operation a portion of the reformer stream 811 flows through independent channels 1125 where it recovers heat from the heated reformer air stream 126 flowing in independent channels 1145 shown in FIG. 11C and FIG. 11CC and then proceeds to reformer chamber penetration 1132. Reformer chamber penetrations
10 1132 (including penetrations 1122 and 1123) combine with the corresponding reformer chamber penetrations 1112 (including penetrations 1102 and 1103), 1152, 1172 and 1192 on the plates in FIG.'s 11A, C-D and F to form reformer chambers, such as reformer chambers 841, 842, 843, 844 and 845 shown in FIG. 8, where reformer stream 811 is partially catalytically reformed. In some
15 embodiments, the chamber formed by inlet penetrations 1122 along with the corresponding penetrations on the other plates may be aligned to form a blank or empty chamber that does not include catalyst and does not reform reformer stream 811. After being partially reformed, the reformer stream 811 leaves the reformer chamber and recovers heat in the next stage of reforming, until leaving
20 the last stage of reforming and into reformer stream outlet penetrations 1123, at which point the reformed stream is combined with the reformed stream leaving the last stage of reforming on reformer plate 1101 to form syngas stream 180.

In some embodiments, FIG 11A-B also include reformer stream inlet channels 1106 and 1126 and reformer stream outlet channels 1107 and 1127. Reformer
25 stream inlet channels 1106 and 1126 may serve to feed the reformer stream 811 into the reformer 820 and inlet penetrations 1102 and 1122 and may be supplied via a header that may be welded or connected over the ends of the individual channels across the stack of plates making up the PCR. Inlet penetrations 1102 and 1122, along with the corresponding penetrations on the other plates may
30 form a chamber that may be an empty chamber or that may optionally contain catalyst to promote additional reforming of the reformer stream in reformer 820. In some embodiments, such as embodiments where channels 1106 and 1126 are

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

83

not included, the chamber formed from the inlet penetrations may serve as the inlet for the reformer stream 811 into the pre-reformer 800 by feeding the stream through a port attached to an endplate that provides access to the chamber.

Similarly, reformer stream outlet channels 1107 and 1127 may serve to collect the syngas stream 180 flowing in the individual plates of reformer 820 as stream 811 completes its reforming in the chamber formed by reforming chamber or bed penetrations 1103 and 1123 and the corresponding penetrations on the other plates and the endplates. Channels 1107 and 1127 may feed stream 180 into a header that may be welded or otherwise connected to the pre-reformer over the ends of the individual channels across the stack of plates making up the PCR. Channels 1106, 1107, 1126 and 1127 may be configured and sized the same or differently than channels 1105 and 1125 and there may be the same or a different number of channels 1106, 1107, 1126 and 1127 compared to channels 1105 and 1125. Generally channels 1106, 1107, 1126 and 1127 may independently have the sizes described in Table 1.

FIG. 11C shows a reformer air plate 1141, having reformer air inlets 1142 and reformer air outlets 1143 and a flow path 1144 that comprises multiple independent channels 1145. As shown in the expanded view of reformer air plate 1141, FIG. 11CC, an example of a single stage of reforming 1150 of the 14 stages included on reformer air plate 1141 includes a reformer chamber or bed penetration 1152, a combustion chamber penetration 1154 and a fuel supply penetration 1153. Though FIG. 11CC shows reformer chamber penetration 1152 on the right hand sided of reformer air plate 1141, it should be understood that the reformer chamber penetrations for the stages of reforming alternate sides along the reformer air plate 1141 with fuel supply penetrations 1153 from the inlets 1142 to the outlets 1143 and may be started on either side of reformer air plate 1141. Accordingly, the stages immediately before and after stage 1150 would have the reforming chamber or bed penetrations 1152 on the left hand side of reformer air plate 1141 and the fuel supply penetrations 1153 on the right hand side of reformer air plate 1141. In some embodiments, the stages may be configured differently as suitable for the intended use and the embodiments of the process and apparatus described herein should not be understood to be limited to alternating of the various penetrations. For example, where the heat exchange

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

84

includes one or more passes, the configuration may change to accommodate these passes.

In operation, reformer air stream 126 flows through independent channels 1145 which may provide heat to a portion of reformer stream 811 flowing in
5 independent channels 1105 on bounding plate 1101 shown in FIG. 11A and a portion of reformer stream 811 flowing in independent channels 1125 shown in FIG. 11B through the walls of the independent channels on each plate. Reformer air stream 126 then proceeds to combustion chamber penetration 1154.

Combustion chamber penetrations 1154, combine with the corresponding
10 combustion chamber penetrations, 1114, 1134, 1174 and 1194 on the plates in FIG.'s 11A-B, D and F to form combustion chambers, such as combustion chambers 851, 852, 853, and 855 shown in FIG. 8, where reformer air stream 126 is reheated by catalytic combustion of fuel from independent channels 1165 on reformer fuel plates 1161. After being reheated, reformer air stream 126 leaves
15 the combustion chamber and heats reformer stream 811 in the next stage of reforming, until leaving the last stage of reforming and into the reforming air penetrations where, with reference to FIG. 8, it leaves reformer module 150 as flue gas stream 160.

FIG. 11D shows a reformer fuel plate 1161, having reformer fuel inlets 1162,
20 reformer fuel outlets 1163 and flow paths 1164 that comprise one or more independent channels 1165. Unlike the serial flow of the streams flowing in the plates shown in FIG. 11A-C, a portion of reformer fuel stream 124 is supplied individually and independently to each of the stages within the reformer in parallel. Accordingly, each stage of reforming to which fuel is supplied on the
25 reformer fuel plates 1161 has its own reformer fuel inlets 1162, reformer fuel outlets 1163 and flow path 1164. In addition, the amount of reformer fuel stream 124 supplied to each stage may be the same or different from the amount of reformer fuel stream 124 supplied to the other stages. As a result, the reformer fuel inlets 1162, reformer fuel outlets 1163 and flow paths 1164 of each stage may
30 be configured the same or differently relative to the other stages. In some embodiments, the amount of reformer fuel stream 124 supplied to each stage after the first stage may be reduced relative to the preceding stage. Furthermore, one

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

85

or more of the later stages may not receive any portion of reformer fuel stream 124, as the need to reheat the reformer air stream 126 may be reduced or absent in some of the later stages of reforming. An embodiment of a system in which the amount of reformer fuel stream 124 supplied to each successive reforming stage is reduced is discussed below with respect to FIG. 15.

As shown in FIG. 11D, flow paths 1164 may be configured to passively control the amount of reformer fuel stream 124 supplied to the reforming stages by controlling the size, number and geometry of the independent channels 1165 and the pressure drops throughout the reforming system 100. Multiple reforming fuel outlets 1163 may be used for each stage to more evenly supply the portion of reformer fuel stream 124 to the combustion penetration 1174 of that stage. In addition, for some stages, the portion of reformer fuel stream 124 supplied to the stage may be provided from one or more than one fuel supply penetrations 1173. Accordingly, it should be understood that when referring to a single stage of reforming, a portion of the fuel supplied to that stage may come from a fuel supply penetration 1173 physically associated with a different stage and that the fuel supply penetrations 1173 may be configured to supply fuel to more than one stage. Fuel supply penetrations 1173, combine with the corresponding fuel supply penetrations 1113, 1133, 1153 and 1183 on the plates in FIG.'s 11A-C and E to form fuel supply flow access paths or chambers.

As shown in the expanded view of reformer fuel plate 1161 in FIG 11DD, an example of a single stage of reforming 1170 of the 14 stages included on reformer fuel plate 1161 includes a fuel supply penetration 1173, a combustion chamber penetration 1174 and a reforming chamber or bed penetration 1172. Though the expanded view of reformer fuel plate 1161 shows fuel supply penetration 1173 on the right hand sided of reformer fuel plate 1161, it should be understood that the fuel supply penetrations alternate sides along the reformer fuel plate 1161 with reforming chamber or bed penetrations 1172. Accordingly, the stages immediately before and after stage 1170 would have the fuel supply penetrations 1173 on the left hand side of reformer fuel plate 1161 and the reforming chamber or bed penetrations 1172 on the right hand side of reformer fuel plate 1161. In some embodiments, the stages may be configured differently as suitable for the intended

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

86

use and the embodiments of the process and apparatus described herein should not be understood to be limited to alternating of the various penetrations.

In operation a portion of reformer fuel stream 124 flows from the fuel supply flow access paths or chambers through the fuel inlets 1162 along flow paths 1164
5 comprising independent channels 1165, through fuel outlets 1163 and into the combustion chambers 1174 where the portion of fuel from reformer fuel stream 124 is catalytically combusted in the presence of reformer air stream 126, thereby re-heating reformer air stream 126. The byproducts from the combustion of the portion of fuel from reformer fuel stream 124 leave the combustion chamber with
10 reformer air stream 126.

In some embodiments, FIG 11A-D each include reformer air stream inlet channels 1108, 1128, 1142 and 1168 and reformer air stream outlet channels 1109, 1129, 1143 and 1169. Reformer stream inlet channels 1108, 1128, 1142 and 1168 may serve to feed the reformer air stream 126 into the reformer 820 and reformer air
15 inlet penetrations 1115, 1135, 1155 and 1175 and may be supplied via a header that may be welded or connected over the ends of the individual channels across the stack of plates making up the PCR. Inlet penetrations 1115, 1135, 1155 and 1175 may form a chamber that may be an empty chamber that gathers the reformer air stream for feeding into flow path 1144 comprising channels 1145.

20 Similarly, reformer stream outlet channels 1109, 1129, 1143 and 1169 may serve to feed the flue gas stream 160 flowing in the individual plates of reformer 820 after the final stage of heat exchange and optional combustion to the piping or tubing feeding the flue gas stream to the pre-reformer 800. Channels 1109, 1129, 1143 and 1169 may feed stream 160 into a header that may be welded or
25 otherwise connected to the pre-reformer over the ends of the individual channels across the stack of plates making up the PCR. Reformer air stream inlet channels 1108, 1128, 1142 and 1168 and reformer air stream outlet channels 1109, 1129, 1143 and 1169 may be configured and sized the same or differently than channels 1145 and there may be the same or a different number of reformer air stream inlet
30 channels 1108, 1128, 1142 and 1168 and reformer air stream outlet channels 1109, 1129, 1143 and 1169 compared to channels 1145. Generally reformer air stream inlet channels 1108, 1128, 1142 and 1168 and reformer air stream outlet

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

87

channels 1109, 1129, 1143 and 1169 may independently have the sizes described in Table 1. By configuring the feed of the reformer air stream 126 in this manner, the pressure drop of the stream across the reformer may be minimized.

FIG. 11E shows an example of a top endplate 1180 having fuel supply penetrations 1183. Top end plate 1180 may be a blank plate or plates with no flow path circuitry and may be insulated to enhance heat transfer and limit heat loss. In some embodiments, a single top endplate 1180 is used. In other embodiments, multiple top endplates 1180 may be used to provide sufficient thickness for the headers or ports that supply the fuel. In some embodiments, a header may be provided that is connected, such as welded, across the length and width of the top plate and that provides for supply of the fuel to each of the fuel supply penetrations. In some embodiments, this supply may be accomplished by providing the fuel to the header, where the header is a single open space that provides access to each of the fuel supply penetrations, which by virtue of their configuration provide the desired pressure drop to achieve the desired passive control of the fuel supply to the combustion chambers in the reformer. Similarly, as shown in FIG. 11F bottom end plate 1190 may be a blank plate or plates with no flow path circuitry and may be insulated to enhance heat transfer and limit heat loss. In some embodiments, bottom end plate 1190 may include inlets and outlets for entry and exit of one or more of the various streams as well as reforming chambers or bed penetrations 1192 and combustion chamber penetrations 1194, which may have access ports connected thereto. In some embodiments, multiple bottom endplates may be used. In some embodiments, a single bottom endplate 1190 is used. In other embodiments, multiple endplates may be used to provide sufficient thickness for headers or ports. In some embodiments, the end plates provide a wall for the passages on the bounding plate facing the end plate, serve as lids to the penetrations and support connection of the relevant streams to the PCR, such as via ports or headers. Accordingly, in some embodiments, the endplates should be thick enough to accommodate the pressures in each of the penetrations and to support the ports or headers. In some embodiments, the various penetrations in the bottom endplates may each be capped with penetration caps, after the plates have been stacked and formed into a reformer. In some embodiments, the penetration caps

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

88

may comprise any suitable material, including the material from which the plates are formed and may be connected, such as welded or otherwise connected to block, seal or cover the penetrations on the bottom endplates.

