

一种有机质转化工艺

技术领域

本发明属于生物质利用、能源、化工技术领域，具体涉及一种有机质转化工艺。

背景技术

随着社会经济的快速发展，煤炭、原油、天然气、油页岩等化石类非再生能源日趋枯竭，与此同时，此种化石类非再生能源燃烧后所产生的 CO_2 、 SO_2 、 NO_x 等污染物所造成的环境污染也日益严重，这迫使人类不得不思考获取能源的途径及改善环境的方法。

目前，生物质液化技术成为获取能源的一种新的手段，该技术是生物质资源利用中的重要组成部分，其液化机理如下：生物质首先裂解成低聚体，然后再经脱水、脱羟基、脱氢、脱氧和脱羧基而形成小分子化合物，小分子化合物接着通过缩合、环化、聚合等反应而生成新的化合物。目前该技术主要分为间接液化和直接液化两大类，其中，生物质直接液化技术是指在溶剂或催化剂的作用下，采用水解、超临界液化或通入氢气、惰性气体，在适当的温度、压力下将生物质直接从固体液化成液体。整个过程中，主要涉及热解液化、催化液化和加压加氢液化等。

上述生物质液化工艺中，在进行液化之前，均需要对生物质原料进行脱水处理，增加了干燥成本，即便干燥，在整个工艺结束后，也会产生大量废水。再者上述液化工艺对反应气氛和催化剂要求严格，一般要采用纯氢气氛和贵金属催化剂，经济性较差。此外，上述液化工艺得到的油品的发热量偏低。

发明内容

因此，本发明要解决的技术问题在于克服现有的生物质液化工艺中，生物质原料需要脱水、反应气氛和催化剂要求严格、油品的发热量偏低及废水产生量大的缺陷，进而提供一种生物质原料无需脱水、反应气氛采用含 CO 的气氛、油品的发热量高、废水产生量低、甚至无废水产生的有机质转化工艺。

为此，本发明解决上述问题所采用的技术方案如下：

本发明所提供的有机质转化工艺，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。

进一步地，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)。

进一步地，所述含硫物质为硫磺、硫化氢、二硫化碳中的至少一种。

进一步地，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。

进一步地，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%。

进一步地，所述含 CO 的气体为 CO 与 H₂ 的混合气或者合成气。

进一步地，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。

进一步地，所述氧化铁为三氧化二铁和/或四氧化三铁。

进一步地，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。

进一步地，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 and 氧化后得到的再生物。

进一步地，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。

进一步地，所述一级转化反应的反应压力为 5-22MPa，反应温度为 100-470℃。

进一步地，所述一级转化反应的反应时间不小于 15min，优选为 15-120min。

进一步地，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。

进一步地，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。

进一步地，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。

进一步地，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

进一步地，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。

进一步地，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℃。

进一步地，所述含 CO 的气体来自对碳氢化合物进行气化后得到。

进一步地，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。

进一步地，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。

进一步地，所述二级转化反应的反应压力为 5-22MPa，反应温度为 100-470℃。

进一步地，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。

进一步地，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。

进一步地，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。

进一步地，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 μ 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 0.1-500 μ 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。

进一步地，所述压缩成型后物料的真密度在 0.75-1.5kg/m³之间。

进一步地，所述压缩步骤中，压缩压力为 0.5-5MPa，压缩温度为 30-60℃。

进一步地，所述催化剂的用量为浆液的 0.1-10%。

进一步地，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。

进一步地，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。

进一步地，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。

进一步地，所述减压蒸馏的温度为 320~400℃，压力为 5~20kPa。

进一步地，所述加氢反应的反应条件如下：

反应温度为 300~440℃；

反应压力为 6~25 MPa；

氢油体积比为 1000~3000；

空速为 $0.3\sim 2\text{h}^{-1}$ 。

进一步地，所述分馏的温度为 $340\sim 390^{\circ}\text{C}$ 。

进一步地，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。

进一步地，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。

进一步地，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 $10\sim 25\text{ wt}\%$ 。

进一步地，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 $1:(0.5\sim 5)$ 的条件下进行的。

进一步地，一级转化反应和二级转化反应的反应压力均为 $5\sim 22\text{MPa}$ ，反应温度均为 $100\sim 470^{\circ}\text{C}$ 。

