

权 利 要 求 书

1、一种有机质转化工艺，其特征在于，包括如下步骤：

配制含有催化剂和有机质的浆液，所述催化剂为铁氧化合物、铁氧化合物的脱硫废剂或铁氧化合物的脱硫废剂的再生物中的至少一种，所述浆液为含水浆液；

将所述浆液与纯 CO 或含 CO 的气体混合进行一级转化反应，反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1: (0.5~5)，制得转化产物。

2、根据权利要求 1 所述的有机质转化工艺，其特征在于，向所述催化剂中加入含硫物质至反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1: (0.5~5)，优选为 1: (0.5~2)，更优选为 1: (1~2)。

3、根据权利要求 2 所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述含硫物质为硫磺、硫化氢、二硫化碳中的至少一种。

4、根据权利要求 1-3 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述含水浆液中的水来自所述有机质本身自带的水，以所述有机质的总重计，所述有机质的含水率为 500ppm-20%，优选为 2%-10%；或，

所述含水浆液中的水来自外界添加的水。

5、根据权利要求 1-4 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述含 CO 的气体中 CO 的体积含量不小于 15%，优选为不小于 50%，最优选为不小于 90%。

6、根据权利要求 5 所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述含 CO 的气体为 CO 与 H₂ 的混合气或者合成气。

7、根据权利要求 1-6 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述铁氧化合物的脱硫废剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂、以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂的废剂、以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂中的至少一种；或，

所述铁氧化合物的脱硫废剂的再生物为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物、以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物、以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物中的至少一种。

8、根据权利要求 7 所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述氧化铁为三氧化二铁和/或四氧化三铁。

9、根据权利要求 8 所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述三氧化二铁为 α -Fe₂O₃、 α -Fe₂O₃·H₂O、 γ -Fe₂O₃、 γ -Fe₂O₃·H₂O、无定形 Fe₂O₃、无定形 Fe₂O₃·H₂O 中的至少一种；

所述四氧化三铁为立方晶系的四氧化三铁；

所述 FeOOH 为 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH、 δ -FeOOH、 θ -FeOOH 和无定形 FeOOH 中的

至少一种。

10、根据权利要求 1-9 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述铁氧化合物的脱硫废剂的再生物是通过浆液法对铁氧化合物的脱硫废剂进行氧化、硫化和氧化后得到的再生物。

11、根据权利要求 10 所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述铁氧化合物的脱硫废剂的再生方法，包括如下步骤：

将所述铁氧化合物的脱硫废剂与水或碱溶液混合，配制成浆液；

向所述浆液中添加氧化剂，发生一次氧化反应；

向所述氧化反应后的浆液中添加硫化剂，发生硫化反应；

向所述硫化反应后的浆液中添加氧化剂，发生二次氧化反应；

循环进行所述硫化反应和所述二次氧化反应；

对所述二次氧化反应后的浆液进行固液分离，得到所述铁氧化合物的脱硫废剂的再生物。

12、根据权利要求 1-11 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述一级转化反应的反应压力为 5-22MPa，反应温度为 100-470℃。

13、根据权利要求 12 所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述一级转化反应的反应时间不小于 15min，优选为 15-120min。

14、根据权利要求 1-13 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述浆液中，所述催化剂的含量为 0.1~10wt%；

所述催化剂的平均粒径为 0.1 μ m-5mm，优选为 5 μ m-100 μ m，最优选为 5-50 μ m。

15、根据权利要求 1-14 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，将所述浆液与纯 CO 或含 CO 的气体混合进行一级转化反应，包括如下步骤：

将纯 CO 或含 CO 的气体加压至 5-22MPa、加温至 150-600℃后，通入反应体系中，并与进入反应体系中的所述浆料发生一级转化反应。

16、根据权利要求 1-14 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，将所述浆液与纯 CO 或含 CO 的气体混合进行一级转化反应，包括如下步骤：

将部分纯 CO 或含 CO 的气体加压至 5-22MPa、加温至 150-600℃后，通入所述浆液中，并随所述浆液进入反应体系中发生一级转化反应；

其余部分加压至 5-22MPa、加温至 300-600℃后，通入反应体系中，并与进入其中的所述浆料发生一级转化反应。

17、根据权利要求 1-16 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述纯 CO 或含 CO 的气体与所述浆液的体积比为 (50-10000):1，优选为 (100-5000):1

18、根据权利要求 1-17 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述反应体系是在反应器中进行，所述反应器为悬浮床反应器、浆态床反应器、鼓泡床反应器、沸腾床反应器、单釜反应器中的任一种；或者，

所述反应器为悬浮床反应器、浆态床反应器、鼓泡床反应器、沸腾床反应器、单釜反应器中的任一种或多种中的一个或多个进行串联或并联。

19、根据权利要求 1-18 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，在进行所述一级转化反应之前，还包括对所述浆液进行加压和加温，所述加压的压力为 5Mpa-22Mpa，所述加温的温度为 50-430℃。

20、根据权利要求 1-19 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述含 CO 的气体来自对碳氢化合物进行气化后得到。