When stacked and diffusion bonded or otherwise bonded to form a PCR, the various bounding plates 1101, reformer plates 1121, reformer air plates 1141, reformer fuel plates 1161, top endplates 1180 and bottom endplates 1190 are preferably aligned such that each of the various reforming chamber or bed penetrations 1112, 1132, 1152, 1172 and 1192 are aligned to form reforming chambers or reforming beds, such as reforming chambers or beds 841, 842, 843, 844 and 845. In addition to aligning the reforming chamber or bed penetrations, the stacking of the plates preferably aligns the fuel supply penetrations 1113, 1133, 1153, 1173 and 1183 to form fuel supply flow access paths or chambers and aligns the combustion chamber penetrations 1114, 1134, 1154, 1174 and 1194 to form combustion chambers, such as combustion chambers 851, 852, 853 and 855. The reforming chambers or beds and the combustion chambers may be loaded with structured or unstructured catalyst and the reforming reaction and the combustion reaction may be catalyzed using any suitable catalyst. For those plates and streams that do not have penetrations through which the flow paths and flow channels are accessed, headers may be attached, such as welded, over the individual channel ends to facilitate delivery and/or collection of the stream flowing through the relevant channels.

In addition to aligning the various penetrations, the stacking of the plates preferably places flow paths 1104 and 1124 in close proximity to flow path 1144 to facilitate heat transfer through the walls of independent channels 1145 into independent channels 1105 and 1125. In some embodiments, this heat transfer occurs in what are represented in FIG. 8 as heat exchangers, such as heat exchangers 831, 832, 833 and 834.

In some embodiments, the plates may be stacked and diffusion bonded or otherwise bonded in any suitable order to form a PCR version of the reformer 820. In some embodiments, the plates may be stacked and diffusion bonded or otherwise bonded in order as follows: at least one top end plate 1180, a bounding plate 1101, multiple reforming cells, each reforming cell comprising a

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

89

reformer air plate 1141, reformer fuel plate 1161, a second reformer air plate 1141 and a reformer plate 1121, and the rest of stack includes in order a reformer air plate 1141, a reformer fuel plate 1161, a second reformer air plate 1141, another bounding plate 1101 and a bottom endplate 1190. Accordingly, the order of
5 printed circuit reactor plates in a given stack for some embodiments of reformer 820 may have the following pattern for the active plates (bounding plate 1101 = B, reformer air plate 1141 = A, reformer fuel plate 1161 = F, a reformer plate 1121=R): B A F A R A F A R . . . A F A B. A perspective view of a reforming cell is shown in FIG. 12.

10 In one specific embodiment for reforming 2 SCMH of natural gas, reformer 820 comprises a PCR having 3 top end plates, followed by a bounding plate 910 followed by 5 reforming cells followed by a reformer air plate 1141, a reformer fuel plate 1161, a second reformer air plate 1141, another bounding plate 1101 and 3 bottom end plates. Preferably, reformer 820 comprises a PCR that is
15 constructed from materials suitable to withstand the pressures and temperatures to which reformer 820 is exposed. In some embodiments, reformer 820 may be constructed from Alloy 800H or Alloy 617.

The individual plates making up the PCR may independently have the thicknesses described in Table 1. In some embodiments, the plates may each be 1.6 mm thick.
20 In addition each of the independent flow channels 1105, 1125, 1145, and 1165 may independently comprise a generally semicircular cross-section and may independently have the dimensions described in Table 1. In some embodiments, independent channels 1105 on bounding plates 1101 may have a depth of 1.10 mm depth, a width of 1.69 mm and 1.00 mm ridges. In some embodiments,
25 independent channels 1125 on reformer plates 1121 may have a depth of 1.10 mm depth, a width of 1.69 mm and 1.00 mm ridges. In some embodiments, independent channels 1145 on reformer air plates 1141 may have a depth of 1.10 mm depth, a width of 1.69 mm and 0.90 mm ridges. In some embodiments, independent channels 1165 on reformer fuel plates 1161 may have a depth of 1.10
30 mm depth, a width of 1.69 mm and 0.4 mm ridges.

In some embodiments, when reformer 820 comprises a PCR, the PCR may operate as follows: the reformer stream 811 may enter flow paths 1104 and 1124 on

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

90

bounding plates 1101 and reformer plates 1121 a catalyst free reformer chamber formed by alignment of the relevant reformer penetrations on each of the plates making up the PCR including reformer stream inlet penetrations 1102 and 1122. The reformer stream 811 may enter the independent channels 1105 and 1125 making up flow paths 1104 and 1124 where it is heated by reformer air stream 126 that has entered the PCR on reformer air plate 1141 through reformer air inlets 1142 and into reforming the multiple independent channels 1145 of flow path 1144. Preferably, reformer air stream 126 and reformer stream 811 exchange heat through the walls of their independent channels 1145, 1105 and 1125 while flowing in single pass cross flow yet generally the streams preferably flow in a co-flow direction as shown in FIG. 8. Thus, during the actual heat transfer the streams preferably flow in cross flow relative to each other, but the flow of both of the streams through the PCR is preferably in a generally co-flow direction.

After receiving heat from the reformer air stream 126, the reformer stream 811 enters reforming chamber or bed 841 formed from alignment of the various reforming chamber or bed penetrations on the plates of the PCR where the gaseous hydrocarbon in the reformer stream is partially catalytically reformed. Similarly, after heating reformer stream 811 reformer air stream 126 enters combustion chamber 851 where it is re-heated by combustion of a portion of the fuel from reformer fuel stream 124. The portion of reformer fuel stream 124 enters the PCR through one or more reformer fuel flow access paths or chambers formed by alignment of the relevant fuel supply penetrations on each of the plates making up the PCR and enter independent channels 1165 of flow path 1164 and through reformer fuel inlets 1162. The portion of the reformer fuel stream 124 flows through independent channels 1165 and into combustion chamber 851 through reformer fuel outlets 1163 and the fuel is catalytically combusted in the presence of reformer air stream 126 to re-heat the reformer air stream 126 for the next stage of reforming. In this manner, the reformer stream 811 and the reformer air stream 126 are subjected to multiple stages of heat exchange, reforming, and combustion until reformer stream 811 leaves the PCR as syngas stream 180 and the reformer air stream 126 leaves the reformer as flue gas stream 160.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

91

A top view of PCR version 900 or pre-reformer 800 and a top view of PCR version 1300 of reformer 820 are shown in FIG. 13A-B. As shown in, each of the pre-reforming chambers or pre-reforming beds 1310, 1320, 1330 and reforming chambers or beds 1340 are shown packed with reforming catalyst. Similarly, each of combustions chambers 1350 are shown packed with catalyst. In this version of PCR 1300, top plates 1360 also include fuel supply penetrations 1362 which help to form fuel supply chambers 1364. Accordingly, in this embodiment of PCR 1300, access to each of the chambers may be obtained through the top plates 1360.

- 10 The various PCHE's and PCR's described herein may comprise plates that include independent flow channels for the various streams. The plates for each of the PCHE's and PCR's may, independently for each plate or flow channel, have the dimensions described in Table 1:

15 Table 1: Example PCHE and PCR Plate Thicknesses and Flow Channel Dimensions

| CHANNEL DIMENSIONS | | | |
|-----------------------------------|--|---|--|
| | Width (millimeters) | Depth (millimeters) | Ridge Width between channels (millimeters) |
| Preferred ranges of dimensions | 0.6 to 4.5 | 0.3 to 2.5 | 0.2 to 2.5 |
| Example ranges of dimensions | 0.8 to 3.25, 1 to 3, 1.1 to 2.5, 1.2 to 2.25, 1.3 to 2, 1.4 to 1.75, 1.4 to 1.6 | 0.4 to 2, 0.5 to 1.5, 0.6 to 1.4, 0.75 to 1.25, 1 to 1.25 | 0.3 to 2, 0.5 to 1.2, 0.7 to 1.1, 0.8 to 1.1, 0.8 to 1.0, 0.3 to 0.8, 0.3 to 0.5 |
| PLATE THICKNESSES | | | |
| | Plate Thickness (millimeters) | | |
| Preferred range of thicknesses | 0.5 to 3 | | |
| Example ranges of thicknesses | 0.75 to 2.9, 0.9 to 2.5, 1 to 1.75, 1.1 to 1.6, 1.25 to 1.5 | | |

- In one embodiment for reforming 2 SCMH of natural gas using PSA off-gas as a fuel, efficient operation of the reformer module 150 while remaining within the material design temperatures may have the temperature profiles for reforming and combustion that appear approximately like those shown in FIG. 14. Though not representing actual data, FIG. 14 shows a graph 1400 of a desired trend in the temperature profile of reformer stream 811 and reformer air stream 126 as they

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

92

proceed through 14 stages of reforming (with the last reforming chamber or bed and combustion chamber omitted) with passive control of the fuel supply to each stage of combustion such that the amount of fuel supplied decreases from stage to stage. As shown, it is believed that the temperature of the reformer stream 811 as it is reformed in each of the reforming chambers or beds 841, 842, 843 etc. of a 14 stage reformer is likely to appear approximately as shown by line 1401 and the temperature of reformer air stream 126 is likely to appear as it is heated and exchanges heat with reformer stream 811 as shown by line 1410. As shown, the average temperature difference between reformer stream 811 and reformer air stream 126 for each stage should decrease from stage to stage and the temperature of reformer stream 811 should rise from stage to stage. Preferably, the rise in temperature of reformer stream 811 should be preceded by an increase in the partial pressure of hydrogen in the reformer stream 811 as a result of the reforming. By leading the rise in temperature with an increase in hydrogen content in the reformer stream 811, coking and metal dusting conditions should be reduced or avoided. As a result of the increasing reformer stream temperature from stage to stage, the fuel requirements for each successive stage of this embodiment should be reduced between the stages as the heat load required to re-heat the reformer stream 811 and to re-heat the reformer air stream 126 should be reduced from stage to stage. Preferably, as shown in Figure 14, the temperature of the reformer stream and the reformer air stream will converge to an asymptote somewhere above 800 °C.

In some embodiments, the supply of fuel and/or air to each of the stages of reforming may be passively controlled by controlling the pressure and the pressure drops in the air and the fuel streams throughout the reformer system 100. By passively controlling the supply of fuel to each of the stages, the amount of heat generated by combustion of the fuel is controlled, thereby controlling the amount of heat provided to the reformer air stream 126 and ultimately the reformer stream 811 and associated reforming chambers or beds. The pressure of the fuel at the inlet in a given line and the pressure drop across the length of the line determines the volume of fuel that is delivered through that line per unit time. Pressure drop may be adjusted in a given fuel line by, for example, varying the length of the fuel line, varying the tortuosity of the flow path, i.e. the number

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

93

and severity of turns in the fuel line, varying the number of fuel lines and/or varying the cross-sectional area of the fuel line. Changing one or some of these fuel line characteristics thus adjusts the amount of "resistance" encountered by the flow of fuel in a given fuel line en route to a combustion chamber, and may thus passively control the amount of fuel provided per unit time.