进一步地，一级转化反应的反应温度为 $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ ，二级转化反应的反应温度为 $300\sim 470^{\circ}\text{C}$ 。

进一步地，一级转化反应的反应时间不小于 15min ，优选为 $15\sim 120\text{min}$ ，更优选为 $15\sim 60\text{min}$ ；

二级转化反应的反应时间不小于 15min ，优选为 $15\sim 120\text{min}$ ，更优选为 $15\sim 60\text{min}$ 。

进一步地，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。

进一步地，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 $0.5\sim 15\%$ 。

进一步地，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。

进一步地，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。

进一步地，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。

进一步地，所述加氢反应的反应条件如下：

反应温度为 $300\sim 450^{\circ}\text{C}$ ；

反应压力为 5~26 MPa;

氢油体积比为 1000~3000;

空速为 $0.3\sim 2\text{h}^{-1}$ 。

进一步地, 所述分馏的温度为 300~400℃。

进一步地, 还包括收集所述蒸馏分离步骤后所得部分馏分油和所述分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。

进一步地, 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。

进一步地, 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 $0.2\mu\text{m}\sim 5\text{cm}$;

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 $0.1\sim 500\mu\text{m}$, 得生物质粉末;

煤粉碎至粒径为 $0.1\sim 500\mu\text{m}$, 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。

进一步地, 一级转化反应的反应压力为 5~22MPa, 反应温度为 200~500℃。

进一步地, 所述转化反应的反应时间不小于 15min, 优选为 15~120min。

进一步地, 所述压缩成型后物料的真密度在 $0.75\sim 2.0\text{kg}/\text{m}^3$ 之间;

所述压缩步骤中, 压缩压力为 0.5~10MPa, 压缩温度为 30~70℃;

以生物质粉末与煤粉的总质量计, 生物质粉末的质量占 5~99wt%; 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 10~60wt%, 水含量为 1~18wt%。

进一步地, 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。

另外,所述有机质为生物质固体、生物质液体、矿物油中的至少一种。

所述生物质固体为农作物秸秆、木材、餐厨垃圾、粪便、动物尸体中的至少一种;所述生物质液体为动植物油脂和/或油渣。

进一步地,所述有机质为生物质固体时,另外一种配浆方式包括如下步骤:将所述有机质依次进行初粉碎、压缩和二次粉碎,而后与所述催化剂混合得到混合物,将所述混合物加入至溶剂中制浆,得到有机质含量为 10~60wt%的所述浆液。

进一步地,经过所述初粉碎和压缩后的所述有机质的堆密度不小于 0.4 g/cm^3 ,优选为不小于 0.8 g/cm^3 ,更优选于不小于 1 g/cm^3 。

所述二次粉碎后的所述有机质的平均粒度不大于 5mm,优选为不大于 1mm,更优选地,平均粒度不大于 $500\mu\text{ m}$ 、不大于 $300\mu\text{ m}$ 、不大于 $60\mu\text{ m}$ 、不大于 $50\mu\text{ m}$ 、不大于 $5\mu\text{ m}$ 、不大于 $1\mu\text{ m}$ 。

进一步地,所述压缩的压力为 0.5~3MPa、温度为 30~60℃。

进一步地,所述溶剂为水和/或油。

进一步地,所述溶剂中油含量不低于 20wt%,优选为不低于 50wt%,最优选为不低于 80wt%;

进一步地,所述油为动植物油脂、矿物油、馏分油或所述油品中的一种或多种。

另外,一个具体的实施方案中,固体生物质转化工艺,包括如下步骤:

配制含有催化剂和生物质的浆液,包括如下步骤:将所述固体生物质依次进行初粉碎、压缩造粒和二次粉碎,制得生物质粉末;

催化剂与第一溶剂油进行混合,并进行湿磨,得到含催化剂的预混浆液,所述含催化剂的预混浆液中催化剂的含量为 1~30wt%,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;

将所述生物质粉末、第二溶剂油和含催化剂的预混浆液在抽真空下进行捏混或搅拌混合,得到生物质含量为 5~60wt%、水含量为 0.1~20wt%的含有催化剂和生物质的浆液;

对所述含有催化剂和生物质的浆液进行加压和加温,将加压加温后的含有催化剂和生物质的浆液与含 CO 的气体混合在反应器中进行转化反应,反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:(0.5~5),所述反应器内反应压力为 5~22MPa,反应温度为 300~470℃,收集反应产物;