21、根据权利要求 20 所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述气化的温度为 350-1600℃，压力为 1MPa-20MPa；

所述碳氢化合物为煤、矿物油、焦炭、生物质、生物再生油、天然气、甲烷、沼气、甲醇、乙醇中的至少一种。

22、根据权利要求 1-21 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，还包括将所述转化产物与纯 CO、含 CO 的气体混合进行二级转化反应，制得油品，二级转化反应控制反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1: (0.5~5) 的条件下进行的。

23、根据权利要求 22 所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述二级转化反应的反应压力为 5-22MPa，反应温度为 100-470℃。

24、根据权利要求 22 或 23 所述的有机质转化工艺，其特征在于，一级转化反应的反应温度为 100-350℃，二级转化反应的反应温度为 300-470℃，且一级转化反应的温度低于二级转化反应的温度。

25、根据权利要求 22-24 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，一级转化反应的的反应时间不小于 15min，优选为 15-120min，更优选为 15~60min；

二级转化反应的反应时间不小于 15min，优选为 15-120min，更优选为 15~60min。

26、根据权利要求 22-25 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，在一级转化反应之后，二级转化反应之前，还包括对转化产物进行分离并分别收集轻质油品和重质油品的步骤；

还包括向转化产物中添加所述催化剂和/或加氢催化剂的步骤；

优选地，所述加氢催化剂由载体和负载其上的活性成分组成，以所述加氢催化剂的总重计，所述活性成分的负载量为 0.5-15%；

所述活性成分为 Mo、Mn、W、Fe、Co、Ni 或 Pd 的氧化物中的一种或多种；所述载体为二氧化硅、三氧化二铝、沸石、分子筛中的至少一种。

27、根据权利要求 1-26 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述有机质为生物质时，所述浆液的配制包括以下步骤：

原料预处理：收集生物质，粉碎至粒径为 $0.2\mu\text{m}$ -5cm；

压缩：将粉碎后的生物质进行压缩成型；

二次粉碎：将压缩成型后的生物质再次粉碎处理，粉碎至粒径为 $0.1\text{-}500\mu\text{m}$ ，得生物质粉末；

配浆：将生物质粉末与流动介质混合，得到含生物质颗粒的混合浆液，生物质粉末质量占混合浆液的 10-60%；

其中，所述催化剂在上述步骤中的任一步骤中加入。

28、根据权利要求 27 所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述压缩成型后物料的真密度在 $0.75\text{-}1.5\text{kg/m}^3$ 之间。

29、根据权利要求 27 或 28 所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述压缩步骤中，压缩压力为 $0.5\text{-}5\text{MPa}$ ，压缩温度为 $30\text{-}60^\circ\text{C}$ 。

30、根据权利要求 27-29 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述催化剂的用量为浆液的 0.1-10%。

31、根据权利要求 27-30 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述研磨制浆为搅拌制浆，分散制浆，乳化制浆，剪切制浆，均质制浆或胶体磨制浆。

32、根据权利要求 27-31 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述生物质为农作物秸秆、木屑、油渣、树叶或藻类中的一种或多种；

所述流动介质为油或水，所述油为地沟油、酸败油、废润滑油、废机油、重油、渣油、洗油、葱油中的一种或多种。

33、根据权利要求 22-26 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，还包括对所得油品进行第一次分离，收集轻组分和重组分；对所述重组分进行减压蒸馏，收集轻质馏分；将所述轻组分和所述轻质馏分混合进行加氢反应，收集加氢产物；对所述加氢产物进行分馏，得到轻质油。

34、根据权利要求 33 所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述减压蒸馏的温度为 $320\text{-}400^\circ\text{C}$ ，压力为 $5\text{-}20\text{kPa}$ 。

35、根据权利要求 33 或 34 所述的生物质两级转化精制工艺，其特征在于，所述加氢反应的反应条件如下：

反应温度为 $300\text{-}440^\circ\text{C}$ ；

反应压力为 $6\text{-}25\text{MPa}$ ；

氢油体积比为 $1000\text{-}3000$ ；

空速为 $0.3\text{-}2\text{h}^{-1}$ 。

36、根据权利要求 33-35 所述的生物质两级转化精制工艺，其特征在于，所述分馏的温度为 340~390℃。

37、根据权利要求 33-36 任一项所述的生物质两级转化精制工艺，其特征在于，还包括收集所述减压蒸馏步骤后所得部分馏分油和所述分馏步骤所得重质油，并将所述部分馏分油和所述重质油作为所述孔隙填充油和/或溶剂油的步骤。

38、根据权利要求 33-37 任一项所述的生物质两级转化精制工艺，其特征在于，所述加氢产物在进行分馏之前，还包括对所述加氢产物进行第二次分离，分别得到氢气、气相轻烃和液相的步骤，并将其中的氢气循环用于所述加氢反应中。