The efficiency of the reforming process is temperature dependent because the methane conversion achieved depends on the maximum temperature achieved. It is also desirable to limit the upper temperature of the metal that forms the physical structure of the reformer. Therefore, by controlling the amount of fuel fed to each successive combustion chamber by configuring the fuel lines specifically for each reforming stage, the metal temperatures may be controlled while providing for stage by stage increases in reforming temperature, thereby increasing the efficiency of the overall reformer system 100.

It is preferred that the control provided by tuning the fuel line configurations is passive. In other words, the fuel line configurations themselves provide the control without the need for affirmative control mechanisms. To this end, it is preferred that the fuel lines be configured specifically for the parameters of a particular system. For example, in the PCR version of reformer 820 described with respect to FIG. 11A-F, each independent channel 1165 which feeds fuel to a combustion chamber may be independently etched or otherwise formed according to a desired fuel line configuration for that channel to provide a desired resistance. After the system is manufactured with the fuel lines so configured, additional active control mechanisms are preferably unnecessary. By providing for such passive control, reformer system 100 may be simpler and smaller because the use of active flow measurement and control devices is limited or avoided resulting in cost and design benefits and flexible turndown ratios.

In some embodiments, to reduce the number of parameters that may need to be considered in arriving at the appropriate resistance to be provided by each independent channel 1165, and for ease of manufacturing the channels, it is preferred that independent channels 1165 feeding the respective combustion chambers each have the same cross-sectional dimension. It is also preferred that all independent channels 1165 be configured for laminar flow so that the pressure

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

94

drop is a direct function of flow for all of the channels. As such, due to the linear variation in flow relative to pressure drop, the ratios of the fuel flow and air flow at each stage of combustion may remain relatively constant even during significant turndown of reformer system 100.

5 The delivery of air and fuel to the combustion chambers, such as combustion chamber 821 is balanced by the design of plates 1141 and 1161. Moreover, the pressure of the air arriving through air lines 1145 and the pressure of the fuel arriving through independent channels 1165 match or self adjust to match at the combustion chamber to produce the desired amount of combustion for that
10 particular chamber. This balancing of the pressures in turn provides the appropriate amount of heat to the reforming reactants as they enter the associated reforming chamber or bed. It is preferred that the pressure drops in each line are established so that the overall fuel pressure is just above atmospheric. However,
15 other pressure drops may be established and are within the scope of some embodiments.

FIG. 15 is a diagram of the flow resistances within the air and fuel lines that supply an embodiment of the reformer module. The flow resistances within this network as shown in FIG. 15 are preferably tuned so that the amount of fuel delivered to each combustion stage through successive reforming stage fuel streams 861, 862,
20 863, etc., diminishes over the length of the reformer despite the fact that the pressure drop driving the fuel flow increases. This reduction over the length of the reformer results in the diminishment of reforming that occurs in each successive reforming stage and the increase in temperature of the reforming stream in each successive reforming stage. FIG. 15 shows the flow resistance in
25 the air and fuel lines associated with the individual components through which the fuel lines flow and is discussed with reference to streams and components described with respect to FIG. 1. As shown, air feed stream 106 is split into air feed stream 107 and combustion air stream 114. Combustion air stream 114 experiences flow resistance 1515 associated with valve 115a, before it proceeds
30 into syngas heat recovery heat exchanger 110, where it experiences flow resistance 1511 and leaves syngas heat recovery heat exchanger 110 as combustion air stream 1514. Similarly, air feed stream 107 and fuel feed stream 105 proceed into syngas

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

95

heat recovery heat exchanger 110 where they experience flow resistances 1512 and 1510 respectively.

After leaving syngas heat recovery heat exchanger 110, combustion air stream 1514 and fuel feed stream 105 are combined to form fuel/air mixture stream 118. A passively controlled portion of fuel/air mixture stream 118 corresponding to air preheat mixture 117 experiences resistance 1520 as it is split from fuel/air mixture 118 to be combusted in the presence of air feed stream 1508 in air pre-heater 122. The remaining portion of fuel/air mixture 118, fuel preheat mixture 119, is partially catalytically combusted in fuel pre-heater 120, where it experiences flow resistance 1530 and becomes reformer fuel stream 124. In air pre-heater 122, air feed stream 107 is heated by catalytic combustion of the fuel in air preheat mixture 117, experiences flow resistance 1522 and then experiences flow resistance 1525 as it enters reformer module 150 becomes reforming air stream 126. Flow resistance 1525 is associated with a non-negligible flow resistance which is physically after air pre-heater 122 at the entrance to the reformer block.

At this point in FIG. 15, the reformer fuel stream 124 and reformer air stream 126 enter reformer 820. As shown, reformer air stream 126 experiences resistance 1540 in heat exchanger 831 in the first stage of reforming in reformer 820 becoming reformer air stream 1550. After leaving heat exchanger 831, reformer air stream 1550 is joined with a passively controlled portion of reformer fuel stream 124, such as reforming stage fuel stream 861, and the fuel is subsequently combusted in combustion chamber 851 to reheat reformer air stream 1550. The passively controlled portion of reformer fuel stream 124 experiences flow resistance 1560 prior to joining reformer air stream 1550 as a result of the flow control. Reformer air stream 1550 experiences flow resistance 1541 in heat exchanger 832 in the next stage of reforming, leaves heat exchanger 832 as reformer air stream 1551 and is combined with a passively controlled portion of reformer fuel stream 124, such as reforming stage fuel stream 862, which experiences flow resistance 1561 prior to combining with reformer air stream 1551. Reformer air stream 1551 is then reheated in combustion chamber 852 and experiences flow resistance 1542 in heat exchanger 833 in the next stage of reforming becoming reformer air stream 1552. After leaving heat exchanger 833,

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

96

reformer air stream 1552 is combined with a passively controlled portion of reformer fuel stream 124, such as reforming stage fuel stream 863, which experiences flow resistance 1562 prior to combining with reformer air stream 1552, and is reheated by combustion of the fuel in combustion chamber 853.

- 5 In this manner the flow resistance network for the air and fuel streams operates through any suitable number of stages represented by 880 in FIG. 8 and experiences the flow resistances represented by brackets 1570 and 1571 in FIG. 15. Just prior to the last stage of reforming, reformer air stream 1553 is combined with a passively controlled portion of reformer fuel stream 124, such as reforming stage fuel stream 865, which experiences flow resistance 1565 prior to combining with reformer air stream 1553, and is reheated by combustion of the fuel in combustion chamber 855. After being reheated, reformer air stream 1552 exchanges heat one last time with the reformer stream before leaving reformer 820 as flue gas 160.
- 10
- 15 In the reformer of FIG. 15, there are two routes to any point at which fuel and air may mix, and in operation of the equipment, the flows down the branches self-adjust so that the pressures at the mixing points match. Thus, in some embodiments the following constraints may be placed upon the design pressures and pressure drops of the components in the fuel/air flow resistance network shown in FIG. 15 (P_x indicates the pressure in x line, while ΔP_x indicates the pressure drop due to the x reference numeral resistance shown in FIG. 15; $P_{105}(\text{hot})$ is the pressure in stream 105 after experiencing resistance 1510 in syngas heat recovery heat exchanger 110 and $P_{105}(\text{cold})$ is the pressure in stream 105 prior to entering syngas heat recovery heat exchanger 110):
- 20

$$\begin{array}{l}
 25 \quad P_{105(\text{hot})} = P_{105(\text{cold})} - \Delta P_{1510} = P_{106} - \Delta P_{1515} - \Delta P_{1511} \\
 \quad P_{1508} = P_{1518} - \Delta P_{1520} = P_{107} - \Delta P_{1512} - \Delta P_{1522} \\
 \quad P_{1550} = P_{1518} - \Delta P_{1530} - \Delta P_{1560} = P_{1508} - \Delta P_{1525} - \Delta P_{1540} \\
 \quad P_{1551} = P_{1518} - \Delta P_{1530} - \Delta P_{1561} = P_{1550} - \Delta P_{1541} \\
 \quad P_{1552} = P_{1518} - \Delta P_{1530} - \Delta P_{1562} = P_{1551} - \Delta P_{1542} \\
 30 \quad P_{1553} = P_{1518} - \Delta P_{1530} - \Delta P_{1565} = P_{\text{PREVIOUS STAGE}} - \Delta P_{\text{HEAT EXCHANGER PREVIOUS STAGE}}
 \end{array}$$

In one embodiment for reforming 2 SCMH of natural gas using PSA off-gas as a fuel, a suitable solution for the pressure drops satisfying the above constraints in a PCR reformer comprising 14 stages of reforming is shown in Table 2 below using the reference numerals used in FIG.'s 1 and 8 to identify the components or

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

97

streams within which the pressure drop occurs where appropriate. Note that for the stages of reforming represented by the brackets 836 and 826 in FIG. 8, the relevant heat exchanger/combustion stages or reforming stage fuel streams are identified by the reference numerals are 836(x) and 826(x) respectively, where x is a letter of the alphabet starting at "a" and proceeding down the alphabet for each successive stage of reforming. Thus for the first stage of reforming represented by brackets 836 and 826, the reformer air stream is represented by 836(a) and the reforming stage fuel supply is represented by 826(a) and so on.

Table 2: Examples of Suitable Pressure Drops in the Fuel and Air Streams in One Embodiment of the Reforming System

| Component/Stream | ΔP (kPa) | Component/Stream | ΔP (kPa) |
|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 110 / 107 | 3.08 | 117 | 1.07 |
| 110 / 105 | 1.05 | 861 | 1.93 |
| 115a / 114 | 0.00 | 862 | 2.32 |
| 110 / 114 | 1.87 | 863 | 2.73 |
| 122 / 107 | 0.10 | 826(a) | 3.17 |
| 150 / 126 | 0.09 | 826(b) | 3.62 |
| 126 / 831 | 0.37 | 826(c) | 4.10 |
| 832 | 0.40 | 826(d) | 4.61 |
| 833 | 0.43 | 826(e) | 5.12 |
| 836(a) | 0.45 | 826(f) | 5.66 |
| 836(b) | 0.48 | 826(g) | 6.23 |
| 836(c) | 0.50 | 826(h) | 6.77 |
| 836(d) | 0.52 | 826(i) | 7.33 |
| 836(e) | 0.54 | 865 | 8.04 |
| 836(f) | 0.56 | | |
| 836(g) | 0.57 | | |
| 836(h) | 0.59 | | |
| 836(i) | 0.60 | | |
| 835 | 0.61 | | |

In one embodiment for reforming 2 SCMH of natural gas using PSA off-gas as a fuel comprising 14 stages of reforming and starting with the fuel in line 117 sent to combustion chamber 122 to reformer air stream 126 and proceeding through each of the successive reforming stage fuel streams 861, 862, 863, the proportion of the fuel stream 118 sent into each line may be as indicated in Table 3 below. Note that for the stages in FIG. 8 represented by bracket 826, the reference numerals used are 826(x) where x is a letter of the alphabet starting at "a" and proceeding down the alphabet for each successive stage of reforming.

Table 3: Example of Fuel Distribution in a 14 Stage Reformer

| Fuel Stream | % of Fuel Flow |
|-------------|----------------|
| 117 | 18.6% |
| 861 | 10.4% |
| 862 | 9.8% |
| 863 | 8.9% |
| 826(a) | 8.1% |
| 826(b) | 7.7% |
| 826(c) | 6.9% |
| 826(d) | 6.3% |
| 826(e) | 5.5% |
| 826(f) | 4.9% |
| 826(g) | 4.1% |
| 826(h) | 3.5% |
| 826(i) | 2.8% |
| 865 | 2.5% |

Preferably, a high degree of precision is not required in the rate of fuel distribution in some embodiments of the reformer, but in some embodiments, the rate of fuel addition to each stage generally falls, as the reformer temperature increases, in order to keep reforming temperatures below, but close to, the material design temperature for the equipment. In some embodiments, the design temperature may be on the order of 820° C or higher. Higher temperatures may favor methane conversion within the reformer, but may also create more severe operating conditions for the materials of construction. Because the heat transfer coefficients of the gases on the reforming side are considerably higher than those on the combustion side, the overall temperature of the materials of construction tends to stay close to the reforming gas temperature, and hence, in some embodiments the combustion gas temperatures may exceed the material design temperature.