对所述反应产物进行分离,得到小于等于 360℃的生物质轻油和大于 360℃的生物质重油。

进一步地,所述固体生物质为植物杆径、果实、果壳、农林木材动物粪便、食品固体垃圾、以及富含纤维素、半纤维素、木质素的植物制品或废弃物中的至少一种;和/或,

所述第一溶剂油和第二溶剂油均为动植物油脂、矿物油、馏分油、渣油、煤焦油或所述固体生物质转化工艺制得的油品中的至少一种。

进一步地,所述含有催化剂和生物质的浆液中的水来自所述固体生物本身、催化剂、溶剂油带

入的水，或者，为外界添加至反应体系中水。

进一步地，所述转化反应的反应压力为 5-22MPa，反应温度为 300-470℃。

进一步地，所述转化反应的反应时间为 15-200min，优选 30~120min。

进一步地，所述初粉碎后生物质的平均粒径为 0.1-5cm；和/或，

所述压缩造粒得到的颗粒的直径 2-50mm，长度 3-100mm，所述视密度不小于 0.4 g/cm³，优选为不小于 0.8 g/cm³，含水率不大于 15%，优选不大于 10%；和/或，

所述生物质粉末的粒度不大于 5mm，优选为不大于 200μm，所述二次粉碎至少为一级粉碎。

进一步地，所述生物质粉末、第二溶剂油和含催化剂的预混浆液依次经过预混合器和搅拌罐进行混合时，采用抽真空系统维持预混合器和搅拌罐中的真空度为 1~95kpa，温度为 20-200℃。

进一步地，所述含有催化剂和生物质的浆液中，所述催化剂的含量为 0.1~10wt%；

所述催化剂的平均粒径为 0.1μm-500μm，优选为 5-50μm。

进一步地，所述初粉碎和二次粉碎采用的粉碎方法，包括但不限于以下方式：锤片式磨粉碎、辊式粉碎、球磨粉碎、棒磨粉碎、气流粉碎，超细微粉碎；

所述湿磨的方式包括但不限于以下方式：胶体磨、均质研磨、高速剪切乳化机。

进一步地，将所述含有催化剂和生物质的浆液进行加压和加温，将加压加温后的浆液与含 CO 的气体混合在反应器中进行转化反应，包括如下步骤：

将含 CO 的气体分成两部分，其中一部分加压至 5-22MPa、，通入所述含有催化剂和生物质的浆液中，并随所述含有催化剂和生物质的浆液经过换热或加热升温到 150~450℃后进入三相高返混浆态床反应器内发生生物质裂解、羰基化、变换和加氢反应；

剩余部分加压至 5-22MPa、换热或升温到 300-600℃后，通入三相高返混反应器内，并与进入其中的所述含有催化剂和生物质的浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应。

进一步地，所述含 CO 的气体与所述含有催化剂和生物质的浆液的体积比为（600-10000）：1。

进一步地，所述反应器为三相高返混浆态床反应器，所述三相高返混浆态床反应器为冷壁反应器或者热壁反应器，优选为冷壁反应器，冷壁反应器采用耐火砖或耐火浇注料进行隔热。

进一步地，将加压加温后的含有催化剂和生物质的浆液从反应器的底部进入反应器内进行转化反应，生成的反应产物从反应器的顶部送出；

反应产物进入热高压分离器进行气、液固分离，自热高压分离器底部出来的热高分液经减压系统减压后进入热低压分离器，将溶解于热高分液中的氢气以及其他轻组分分离并去除，去除氢气以及其他轻组分后的热低分液送至第二分离系统中，分离得到气体、生物质重油和固体残渣；

生物质重油一部分作为产品外排，另一部分与第一溶剂油和/或第一溶剂油混合进入缓冲罐内进行回炼。

进一步地，所述热高压分离器的控制参数为：压力为 5-22MPa、温度为 300-420℃；

热低压分离器的控制参数为：压力为 0.3-2.5MPa、温度为 280-390℃。

进一步地，热高压分离器顶部出来的热高分气进入冷却系统后，再进入第一分离系统，得到气体和生物质轻油，第一分离系统顶部的冷高分气送至循环气压缩系统进行升压，升压后的循环气从反应器侧壁通入其内和/或与含 CO 的气体混合循环使用。