39、根据权利要求 33-38 任一项所述的生物质两级转化精制工艺，其特征在于，所述加氢催化剂为下述催化剂中的至少一种：

(1) 无定型氧化铁和/或无定型羟基氧化铁；

(2) 负载活性成分的无定型氧化铝，所述活性成分为第 VIB 金属、第 VIIB 金属或第 VIII 族金属的氧化物中的至少一种，所述活性成分的含量为 10-25 wt%。

40、根据权利要求 1-21 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，还包括将所述转化产物与氢气混合进行二级转化反应，制得油品，所述转化反应控制反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1: (0.5~5) 的条件下进行的。

41、根据权利要求 40 所述的有机质转化工艺，其特征在于，一级转化反应和二级转化反应的反应压力均为 5-22MPa，反应温度均为 100-470℃。

42、根据权利要求 40 或 41 所述的有机质转化工艺，其特征在于，一级转化反应的反应温度为 100-400℃，二级转化反应的反应温度为 300-470℃。

43、根据权利要求 40-42 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，一级转化反应的反应时间不小于 15min，优选为 15-120min，更优选为 15~60min；

二级转化反应的反应时间不小于 15min，优选为 15-120min，更优选为 15~60min。

44、根据权利要求 40-43 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，还包括向转化产物中添加所述催化剂和/或加氢催化剂的步骤。

45、根据权利要求 44 所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述加氢催化剂由载体和负载其上的活性成分组成，以所述加氢催化剂的总重计，所述活性成分的负载量为 0.5-15%。

46、根据权利要求 44 或 45 所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述活性成分为 Mo、Mn、W、Fe、Co、Ni 或 Pd 的氧化物中的一种或多种；

所述载体为二氧化硅、三氧化二铝、沸石、分子筛中的至少一种。

47、根据权利要求 44-46 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，在一级转化反应之后，二级转化反应之前，还包括对转化产物进行分离并分别收集轻质油品和重质油品的步骤。

48、根据权利要求 40-47 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，还包括对所述油品进行第一次分离，收集轻组分和重组分；对所述重组分进行蒸馏分离，收集轻质馏分；将所述轻组分和所述轻质馏分混合进行加氢反应，收集加氢产物；对所述加氢产物进行分馏，得到轻质油。

49、根据权利要求 48 所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述加氢反应的反应条件如下：

反应温度为 300~450℃；

反应压力为 5~26 MPa；

氢油体积比为 1000~3000；

空速为 0.3~2h⁻¹。

50、根据权利要求 48 或 49 所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述分馏的温度为 300~400℃。

51、根据权利要求 48-50 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，还包括收集所述蒸馏分离步骤后所得部分馏分油和所述蒸馏步骤所得重质馏分，并将所述部分馏分油和所述重质馏分加入第一加氢反应的步骤。

52、根据权利要求 48-51 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述加氢产物在进行分馏之前，还包括对所述加氢产物进行第二次分离，分别得到氢气、气相轻烃和液相的步骤，并将其中的氢气循环用于所述二级转化反应和所述加氢反应中。

53、根据权利要求 1-18 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述有机质为生物和煤时，还包括配制含有催化剂、煤和生物质的含水浆液，包括：

生物质预处理：收集生物质，粉碎至粒径为 0.2μm~5cm；

生物质压缩：将粉碎后的生物质进行压缩成型；

生物质二次粉碎：将压缩成型后的生物质再次粉碎处理，粉碎至粒径为 0.1-500μm，得生物质粉末；

煤粉碎至粒径为 0.1-500μm，得煤粉；

将生物质粉末、煤粉与溶剂油混合，制浆，得到含水浆液；

其中，所述催化剂在上述步骤的中的任一步骤中加入。

54、根据权利要求 53 所述的有机质转化工艺，其特征在于，一级转化反应的反应压力为 5-22MPa，反应温度为 200-500℃。

55、根据权利要求 54 所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述转化反应的反应时间不小于 15min，优选为 15-120min。

56、根据权利要求 53-55 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述压缩成型后物料的真密度在 $0.75-2.0\text{kg/m}^3$ 之间；

所述压缩步骤中，压缩压力为 $0.5-10\text{MPa}$ ，压缩温度为 $30-70^\circ\text{C}$ ；

以生物质粉末与煤粉的总质量计，生物质粉末的质量占 $5-99\text{wt}\%$ ；和/或，

所述催化剂的用量为含水浆液的 $0.1-8\%$ ；和/或，

所述含水浆液中生物质粉末和煤粉的含量为 $10-60\text{wt}\%$ ，水含量为 $1-18\text{wt}\%$ 。

57、根据权利要求 53-56 中任一项所述的有机质转化工艺，其特征在于，所述制浆为研磨制浆，所述研磨制浆为搅拌制浆，分散制浆，乳化制浆，剪切制浆，均质制浆或胶体磨制浆；

所述研磨制浆的时间为 $8-60$ 分钟；

所述生物质为农作物秸秆、木屑、油渣、树叶、餐厨垃圾、粪便、动物尸体或藻类中的一种或多种；

所述溶剂油为动植物油、石油中的馏分油、煤焦油或自身加工产生的油品。