In order to achieve the fuel/air mixtures throughout the reformer which will achieve the desired temperature profiles, the heat exchange and combustion components are preferably designed to fulfill their primary functions while ensuring that the pressure drops associated with each correspond to those required for sound fuel/air mixing. Preferably, the pressure drops for the air and fuel streams across reformer 820 are low, such as less than 0.50 bar, less than 0.30

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

99

bar, less than 0.25 bar, less than 0.20 bar, less than 0.175 bar, less than 0.15 bar, less than 0.125 bar or less than 0.10 bar or on the order of 0.10 bar or less in total to avoid inefficiencies associate with large blower power consumption. In addition, the entering fuel feed stream 104 may also be pressure-drop sensitive.

5 For example, where fuel feed stream 104 is the off-gas from a PSA system a high fuel pressure drop, requiring high fuel inlet pressure, may lower the efficiency of the PSA system.

In some embodiments, it is desirable that the flow distribution selected and the corresponding plate configurations are suitable for a large range of turndown conditions. This may be accomplished by designing the relevant reformer plates, heat exchangers and combustion chambers and the relevant flow paths for the fuel and air streams such that the pressure drop is essentially proportional to the flow rates (i.e., that the flow is essentially laminar; in straight passages, flow is essentially laminar when the Reynolds Number is less than 2000). By maintaining
15 laminar flow, sound fuel distribution may be maintained to very low turndown conditions, as shown in Table 4 below for 10% capacity operation of an embodiment for reforming 2 SCMH of natural gas using PSA off-gas as a fuel comprising 14 stages of reforming when compared to the design capacity. The data in Table 4 assumes that the air flow is varied proportionately to the capacity,
20 but no further control of the fuel/air system is required.

Table 4: Comparison of Fuel Flow between Design Capacity and Turndown to 10% of Capacity

| Fuel Stream | % of Fuel Flow (Design Capacity) | % of Fuel Flow (10% of Capacity) |
|-------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 117 | 18.6% | 18.3% |
| 821 | 10.4% | 8.8% |
| 822 | 9.8% | 8.9% |
| 823 | 8.9% | 8.6% |
| 826(a) | 8.1% | 8.1% |
| 826(b) | 7.7% | 7.8% |
| 826(c) | 6.9% | 7.2% |
| 826(d) | 6.3% | 6.7% |
| 826(e) | 5.5% | 6.0% |
| 826(f) | 4.9% | 5.3% |
| 826(g) | 4.1% | 4.5% |
| 826(h) | 3.5% | 3.9% |
| 826(i) | 2.8% | 3.1% |
| 865 | 2.5% | 2.8% |

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

100

In PCR embodiments of the reformer 820, the reformer design may be a four way balance between air pressure drop in the reformer air plate 1141, fuel pressure drop in the reformer fuel plate 1161, the heat required by the endothermic reforming reaction in the reforming chambers or beds and limiting the maximum temperature produced in the combustion chambers to temperatures suitable for the materials of construction. To simplify the surrounding system requirements, the reformer fuel plate 1161 and reformer air plate 1141 are preferably configured to provide a reduced or minimum pressure drop. As mentioned above, the air and fuel preferably are delivered to the combustion chambers at slightly above atmospheric pressure, preferably eliminating the need for fuel compression to accomplish the matching of the four variables and thereby avoiding the associated added cost, complexity and unreliability.

In some embodiments, therefore, the design of the independent channels 1165 may control the amount of fuel being delivered into each of the respective combustion chambers with only one exterior variable in terms of fuel supply having to be controlled, and that is pressure of the fuel as it is being provided to the fuel manifold that feeds each of the fuel supply flow access paths or chambers formed from the fuel supply penetrations. The fuel pressure is preferably controlled to maintain the reformer air stream temperature at a level to limit the maximum overall reformer temperature while supplying the heat required by the endothermic reforming reaction. The need for compression of the fuel is preferably eliminated by designing all of the independent channels 1165 for minimum pressure drop.

The fuel distribution system described above provides several benefits over the prior art. For example, the metered addition of fuel to each stage preferably limits the heat which may be added to each stage thereby eliminating the balance of combustion, heat transfer and reforming reaction both radially and axially that must be achieved in tubular reformers. Furthermore, the inter-stage heat exchangers are of microstructure (PCHE) construction, which supports higher heat transfer coefficients, minimizes equipment size and high alloy usage thereby reducing cost, and may be configured with a large face area and short flow path for low pressure drops. In addition the heat exchangers are readily characterized

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

101

by engineering analysis without the need for expensive product full scale tests to validate performance.

In a preferred embodiment, a cross-flow arrangement is used for the heat exchange aspect of reformer 820 and a co-flow arrangement may be used for the reforming aspect of reformer 820. The use of a cross-flow arrangement in the heat exchange aspect may permit a higher proportion of the PCR plate area to be devoted to heat exchange duties relative to that achievable with co-flow or counter-flow arrangements, including those employing multiple passes. To this end, the cross-flow heat exchanger component of reformer 820 may be coupled with the co-flow reforming chamber or bed component to produce satisfactory temperature profiles for the reformer stream as it travels from one reforming chamber or bed to the next within the series of reforming stages.

A potential issue with this cross flow configuration relates to the possible variation in the temperature at the outlet of the heat exchanger of each stage because a significant variation in the heat exchanger outlet temperature would result in a wide variation in reaction characteristics in the associated downstream reformer chamber and catalyst. Simulation studies of the eighth heat exchange stage of an embodiment for reforming 2 SCM_H of natural gas using PSA off-gas as a fuel comprising 14 stages of reforming, without considering wall heat conduction and assuming that the fluid enters the heat exchanger at a uniform temperature of about 730 °C showed that the fluid exited the heat exchanger at a temperature range of about 765 °C to 825 °C as shown in FIG. 17. Such a wide variation of the heat exchanger outlet temperature could result in a wide variation in the reforming reaction characteristics. However, when the effect of wall heat conduction was included, the heat exchanger outlet temperature range for the eighth heat exchange stage was significantly less, as shown in FIG. 18, e.g., on the order of about 15° C, or from about 780° C to about 795° C. In both FIG. 17 and FIG. 18, with temperature along the z axis, the x and y axes represent the dimensions of the cross flow heat exchanger with the reformer air stream flowing along the shorter axis from upper right to lower left and the reformer stream flowing along the longer axis from lower right to upper left in cross flow relative to the reformer air stream.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

102

This narrow exit temperature range may result from the fact that the walls of the heat exchanger in some embodiments are preferably thicker than those of typical finned heat exchangers. As such, it is believed that there is lengthwise conduction along the wall which serves to reduce the range of exit temperatures. Thus, it is preferred to use simple cross flow contact in the heat exchangers which allows higher utilization of the plates for heat exchange.

In other embodiments of some PCRs, the reformer air stream and the reformer stream may generally be configured in a counter-flow arrangement but may employ a number of cross-flow passes to achieve the counter-flow effect. In this situation, to achieve the counter-flow effect, an amount of plate area may be inactive for heat transfer. To this end, reforming gas may be led from each reforming bed to the far edge of the inter-stage heat exchanger before it enters the heat exchanger, and is then led from the near end of the heat exchanger to the succeeding reforming bed. However, the areas consumed in leading the reformer stream between the far and near ends of the heat exchanger to and from the reforming beds may be ineffective for heat exchange, and may thus compromise the efficiency of plate material usage of the reformer. Also, multi-passing the reformer stream at each stage may limit the width of each plate element, if pressure drop were not to become excessive, and thereby compound the loss of efficiency of reformer material utilization as the proportion of plate area which is ineffective for heat exchange is held high. Accordingly, though workable, such a configuration is not the preferred configuration.

The use of cross-flow heat exchange preferably avoids the need to lead the reformer stream from one end of the heat exchanger to the other that exists to achieve counter-flow heat exchange characteristics. As such, the use of cross-flow generally decreases the amount of plate area required for heat exchange. Furthermore, by reducing the number of passes, the pressure drop across the heat exchangers is decreased which in turn decreases the number of channels needed. The cross-flow arrangement also preferably allows the use of wider plate elements without generating undue pressure drop on the reforming side, such as the plates shown in FIG. 16 described below.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

103

The use of an overall co-flow configuration for the reforming aspect of the process is believed to decrease temperature control requirements of the reformer because as the reforming air and reformer streams flow in the same direction over the length of the co-flow configuration, their temperatures will tend to converge.

5 Thus, the control of the exit temperature of one of the streams results in the exit temperature of both streams being controlled.

FIG. 19 shows the composite hot and cold enthalpy curves for an embodiment of the reformer system. Curve 1910 represents the composite heat curve for the hot streams of the process, i.e., those streams which are cooled in heat exchangers, and curve 1920 is the composite curve for the cold streams of the process. The closest vertical approach of the curves is approximately 34 °C and may be referred to as the temperature "pinch". Because heat cannot flow from cold to hot streams (2nd Law of Thermodynamics), the highest possible heat recovery efficiency occurs for a pinch of zero. Thus, the smaller the pinch, the higher the overall heat recovery efficiency. In this regard, a pinch of 34 °C is quite small, especially considering the fact that one of the streams involved in heat transfer is low pressure air or flue gas having poor heat transfer characteristics. Note that in addition to the heat recovery efficiency the steam ratio and the methane conversion also bear on the overall efficiency of the process, as reflected in the formula described herein. Ideally, to avoid efficiency loss, heat should not be transferred across the pinch (from above the pinch to below the pinch) in any heat exchanger. Some embodiments of the process or apparatus limit this occurrence by the process schemes, though in some embodiments, this transfer does occur to a minor extent in heat exchanger 164.

25 It should be noted that the fourteen stage embodiment of reformer 820 described above with respect to FIG.'s 11-12 is only an example and is not intended to limit the embodiments of the reformer. Nor is it necessary that the number of reforming and combustion stages should be equal. In fact, different plate sizes, configurations and/or the use of any suitable number of plates and reforming and combustion chambers so that reformer 820 may be scaled up or down to meet process requirements are specifically contemplated. Indeed, the printed circuit reformer design of some embodiments of reformer 820 allows reformer 820 to be

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

104

readily scaled up or down without the significant cost associated with scaling up or down a typical tubular reformer. For example, where greater reforming capacity is required, the size of the reformer 820 may be increased by adding more plates or cells to the stack.