进一步地，所述冷却系统的物料出口控制参数为：压力为 5-22MPa、温度为 50-200℃。

进一步地，所述减压系统包括设置在管道上的一个高压三通角阀、两个高压切断角阀、两个高压调节降压角阀、两个高压切断直通阀及上述四种阀门之间的连接管线，所述高压三通角阀入口管线与热高压分离器底部管线连接，所述高压三通角阀出口分为两路管线，每路管线分别与一个高压切断角阀的入口管线连接，所述高压切断角阀的出口管线与高压调节降压角阀的入口管线连接，所述高压调节降压角阀的出口管线与高压切断直通阀的入口管线连接，所述高压切断直通阀的出口管线分别于热低压分离器连接。

另外，本发明中第一分离系统由换热器、加热炉和分馏塔组成的常规分离装置。第二分离系统由分馏塔和换热器组成的常规的常压蒸馏分离或减压蒸馏分离系统。所述冷却系统由换热器、空冷器组成的冷却系统。

本发明的上述技术方案具有如下优点：

1、本发明所提供的有机质转化工艺，采用铁氧化物、铁氧化物的脱硫废剂或铁氧化物的脱硫废剂的再生物中的至少一种作为催化剂，并采用含水浆液，同时控制反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比，发现在 CO 存在下能有效地利用羰基化阻断有机质在裂解过程中的自由基缩聚，并实现 CO 和水的变换活性氢加氢，在该转化反应中，有机质特别是生物质固体无需脱水、可直接进行转化反应，生物质液体或矿物油中可额外加入水，在提高液化收率的同时，还能提高所制得油品的发热量，转化反应结束后，不会产生大量废水。

2、本发明提供的有机质转化工艺，进一步地，铁氧化物的脱硫废剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂、以 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 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；铁氧化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 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物、以 FeOOH 为活性成分的脱硫剂的废剂的再生物中的至少一种，通过利用上述催化剂配入适量硫磺，发现在 CO 气氛下，这些催化剂首先与 CO 结合，形成羰基化合物，再通过该羰基化合物将碳原子接枝在有机质（如生物质等）热裂解后所形成的小

分子活性位上，同时，在铁、硫元素的催化作用下还实现 CO 变换原位产氢以及催化加氢脱氧的效果，降低了油品的氧含量，大大提高了固体有机质的液化收率和长分子链向小分子转化的油品收率；

铁氧化合物的脱硫废剂的再生物是通过浆液法将铁氧化物交替进行硫化和氧化再生后得到的再生物，进一步地，通过多次硫化-氧化反应，在该过程中铁氧化物与铁硫化物晶相经历重构和转化，加之 S^{2-} 离子半径（0.18nm）大于 O^{2-} 离子半径（0.14nm），故随着 Fe-O 键和 Fe-S 键之间的转化，铁氧化合物的晶胞也经历收缩和膨胀，进而造成原本结构稳定的铁氧化物结晶颗粒变得疏松并崩裂，产生大量纳米铁化合物，该纳米铁化合物亲硫性好，极易被硫化。同时，该纳米铁化合物表面覆盖一层非极性的单质硫层，该单质硫层不仅能阻碍纳米铁化合物颗粒间的团聚长大，大大提高了其分散性，而且可以利用物质间存在的相似相容特性，使纳米铁化合物高度分散在非极性的油品中；再者，硫覆盖的纳米铁化合物因为硫-铁紧密相连和纳米铁化合物本身较小的粒径，从而使硫与纳米铁化合物在低温下就可以反应生成具有劣质重油加氢活性的磁黄铁矿（ $Fe_{1-x}S$ ），最终使此种方法得到的再生物粒径小，亲油性好，其结构成片状纳米结构，片与片之间被吸附的硫阻隔，避免了其团聚，大大提高了 CO 的吸附能力，增强了羰基化、变换产氢及加氢催化能力。

3、本发明提供的有机质转化工艺，通过将生物质固体依次进行初粉碎、压缩和二次粉碎，而后与催化剂混合得到混合物，将混合物加入至溶剂中研磨制浆，得到生物质含量为 10~60wt% 的所述浆液，本发明首创性地对生物质固体采用先压缩后二次粉碎的处理工艺，通过将生物质固体进行压缩处理，使松散的生物质固体先后经历坍塌、闭合等重新排位、机械变形的阶段，使得生物质固体的体积大幅度降低，由此可减少生物质的孔隙率，增大其密度和比重，使之有利于分散在油品中，并可提高其在油品中的含量，增加了反应物料的浓度，浆液中的固含量可高达 10~60wt%，同时由于浆液中生物质固体浓度的增加也必然会提高泵在单位时间内对生物质固体的输送量，从而提高整个液化工艺的效率、降低了工业成本和能耗；此外，生物质固体比重的增加还有利于生物质固体在浆液中的悬浮与分散，由此可降低浆液的粘度，实现浆液在管道中的顺利流动，避免堵塞管道，实现了泵的平稳运转与输送，同时也使得现有技术中不能作为液化溶剂的高粘度废油，例如废机油、地沟油、酸败油等，也能够得到利用。

4、本发明提供的有机质转化工艺，通过将初粉碎和压缩后的生物质的堆密度调控至不小于 0.4 g/cm^3 、将二次粉碎后的生物质的平均粒度调控至小于 5mm，通过上述调控方式，便于将其加入至溶剂中研磨制浆，提高其在浆液中的固含量；

通过将压缩温度控制在 30-60℃，在此温度下对生物质进行压缩可显著增强生物质固体的流变性，降低浆液的粘度，由此实现浆液在管道中的顺利流动，避免了管道的堵塞，实现了泵的平稳运转与输送。

5、本发明提供的有机质转化工艺，将反应原料与含 CO 的气体，输送至反应器中，在合适的温度、压力、气液比和催化剂的条件下，在反应器内发生裂化、羰基化、变换、加氢等反应；进一步地通过采用浆态床反应器，先将反应原料由反应器底部送入态床反应器中以发生反应，同时再向反应器内注入含 CO 的气体，如此在反应器内可以依靠气体、液体、固体各物料的不同比重并配合反应后轻质油品的产量所引起的比重差变化，实现各相态流速的差异性控制，使得生物质固体原料在反应器内由下至上发生裂化、羰基化、变换、加氢、反应，在此过程中即便比重大的生物质固体和催化剂固体颗粒随着气体和轻质油品上升，但在上部的含 CO 的气体作用下又回返至底部再次参与反应，根据反应器上、中、下部的物料密度适当调整进入反应器的浆液中的含 CO 的气体及其注入量，从而实现未转化的有机质在反应器内部的循环以及催化剂的平衡排出，由此可确保各种反应的充分进行，从而有利于提高有机质的转化率和生物油收率

6、本发明提供的有机质转化工艺，有机质不需要脱水，降低干燥的成本；在反应过程中用的是含 CO 的气体，该含 CO 的气体既可以是纯的 CO，也可以不纯，比如除了含有 CO，还可以含有氢气、硫化氢、甲烷等，还可以是煤炭、生物质、天然气、矿物油气化产的合成气，合成气中除了 CO 外，剩余部分气体可为含氢、二氧化碳或甲烷、乙烷的混合物，气体制造成本大大降低；在进行反应的过程中，用含 CO 的气体，并采用价格低廉的铁基催化剂或废剂作用下，实现裂解反应、羰基化反应、变换反应、加氢反应等联合工艺，容易提供充足的自由基团，避免有机质的碳化结焦，有机质转换率及液体收率高，反应温度和压力得到降低；该液化工艺产生的油品也可以用于前续工艺来配制浆液。

7、本发明提供的有机质转化工艺，进一步地，在浆液进入反应体系之前，将其加温加压至特定温度和压力，有效地提高了浆液的流动性和可输送性。

8、本发明提供的有机质转化工艺，进一步地，直接采用碳氢化合物气化后得到的含 CO 的气体，其富含 CO、H₂、H₂S、CO₂、甲烷等，且温度高达 250~600℃，从而无需气体净化，充分利用了含 CO 的气体的高温 and 压力，避免了含 CO 的气体降温至常温的能耗，降低了降温设备、净化设备、气体升压设备、气体升温设备的投资。