- 5 As another example for increasing capacity, the plates may be increased in size as shown in FIG. 16 by expanding the plates in a side ways direction rather than increasing the number of plates in the stack. As shown in FIG. 16, bounding plates 1601, reformer plates 1621, reforming air plates 1641 and reformer fuel plates 1661 may be configured essentially as a sideways mirror image combination
- 10 of two of the corresponding plates discussed previously with respect to FIG.'s 11A-D. As shown, each plate has two independent flow paths 1604 and 1608, 1624 and 1628, 1644 and 1648 and 1664 and 1668 respectively that share a central set of reforming chamber or bed penetrations and fuel supply chamber penetrations 1615 and 1616, 1635 and 1636, 1655 and 1656 and 1675 and 1676 respectively.
- 15 Because the chambers formed from the central set of penetrations are shared, they and the penetrations that form them are correspondingly bigger than the chambers formed from outer independent reforming chamber or bed penetrations and fuel supply chamber penetrations 1612 and 1613, 1632 and 1633, 1652 and 1653 and 1672 and 1673, which may generally correspond to the reforming
- 20 chamber or bed and fuel supply chamber penetrations discussed above with respect to FIG.'s 11A-11D. Each of the plates also includes two sets of combustion chamber penetrations 1614 and 1618, 1634 and 1638, 1654 and 1658 and 1674 and 1678 respectively which may generally correspond to the combustion chamber penetrations discussed above with respect to FIG.'s 11A-11D.
- 25 It should also be understood that the plates of a PCR corresponding to reformer 820 may also be lengthened or shortened to include more or fewer stages of reforming. Furthermore, it should also be understood that similar modifications such as those described above may be made to the pre-reformer and any of the heat exchangers described in here that have PCHE construction.
- 30 In some embodiments, the temperatures and pressures of some of the various streams are interrelated and may have the properties as shown in the following tables 5-8 with reference to the configuration for the reforming system shown in

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

105

FIG. 1 and FIG. 8, with the combustion air stream 114 combining with fuel feed stream 105 inside syngas heat recovery heat exchanger 110. In some cases the values are presented relative to other values in the Tables, such as for example "relative to the reforming pressure", "relative to the reforming temperature", "relative to atmospheric pressure" or "relative to saturated steam temperature" in which case the presented values may be above or below (" + xxx"/"- yyy") or a multiple of ("times") the identified property, showing the interrelatedness of the properties. In addition, in some cases the values presented may refer to a specific physical parameter such as "above dew point" or "above freezing point" in which case the identified stream should meet the requirement based on the identified physical parameter of the stream. "Reforming pressure" or "reforming temperature" in the tables refer to the properties associated with syngas stream 180. It should be understood that the values presented are by way of example only and that different configurations of the reforming system may be used that may have different conditions in one or more of the relevant streams.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

106

**Table 5: Temperature and Pressure Properties
of Some Process Streams of an Embodiment According to FIG. 1**

| | Temperature (°C) | Pressure (bara) |
|--|--|---|
| Streams 180, 170 & 182 -- "reforming temperature" or "reforming pressure" | | |
| Preferred range of conditions | 700 to 1000 | 5 to 120 |
| Example ranges of conditions | 750 to 950, 900 to 1000, 800 to 900, 700 to 800, 760 to 900, 780 to 820 | 10 to 80, 50 to 100, 40 to 60, 30 to 50, 10 to 40, 15 to 30, 5 to 20, 5 to 10, 10 to 15 |
| Stream 174 | | |
| Preferred range of conditions | Relative to saturated steam temperature: -10 to +100 | Relative to reforming pressure: 1.25 to 1 times |
| Example ranges of conditions | Relative to saturated steam temperature: -0 to +80, +10 to +70, +20 to +50 | Relative to reforming pressure: 1.2 to 1.01 times, 1.15 to 1.01 times, 1.1 to 1.02 times |
| Stream 811 | | |
| Preferred range of conditions | 500 to 700 | Relative to reforming pressure: 1.25 to 1 times |
| Example ranges of conditions | 520 to 680, 530 to 600, 540 to 560 | Relative to reforming pressure: 1.2 to 1.01 times, 1.15 to 1.01 times, 1.1 to 1.02 times |
| Stream 160 immediately prior to entering pre-reformer 800 | | |
| Preferred range of conditions | Relative to reforming temperature: +10 to +50 | Relative to atmospheric pressure: 1.25 to 1 times |
| Example ranges of conditions | Relative to reforming temperature: +12 to +40, +15 to +30, +18 to +25 | Relative to atmospheric pressure: 1.2 to 1.01 times, 1.15 to 1.01 times, 1.1 to 1.02 times |
| Stream 190 | | |
| Preferred range of conditions | 200 to minimum metal dusting temperature | Relative to reforming pressure: 0.75 to 1 times |
| Example ranges of conditions | 250 to 450, 300 to 420, 350 to 400 | Relative to reforming pressure: 0.8 to 0.9999 times, 0.85 to 0.9999 times, 0.95 to 0.999 times, 0.99 to 0.999 times |

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

107

**Table 6: Temperature and Pressure Properties of
Some Process Streams of an Embodiment According to FIG. 1**

| | Temperature (°C) | Pressure (bara) |
|--|--|---|
| Stream 189 | | |
| Preferred range of conditions | 250 to 350 | Relative to reforming pressure: 0.75 to 1 times |
| Example ranges of conditions | 260 to 340, 280 to 330, 290 to 310 | Relative to reforming pressure: 0.8 to 0.9999 times, 0.85 to 0.9999 times, 0.95 to 0.999 times, 0.99 to 0.999 times |
| Stream 191 | | |
| Preferred range of conditions | 100 to 200 | Relative to reforming pressure: 0.75 to 1 times |
| Example ranges of conditions | 120 to 180, 130 to 170, 130 to 150 | Relative to reforming pressure: 0.8 to 0.9999 times, 0.85 to 0.9999 times, 0.95 to 0.999 times, 0.99 to 0.999 times |
| Stream 192 | | |
| Preferred range of conditions | 100 to 200 | Relative to reforming pressure: 0.7 to 0.999 times |
| Example ranges of conditions | 110 to 180, 115 to 160, 120 to 150 | Relative to reforming pressure: 0.8 to 0.999 times, 0.85 to 0.999 times, 0.95 to 0.999 times, 0.98 to 0.99 times |
| Stream 102 entering syngas heat recovery heat exchanger 110 | | |
| Preferred conditions | Above dew point to below stream 190 temperature | Relative to reforming pressure: 1.25 to 1 times |
| Example ranges of conditions | -40 to 350, -10 to 250, 0 to 200, 10 to 150, 15 to 50 | Relative to reforming pressure: 1.2 to 1.01 times, 1.15 to 1.01 times, 1.1 to 1.03 times |
| Stream 102 leaving syngas heat recovery heat exchanger 110 | | |
| Preferred conditions | Relative to syngas feed stream 190 temperature: -20 to -100 | Relative to reforming pressure: 1.25 to 1 times |
| Example ranges of conditions | Relative to syngas feed stream 190 temperature: - 25 to -90, -25 to -50, -25 to -40 | Relative to reforming pressure: 1.2 to 1.01 times, 1.15 to 1.01 times, 1.1 to 1.03 times |

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

108

**Table 7: Temperature and Pressure Properties of
Some Process Streams of an Embodiment According to FIG. 1**

| | Temperature (°C) | Pressure (bara) |
|--|---|--|
| Stream 108 entering syngas heat recovery heat exchanger 109 | | |
| Preferred conditions | Above freezing point to below stream 190 temperature | Relative to reforming pressure: 1.3 to 1 times |
| Example ranges of conditions | 0.1 to 350, 1 to 250, 10 to 150, 15 to 50 | Relative to reforming pressure: 1.2 to 1.01 times, 1.15 to 1.01 times, 1.1 to 1.03 time |
| Stream 108 leaving syngas heat recovery heat exchanger 109 | | |
| Preferred conditions | 100 to 200 | Relative to reforming pressure: 1.3 to 1 times |
| Example ranges of conditions | 110 to 190, 120 to 180, 120 to 150, 120 to 140 | Relative to reforming pressure: 1.2 to 1.01 times, 1.15 to 1.01 times, 1.1 to 1.03 time |
| Stream 107, air feed stream entering syngas heat recovery heat exchanger 110 | | |
| Preferred conditions | Above stream dew point to below stream 190 temperature | Relative to atmospheric pressure: 1.2 to 1 times |
| Example ranges of conditions | -40 to 350, -10 to 250, 0 to 200, 10 to 150, 15 to 50 | Relative to reforming pressure: 1.2 to 1.01 times, 1.15 to 1.01 times, 1.1 to 1.03 times |
| Stream 107, air feed stream leaving syngas heat recovery heat exchanger 110 | | |
| Preferred conditions | Relative to syngas feed stream 190 temperature: -20 to -100 | Relative to atmospheric pressure: 1.2 to 1 times |
| Example ranges of conditions | Relative to syngas feed stream 190 temperature: -25 to -90, -25 to -50, -25 to -40 | Relative to atmospheric pressure: 1.2 to 1.01 times, 1.15 to 1.01 times, 1.1 to 1.03 times |
| Stream 105, fuel feed stream entering syngas heat recovery heat exchanger 110 | | |
| Preferred conditions | Above stream dew point to below stream 190 temperature | Relative to atmospheric pressure: 10 to 1.01 times |
| Example ranges of conditions | -40 to 350, -10 to 250, 0 to 200, 10 to 150, 15 to 50 | Relative to atmospheric pressure: 8 to 1.01 times, 5 to 1.01 times, 1.2 to 1.0 times, 1.1 to 1.03 times |

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

109

**Table 8: Temperature and Pressure Properties of
Some Process Streams of an Embodiment According to FIG. 1**

| | Temperature (°C) | Pressure (bara) |
|---|--|---|
| Stream 118, air/fuel effluent from syngas heat recovery heat exchanger 110 | | |
| Preferred conditions | Relative to syngas feed stream 190 temperature: -20 to -100 | Relative to atmospheric pressure: 10 to 1.01 times |
| Example ranges of conditions | Relative to syngas feed stream 190 temperature: -25 to -90, -25 to -50, -25 to -40 | Relative to atmospheric pressure: 8 to 1.01 times, 5 to 1.01 times, 1.2 to 1.01 times, 1.1 to 1.03 times |
| Stream 162 | | |
| Preferred conditions | 200 to 400 | Relative to atmospheric pressure: 1.1 to 1 times |
| Example ranges of conditions | 200 to 300, 220 to 280 | Relative to atmospheric pressure: 1.05 to 1.001 times, 1.02 to 1.001 times |
| Stream 163 entering heat exchanger 164 | | |
| Preferred conditions | 300 to 500 | Relative to atmospheric pressure: 1.1 to 1 times |
| Example ranges of conditions | 350 to 480, 380 to 440 | Relative to atmospheric pressure: 1.05 to 1.001 times, 1.02 to 1.001 times |
| Stream 163 leaving heat exchanger 164 | | |
| Preferred conditions | 120 to 200 | Relative to atmospheric pressure: 1.1 to 1 times |
| Example ranges of conditions | 130 to 190, 140 to 160 | Relative to atmospheric pressure: 1.05 to 1.001 times, 1.02 to 1 times |
| Stream 108 leaving heat exchanger 164 | | |
| Preferred conditions | 120 to saturated steam temperature | Relative to reforming pressure: 1.25 to 1 times |
| Example ranges of conditions | 130 to saturated steam temperature 150 to saturated steam temperature 180 to saturated steam temperature | Relative to reforming pressure: 1.1 to 1.001 times, 1.1 to 1.01 times, 1.1 to 1.05 times |
| Stream 172 | | |
| Preferred conditions | Saturated steam temperature | Relative to reforming pressure: 1.25 to 1 times |
| Example ranges of conditions | Saturated steam temperature | Relative to reforming pressure: 1.1 to 1.001 times, 1.1 to 1.01 times, 1.1 to 1.05 times |

WO 2008/154678

PCI/AU2008/000870

110

FIG. 20-21 show front and rear perspective views of a partial configuration of an embodiment of a reformer system 700. The figures have been simplified by removing portions of the piping. The embodiment shown corresponds to a system having the schematic of FIG. 7. As such, only air feed stream 107, combustion air stream 114, fuel stream 104, gaseous hydrocarbon stream 102 enter syngas heat recovery heat exchanger 110 and water stream 108 enters heat exchanger 109, which is part of syngas heat recovery heat exchanger 110, to exchange heat with syngas stream 190 leaving water-gas shift reactor 186. Among the streams or piping not shown is the split of the fuel/air mixture leaving syngas heat recovery heat exchanger 110 to feed fuel/air to the air stream leaving syngas heat recovery heat exchanger 110, prior to the streams entering pre-heaters 120 and 122 as this occurs within the header 2010 supplying pre-heater 120 in connection with the header 2015 for pre-heater 122. After being pre-heated in pre-heater 120, the fuel leaves the pre-heater as the reformer fuel stream and enters a fuel supply header 2020 that spans the length of the reformer 820 and provides for supply of the fuel to each of the individual fuel supply flow access paths or chambers on the reformer stack. In this manner, the fuel may be supplied to each of the reformer stages in parallel and the supply may be passively controlled by the configurations of the individual fuel supply streams connecting to each combustion chamber in the reformer. Because this embodiment corresponds to an embodiment according to FIG. 7, water stream 108 receives heat directly from flue gas stream 160 as it leaves the pre-reformer 800 with no pre-heating of the flue gas stream. After leaving heat exchanger 164, water stream 108 proceeds to quench heat exchanger 165, where it receives heat from a portion of syngas stream 180 after it is split shortly after leaving reformer 820. As shown in FIG. 20-21, pre-reformer 800 and reformer 820 each comprise PCRs that are stacked and diffusion bonded plates as described with respect FIG. 9 and FIG. 11 respectively and then placed on their sides.