9、本发明提供的有机质转化工艺，进一步地，同时采用至少两次转化反应，可以根据不同性质的物料，不同的产品要求，可对温度、压力、气氛、供热方式、冷却方式、中间物料分离等不同的手段进行灵活调整。两级转化反应之间，还可分离出轻质物料，并将重质物料送入下一级继续进行转化反应；具体地，前级转化反应的反应压力高，后级转化反应的反应压力低，也可以前级转化反应的反应压力低，后级转化反应的反应压力高；两级转化反应的气体可以不同，前级转化反应的气体为纯 CO 或含 CO 的气体，其中含 CO 的气体中 CO 与 H₂ 的比例、纯 CO 均可以根据反应情况调

整气体组份比例和气体的量；两级转化反应可采用不同的配比催化剂或不同的催化剂。总之，分开进行二级转化反应的最大特点是反应温度相同、或不同，反应压力可相同、也可不同，提供的催化剂可以相同或不同，反应的混入气体的组成可以相同或不同，大大提高了操作的灵活性；

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，一级转化反应缓和、羰基化、裂解等为主，二级转化反应剧烈、变换加氢异构等为主，提高有机质的转化效果；

通过将初粉碎和压缩后的生物质的堆密度调控至不小于 0.7g/cm³、将二次粉碎后的生物质的平均粒度调控至 0.1-500μm，通过上述调控方式，便于将其加入至溶剂中研磨制浆，提高其在浆液中的固含量；

通过将压缩温度控制在 30-60℃，在此温度下对生物质进行压缩可显著增强生物质固体的流变性，降低浆液的粘度，由此实现浆液在管道中的顺利流动，避免了管道的堵塞，实现了泵的平稳运转与输送。

10、本发明提供的有机质转化工艺，进一步地，一级转化反应缓和、羰基化、裂解等为主，二级转化反应剧烈、变换加氢异构等为主，提高有机质的转化效果。本发明通过两次转化反应，能够保证生物质充分液化为液相，提高液体油收率。通过对第二级转化反应得到的产物进行分离，收集轻组分和重组分，然后对重组分进行减压蒸馏，收集轻质馏分，再将上述轻组分和轻质馏分混合进行加氢反应，能够将重组分中夹杂的轻质馏分通过减压蒸馏分离出来，同时将难加氢液化的重质馏分分离出去，有利于后续轻质油的转化；还能够使轻组分中夹杂的少许易轻质化的重组分通过加氢反应转化成轻组分，从而提高轻质油的收率，特别是轻质油中如石脑油等低馏程油的收率；并且使得残渣尽量富集结块，从而能够于减压蒸馏装置底部去除，降低了后续轻质油中残渣含量。经试验测试，生物质的转化率在 99%以上，所得液化油中，145℃以下的馏分占 22~31 wt%，145℃~360℃的馏分占 35~40wt%，360℃~520℃的馏分占 28~36 wt%，以及余量为馏程在 520℃以上的重质油占 1-4wt%，残渣含量不大于 5wt%。

通过收集减压蒸馏步骤后所得部分馏分油和分馏步骤所得重质馏分，并将其作为溶剂油来进行生物质煤油浆的配制，能有效降低溶剂油的成本，拓展溶剂油的来源，使之不局限于如重油等的外加溶剂油，从而使得溶剂油供应灵活、操作弹性大。

附图说明

为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案，下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图是本发明的一些实施方式，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得

其他的附图。

图 1 实施例 58 提供生物质液化生产轻质油的工艺流程示意图。

图 2 为本发明实施例 86 中固体生物质转化工艺的流程图；

图 3 为本发明实施例 86 中固体生物质的配浆流程图；

附图标记说明：

1-生物质浆液配制罐；5-悬浮床反应器；6-内循环悬浮床反应器；7-悬浮床加氢产物；8-热高压分离器；9-轻组分；10-重组分；11-高压差减压阀；12-蒸馏塔；13-塔顶油；14-侧线馏分油；15-固定床加氢反应器；16-固定床加氢产物；17-分离器；18-氢气；19-气相轻烃；20-馏分油；21-分馏塔；22-生物质石脑油；23-生物质柴油；24-生物质塔底油；25-残渣；26-氢气；

1-1-缓冲罐；2-1-低压泵；3-1-高压升压泵；4-1-第二换热系统；5-1-第一加热炉；6-1-第一换热系统；7-1-第二加热炉；8-1-悬浮床反应器；9-1-热高压分离器；10-1-冷却系统；11-1-减压系统；12-1-热低压分离器；13-1-第一分离系统；14-1-第二分离系统；15-1-循环气压缩系统；16-1-新鲜气压缩系统；V1-高压三通角阀；V2-第一高压切断阀；V3-第二高压切断阀；V4-第一高压调节降压角阀；V5-第二高压调节降压角阀；V6-第一高压切断直通阀；V7-第二高压切断直通阀。