Also shown in FIG. 20-21, are gaseous hydrocarbon-steam header 2102 that feeds gaseous hydrocarbon-steam stream 174 to the gaseous hydrocarbon-steam channels on the gaseous hydrocarbon-steam plates of reformer 800 and reformer

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

111

stream header 2104 that collects the reformer stream 811 as it leaves pre-reformer 800 via the reformer stream channels. From header 2104, reformer stream 811 connects to reformer stream header 2110 that feeds the reformer stream inlet channels of the bounding plates and reformer plates that are included in reformer 820. FIG. 20-21 also include syngas stream header 2106 that collects the reformed streams leaving the bounding plates and the reformer plates of reformer 820 via the reformer stream outlet channels to form syngas stream 180. In FIG. 21, the combustion chamber and the reforming chamber created by stacking the plates are shown capped off with penetration caps 2108, which may be connected, such as welded or otherwise connected over the combustion chamber and the reforming chamber penetrations on the endplate of the reformer 820.

All publications and patent applications mentioned in this specification are herein incorporated by reference to the same extent as if each individual publication or patent application was specifically and individually indicated to be incorporated by reference.

While preferred embodiments of the present invention have been shown and described herein, it will be obvious to those skilled in the art that such embodiments are provided by way of example only. It is intended that the following claims define embodiments of the scope of the invention and that methods and structures within the scope of these claims and their equivalents be covered thereby.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

112

Claims:

1. A gaseous hydrocarbon-steam reforming process comprising:
partially combusting the fuel in a first fuel/air mixture stream to heat the fuel/air
mixture stream for use during reforming of a gaseous hydrocarbon-steam stream;
5 combusting a second fuel/air mixture stream to heat an air stream for use during
reforming of the gaseous hydrocarbon-steam stream; and
reforming the gaseous hydrocarbon-steam stream to form a syngas stream and a
flue gas stream.
2. The process of claim 1, further comprising:
10 reducing metal dusting and/or coking during the reforming step by heating and
pre-reforming the gaseous hydrocarbon-steam stream in multiple pre-reforming
stages, prior to reforming the gaseous hydrocarbon-steam stream.
3. The process according to claim 2, wherein heating comprises recovering
heat from the flue gas stream into the gaseous hydrocarbon-steam stream in a heat
15 exchanger.
4. The process of claim 1, wherein said reforming comprises at least three
stages of:
i) heating the gaseous hydrocarbon-steam stream by recovering heat from the
heated air stream to form a heated reformer stream and a cooled air stream;
20 ii) reforming at least a portion of the heated reformer stream; and
iii) combusting a portion of the partially combusted fuel/air mixture stream in the
presence of the cooled air stream to re-heat the cooled air stream.
5. The process of claim 4, wherein an amount of the fuel/air mixture supplied
to the combusting step of each of the at least three stages is passively controlled.
- 25 6. The process of claim 5, wherein said passive control is accomplished by
balancing pressure drops in the fuel and air lines throughout the gaseous
hydrocarbon-steam reforming process.
7. The process of claim 1, wherein said process has a hydrocarbon conversion
of greater than 50%.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

113

8. The process of claim 1, wherein said process has an energy efficiency of greater than 50%.
9. The process of claim 1, wherein metal dusting and coking conditions are avoided within all heat exchangers, pre-reforming stages and reforming stages
5 within the process.
10. A gaseous hydrocarbon-steam reforming process comprising:
- a) preheating one or more air streams to form one or more preheated air streams;
 - b) combining at least one air stream with a portion of at least one fuel stream
10 to form a fuel/air mixture having a temperature below metal dusting conditions;
 - c) partially combusting the fuel in a portion of the fuel/air mixture to form a heated fuel stream having a temperature above metal dusting conditions for use in the reformer stages;
 - d) combusting a portion of the fuel/air mixture in the presence of at least one
15 of the preheated air streams to form a heated air stream having a temperature above metal dusting conditions for use in the reformer stages;
 - e) heating one or more water streams to form steam;
 - f) mixing the steam with one or more gaseous hydrocarbon streams to form a gaseous hydrocarbon-steam stream;
 - 20 g) heating and partially reforming the gaseous hydrocarbon-steam stream in one or more pre-reforming stages to form a reformer stream, wherein throughout the one or more pre-reforming stages the gaseous hydrocarbon-steam stream has a combination of temperature and composition that avoids metal dusting and coking conditions;
 - 25 h) reforming the reformer stream in one or more reformer stages to form a syngas stream and a flue gas stream, wherein throughout the one or more reforming stages the reformer stream has a combination of temperature and composition that avoids metal dusting and coking conditions;
 - i) recovering heat from the flue gas stream to provide heat to the pre-
30 reforming stages in step g) and to provide preheating to the water stream; and

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

114

- f) recovering heat from the syngas stream to preheat the air stream from step a) and to provide heat to form steam in step e).
11. The process according to claim 10, wherein each of said pre-reforming stages comprises:
- 5 i) recovering heat from said flue gas stream to heat said gaseous hydrocarbon-steam stream; and
- ii) partially reforming the heated gaseous hydrocarbon-steam stream.
12. The process according to claim 10, wherein said reforming and re-heating the reformer stream in one or more reformer stages to form a syngas stream and a
- 10 flue gas stream comprises multiple stages of:
- i) heating the reformer stream by recovering heat from the heated air stream in a heat exchanger to form a heated reformer stream and a cooled air stream,
- ii) reforming at least a portion of the heated reformer stream; and
- iii) combusting a portion of the heated fuel stream in the presence of the cooled
- 15 air stream to form the heated air stream for the next stage.
13. The process according to claim 11, further comprising quenching at least a portion of the syngas stream in a quench heat exchanger.
14. An apparatus for steam reforming of a gaseous hydrocarbon comprising:
- a) a fuel pre-heater that partially combusts the fuel in a first fuel/air mixture to
- 20 form a heated fuel stream, the heated fuel stream being combusted in a reformer module;
- b) an air pre-heater that combusts a portion of a second fuel/air stream in the presence of an air stream to form a heated air stream, the heated air stream supplying heat to the reformer module;
- 25 c) a reformer module for forming a syngas stream from a reformer stream.
15. The apparatus of claim 14, wherein said reformer module comprises one or more pre-reformer stages and one or more reformer stages.
16. The apparatus according to claim 15, wherein each of said pre-reformer stages comprise a heat exchanger and a catalyst chamber.

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

115

17. The apparatus according to claim 16, wherein said pre-reformer stages are configured to recover heat via the heat exchanger from a flue gas stream leaving the reformer module.
18. The apparatus of claim 15, wherein said reformer stages comprise:
- 5 i) a heat exchanger that heats the reformer stream by recovering heat from the heated air stream to form a cooled air stream;
 - ii) a reforming bed that reforms the heated reformer stream; and
 - iii) a combustion chamber that combusts a portion of the heated fuel stream to re-heat the cooled air stream.
- 10 19. The apparatus of claim 18, wherein said apparatus includes a fuel distribution control network configured for passive control of the amount of the heated fuel stream supplied to each combustion chamber in the reformer stages.
20. The apparatus according to claim 14, wherein said apparatus further comprises at least one heat exchanger that recovers heat from said syngas stream
15 after it leaves the reformer module.
21. The apparatus according to claim 20, wherein said at least one heat exchanger comprises at least one quench heat exchanger that recovers heat from a portion of said syngas stream.
22. The apparatus according to claim 20, where said at least one heat
20 exchanger comprises a multi-stream heat exchanger.
23. The apparatus of claim 14, wherein said apparatus is configured to avoid or reduce metal dusting and coking conditions within all heat exchangers, pre-reforming stages and reforming stages.
24. The apparatus of claim 14, further comprising a water-gas shift reactor that
25 increases the concentration of hydrogen in the syngas stream after the syngas stream leaves the reformer module.
25. An apparatus for steam reforming of a gaseous hydrocarbon comprising:
- a) a syngas heat recovery heat exchanger that recovers heat from a syngas stream to heat at least one air stream;

WO 2008/154678

PCT/AU2008/000870

116

- b) an air flow splitter that splits the air stream into a first air stream and a second air stream, the first air stream connecting to a fuel stream to form a fuel/air mixture;
- c) a fuel flow splitter that splits the fuel/air mixture into a first fuel/air stream and a second fuel/air stream, the first fuel/air stream connecting to a fuel pre-heater and the second fuel/air stream connecting to an air pre-heater;
- d) a fuel pre-heater that partially combusts the fuel in the first fuel/air stream to form a heated fuel stream for use in the reformer;
- e) an air pre-heater that combusts the second fuel/air stream in the presence of the second air stream to form a heated air stream for use in the reformer;
- f) a pre-reformer that partially reforms a heated gaseous hydrocarbon stream in the presence of steam to form a reformer stream;
- g) a reformer that reforms the reformer stream to form a syngas stream;
- h) a quench exchanger that recovers heat from the syngas stream to form steam from a water stream for the pre-reformer.
26. The apparatus of claim 25, wherein said pre-reformer comprises a printed circuit reactor.
27. The apparatus according to claim 25, wherein said reformer comprises a printed circuit reactor.

(57) Abstract: The present invention relates to a gaseous hydrocarbon-steam reforming process and system (100) comprising: partially combusting a first fuel/air mixture stream (102) to heat the fuel/air mixture stream for use during reforming of a gaseous hydrocarbon-steam stream; combusting a second fuel/air mixture stream to heat an air stream for use during reforming of the gaseous hydrocarbon-steam stream; and reforming the gaseous hydrocarbon-steam stream to form a syngas stream (110) and a flue gas stream (112). The reforming process of the invention is small-scale but nevertheless capital and operating-cost competitive with large-scale systems.

FIG. 1A

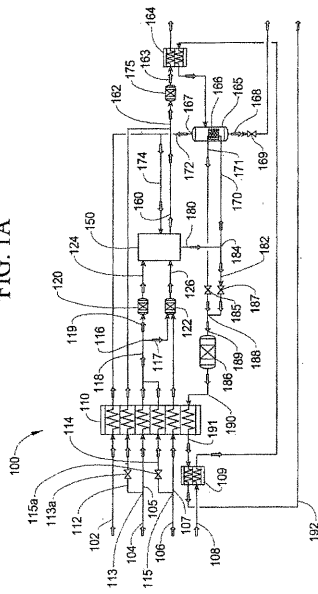
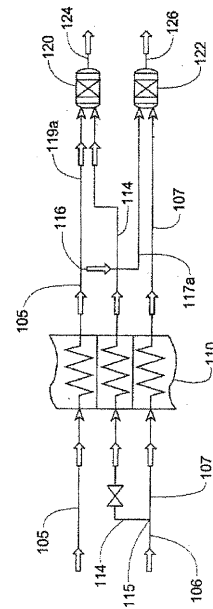


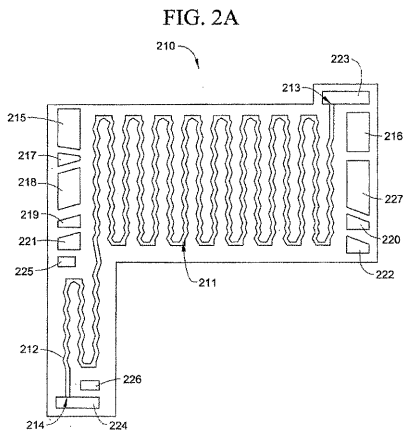
FIG. 1B



WO 2008/154678

3/35

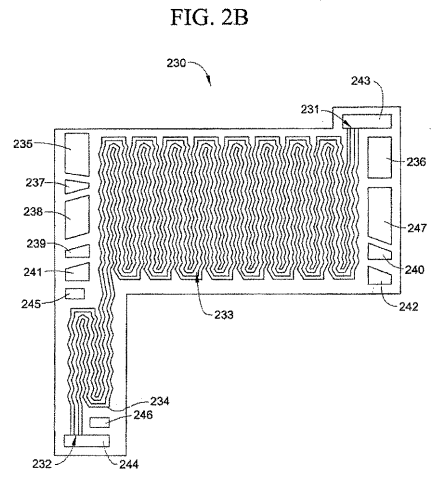
PCT/AU2008/000870



WO 2008/154678

4/35

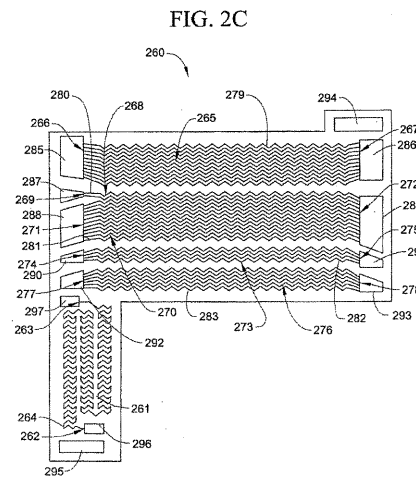
PCT/AU2008/000870



WO 2008/154678

5/35

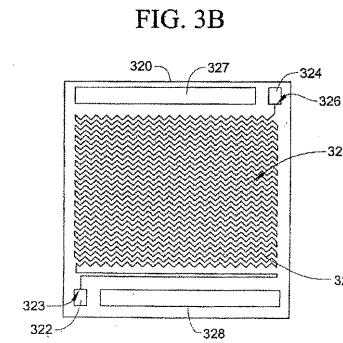
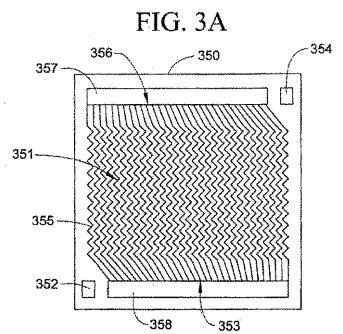
PCT/AU2008/000870



WO 2008/154678

6/35

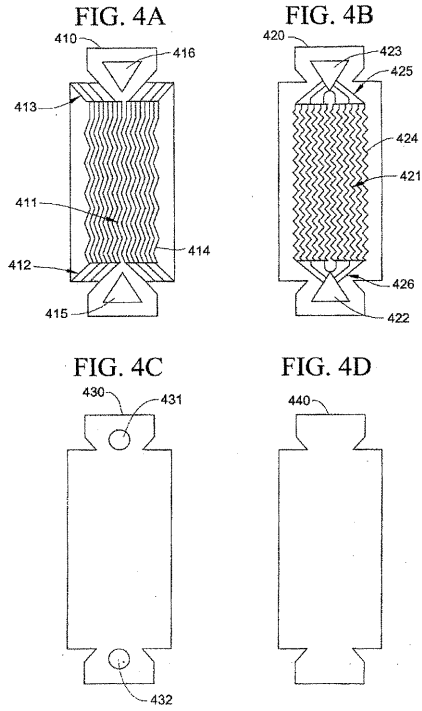
PCT/AU2008/000870



WO 2008/154678

7/35

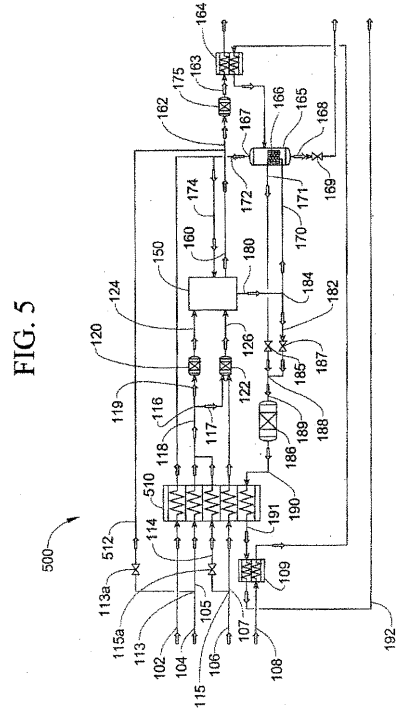
PCT/AU2008/000870



WO 2008/154678

8/35

PCT/AU2008/000870

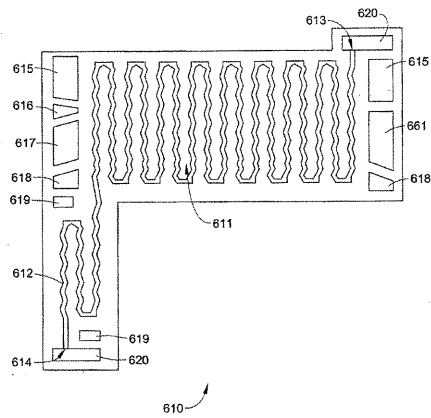


WO 2008/154678

9/35

PCT/AU2008/000870

FIG. 6A

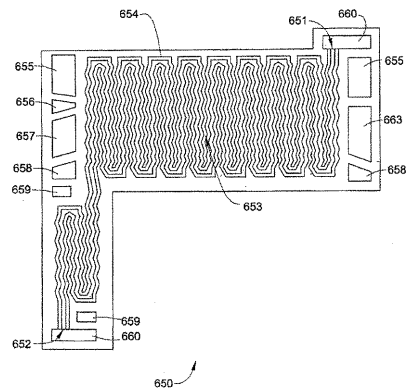


WO 2008/154678

10/35

PCT/AU2008/000870

FIG. 6B

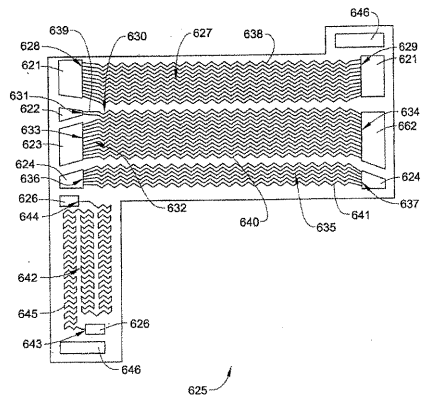


WO 2008/154678

11/35

PCT/AU2008/000870

FIG. 6C

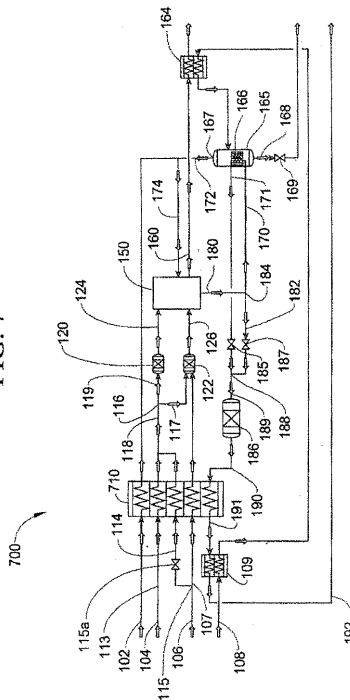


WO 2008/154678

12/35

PCT/AU2008/000870

FIG. 7

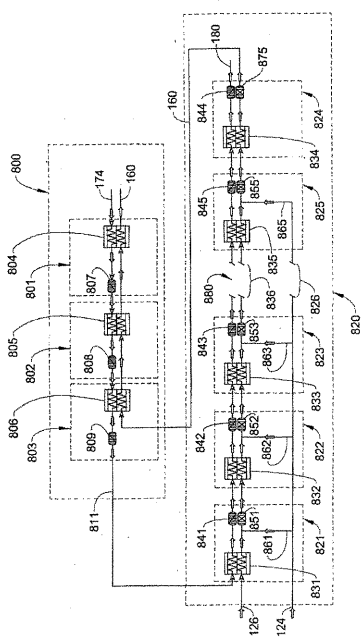


WO 2008/154678

13/35

PCT/AU2008/000870

FIG. 8

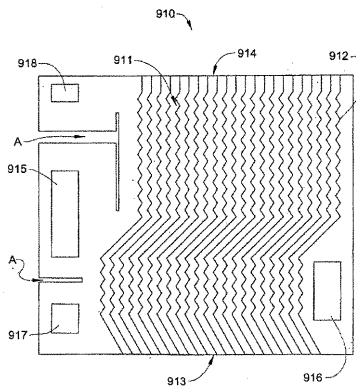


WO 2008/154678

14/35

PCT/AU2008/000870

FIG. 9A

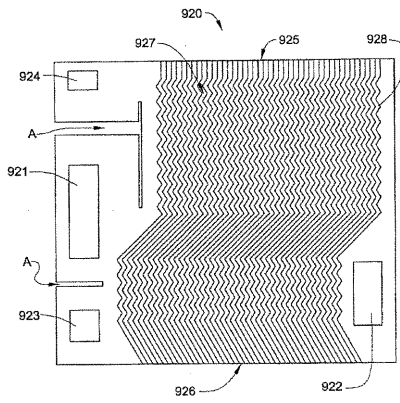


WO 2008/154678

15/35

PCT/AU2008/000870

FIG. 9B

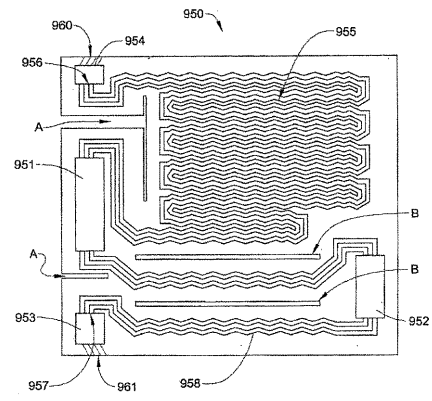


WO 2008/154678

16/35

PCT/AU2008/000870

FIG. 9C

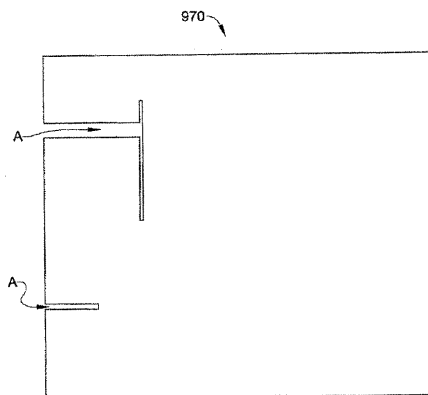


WO 2008/154678

17/35

PCT/AU2008/000870

FIG. 9D

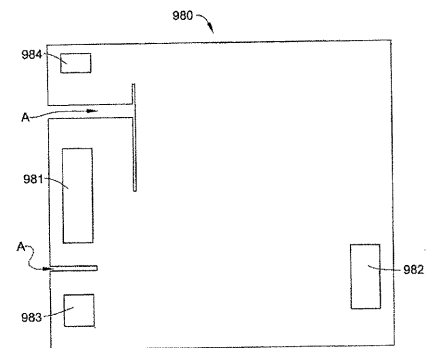


WO 2008/154678

18/35

PCT/AU2008/000870

FIG. 9E



WO 2008/154678

19/35

PCT/AU2008/000870

FIG. 10A

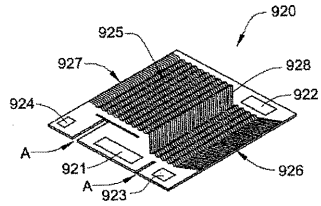
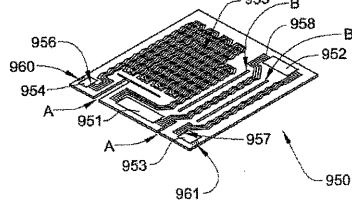