具体实施方式

下面将对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

实施例 1

本实施例提供了一种生物质和溺水油共转化工艺，包括如下步骤：

生物质的预处理：

水稻秸秆和芦苇秸秆作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为 4%，将该水稻秸秆和芦苇秸秆送入超微粉碎机进行初粉碎，初粉碎后的中位粒径为 100 μm ，而后将初粉碎后的水稻秸秆和芦苇秸秆送入压块机中在 30℃ 的温度、3MPa 的压力下进行压缩，挤压成型至其堆密度为 0.8g/cm³，之后进行二次粉碎，经二次粉碎后的平均粒度为 3 mm，备用；

催化剂：

催化剂为以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂，其中，所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中，可溶性铁盐 Fe(NO₃)₃·9H₂O 为 6g，铁盐络合剂三乙醇胺 9g，无定形羟基氧化铁 15g；

上述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂用于脱除废气中 H₂S 的过程如下：将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段，于 30℃ 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量

$\leq 0.01\text{ppm}$ 时, 收集所述脱硫段内的废弃物, 即为本实施例中的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂;

加入硫磺: 检测本实施例中以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂中铁元素与硫元素的摩尔比, 若铁元素与硫元素的摩尔比未达到 1:5, 则向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:5, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:5;

若铁元素与硫元素的摩尔比大于 1:5, 则可通过溶剂萃取或者加热熔硫等方式, 脱除多余的硫;

生物质浆液的配制:

将预处理得到的生物质与上述催化剂混合得到混合物, 将上述混合物加入水油中搅拌并研磨制浆, 形成浆液, 经检测, 该浆液中水稻秸秆和芦苇秸秆的总含量为 60wt%, 该浆液的粘度为 $500\text{mPa} \cdot \text{s}$ (50°C), 在上述浆液中, 催化剂的含量为 5wt%, 所投加的催化剂的平均粒径为 $5\mu\text{m}$;

转化反应:

将 CO 与 H_2 的混合气 (CO 占比 60% 和 H_2 占比为 40%) 中部分加压至 21MPa、加温至 350°C 后, 通入输送所述浆液的管道中, 其余部分加压至 21MPa、加温至 500°C 后, 由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制转化反应的反应压力为 20MPa、反应温度为 380°C , 反应时间为 60min, 所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 3000: 1, 制得油品。

实施例 2

本实施例提供了一种生物质和棕榈油共转化工艺, 包括如下步骤:

生物质的预处理:

麦子秸秆和玉米秸秆作为生物质固体, 以该生物质的总重计, 该生物质的含水率为 10%, 将该麦子秸秆和玉米秸秆送入超微粉碎机进行初粉碎, 初粉碎后的中位粒径为 $300\mu\text{m}$, 而后将初粉碎后的麦子秸秆和玉米秸秆送入压块机中在 60°C 的温度、0.5MPa 的压力下进行压缩挤压成型至其堆密度为 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$, 之后进行二次粉碎, 经二次粉碎后的平均粒度为 5 mm, 备用;

催化剂:

催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂, 其中, 所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中, 碳酸氢钙为 10g, 碱式碳酸铜 12g, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 18g, MnO_2 为 8g, NiO 为 5g;

上述以氧化铁为活性组分的脱硫剂的脱硫过程, 概述如下:

- 1) 收集中低温煤焦油经固定床加氢催化后产生的尾气;
- 2) 将本实施例的脱硫剂制成直径为 1mm、长度为 15mm 柱状催化剂颗粒, 并填充于脱硫塔内, 形成脱硫层;

3) 将上述尾气以 2000h^{-1} 的空速通过脱硫层, 并与脱硫层内的脱硫剂于 50°C 下发生脱硫反应, 脱除尾气中硫化氢, 待反应结束, 取出反应后的脱硫剂的废剂, 冷却至室温, 即为本申请中的以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂;

加入硫磺: 检测本实施例中以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂中铁元素与硫元素的摩尔比, 若铁元素与硫元素的摩尔比未达到 1:1, 则向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1;