FIG. 10B

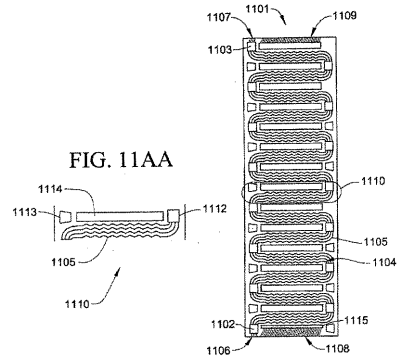


WO 2008/154678

20/35

PCT/AU2008/000870

FIG. 11A

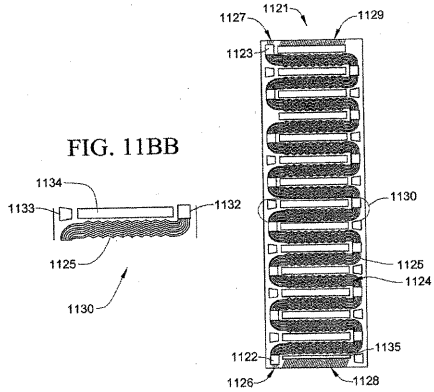


WO 2008/154678

21/35

PCT/AU2008/000870

FIG. 11B

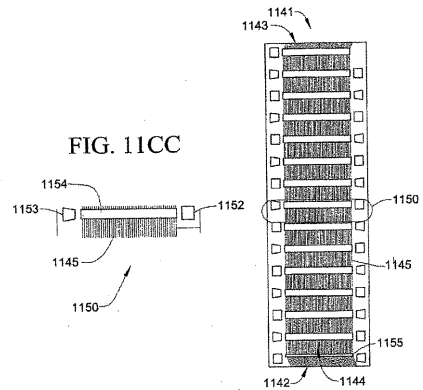


WO 2008/154678

22/35

PCT/AU2008/000870

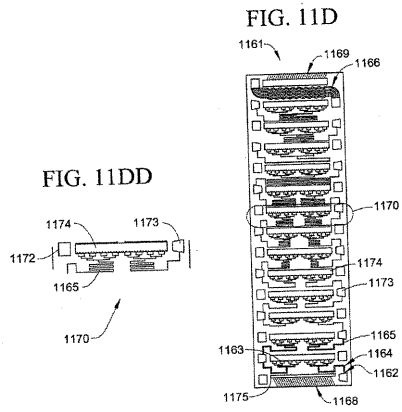
FIG. 11C



WO 2008/154678

23/35

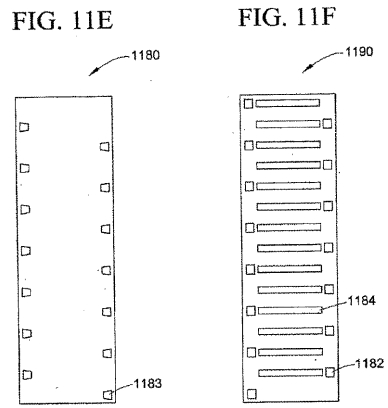
PCT/AU2008/000870



WO 2008/154678

24/35

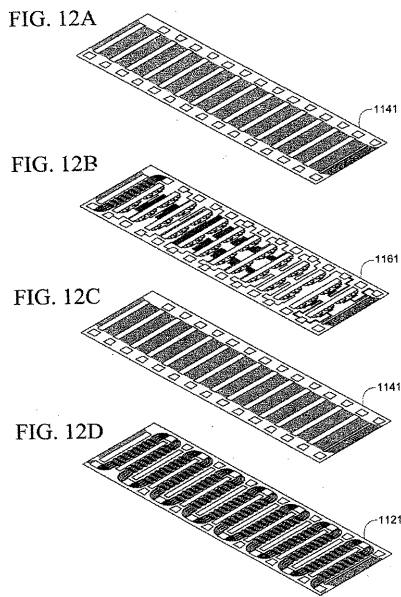
PCT/AU2008/000870



WO 2008/154678

25/35

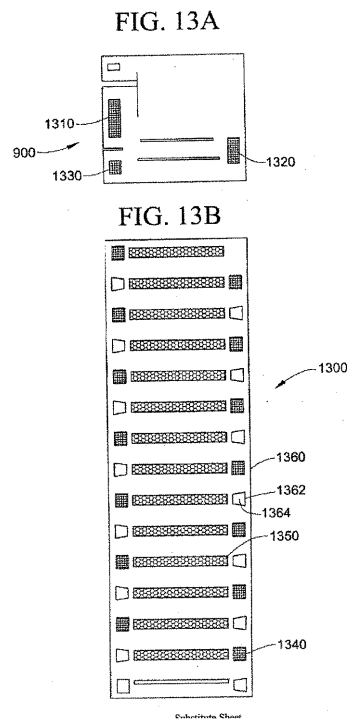
PCT/AU2008/000870



WO 2008/154678

26/35

PCT/AU2008/000870

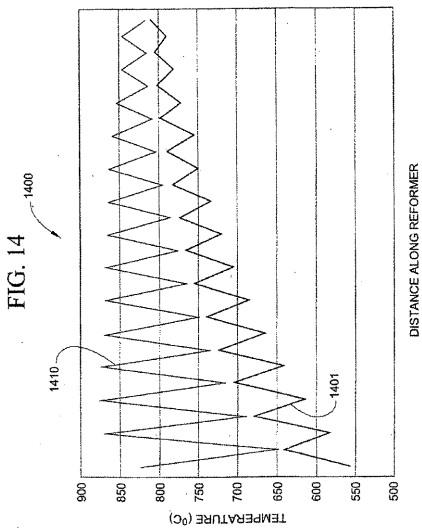


Continued on Next Page

WO 2008/154678

27/35

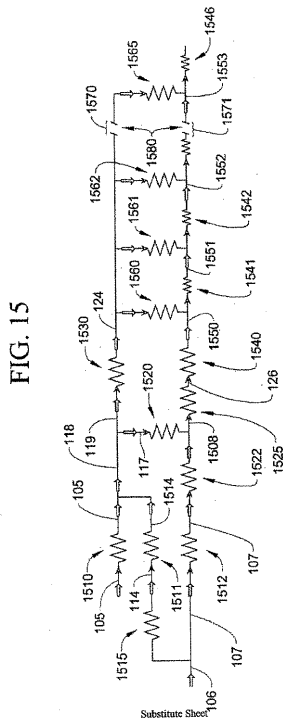
PCT/AU2008/000870



WO 2008/154678

28/35

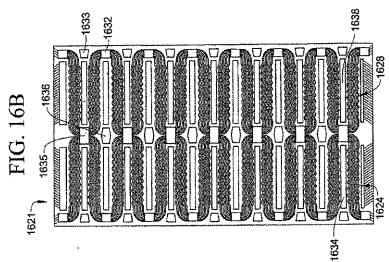
PCT/AU2008/000870



WO 2008/154678

29/35

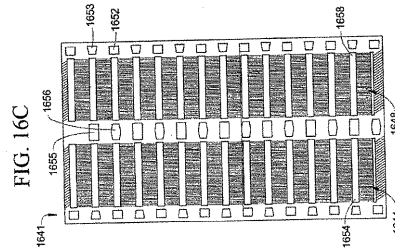
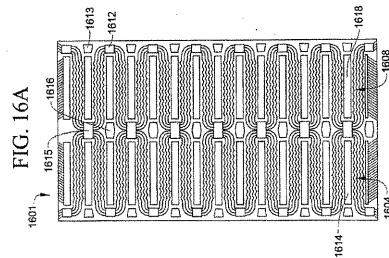
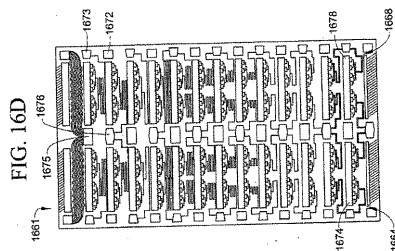
PCT/AU2008/000870



WO 2008/154678

30/35

PCT/AU2008/000870

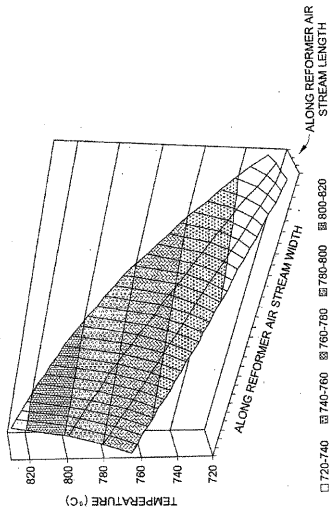


WO 2008/154678

31/35

PCT/AU2008/000870

FIG. 17

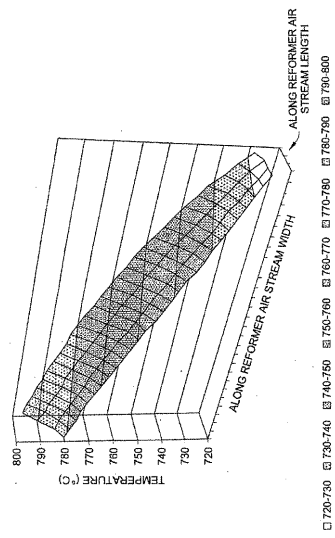


WO 2008/154678

32/35

PCT/AU2008/000870

FIG. 18

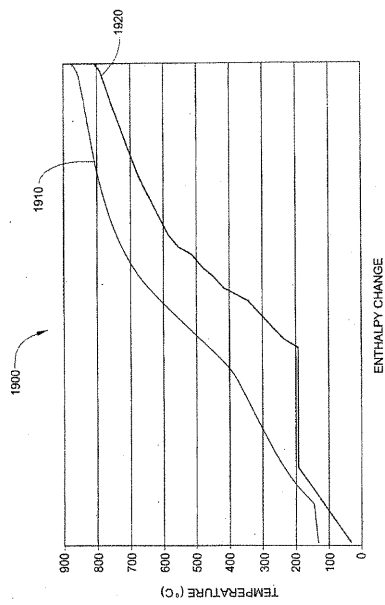


WO 2008/154678

33/35

PCT/AU2008/000870

FIG. 19



WO 2008/154678

34/35

PCT/AU2008/000870

FIG. 20

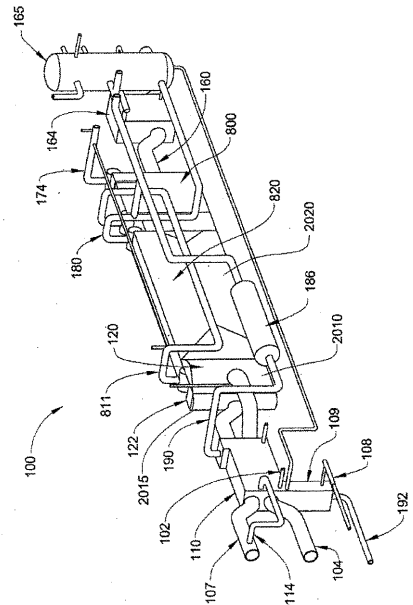


FIG. 21