若铁元素与硫元素的摩尔比大于 1:1, 可通过溶剂萃取或者加热熔硫等常规方式, 脱除多余的硫;

生物质浆液的配制:

将预处理得到的生物质与上述催化剂混合得到混合物, 将上述混合物加入棕榈油中搅拌分散制浆, 形成浆液, 经检测, 该浆液中麦秆和玉米秸秆的总含量为 50wt%, 该浆液的粘度为 $1400\text{mPa}\cdot\text{s}$ (50°C), 在上述浆液中, 催化剂的含量为 1wt%, 所投加的催化剂的平均粒径为 $10\mu\text{m}$;

转化反应:

将 CO 与 H_2 的混合气 (CO 占比 60% 和 H_2 占比为 40%) 中部分加压至 16MPa、加温至 400°C 后, 通入输送所述浆液的管道中, 其余部分加压至 16MPa、加温至 520°C 后, 由悬浮床反应入口注入悬浮床反应器内, 并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制转化反应的反应压力为 15MPa、反应温度为 420°C , 反应时间为 30min, 所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 2000:1, 制得油品。

实施例 3

本实施例提供了一种生物质与石油基蜡油的共转化工艺, 包括如下步骤:

生物质的预处理:

棉花秸秆作为生物质固体, 以该生物质的总重计, 该生物质的含水率为 1%, 将该棉花秸秆送入超微粉碎机进行初粉碎, 初粉碎后的中位粒径为 $200\mu\text{m}$, 而后将初粉碎后的棉花秸秆送入压条机中在 40°C 的温度、2MPa 的压力下进行压缩挤压成型至其堆密度为 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$, 之后进行二次粉碎, 经二次粉碎后的平均粒度为 1mm, 备用;

催化剂:

催化剂为无定形 FeOOH ; 加入硫磺: 向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2;

生物质浆液的配制:

将预处理得到的生物质与上述催化剂混合得到混合物, 将上述混合物加入至石油基蜡油中分散制浆, 形成浆液, 经检测, 该浆液中棉花秸秆的总含量为 50wt%, 该浆液的粘度为 $400\text{mPa}\cdot\text{s}$ (50°C),

在上述浆液中，催化剂的含量为 1wt%，所投加的催化剂的平均粒径为 10 μ m；

转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气（CO 占比 60%和 H₂ 占比为 40%）中部分加压至 17MPa、加温至 250℃后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 17MPa、加温至 550℃后，由沸腾床反应器入口注入沸腾床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 420℃，反应时间为 40min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 1000: 1，制得油品。

实施例 4

本实施例提供了一种生物质与菜籽油共转化工艺，包括如下步骤：

生物质的预处理：

木屑和大豆秸秆作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为 2%，将该木屑和大豆秸秆送入超微粉碎机进行初粉碎，初粉碎后的中位粒径为 150 μ m，而后将初粉碎后的木屑和大豆秸秆送入压块机中在 50℃的温度、1MPa 的压力下进行压缩挤压成型至其堆密度为 1g/cm³，之后进行二次粉碎，经二次粉碎后的平均粒度为 4mm，备用；

催化剂：

催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物，其中，所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中，立方晶系的四氧化三铁 50g、二水硫酸钙 12g、碱式碳酸锌 20g 和羧甲基纤维素钠为 6g；

上述催化剂对含有硫化氢的石油进行脱硫过程，操作步骤如下：

- （1）将本实施例的脱硫剂制成直径为 1.5mm 的催化剂颗粒，并填充于脱硫塔内，形成脱硫层；
- （2）从脱硫塔的顶部通过喷嘴向脱硫层中喷射含有硫化氢的石油，进行淋洗脱硫，收集脱硫后的脱硫剂废剂即为本申请中的含有氧化铁的脱硫剂的废剂；

上述含有氧化铁的脱硫剂的废剂的再生方法，包括如下步骤：

- 1) 将上述废剂与水在浆液箱中搅拌配制成浆液，所述浆液的固含量为 12wt%；
- 2) 向上述浆液中通入次氯酸钠，并于 60℃、1MPa 下进行氧化反应，以氧化再生；
- 3) 再向氧化后的所述浆液中添加 Na₂S，并于 10℃、5MPa 下进行硫化反应；
- 4) 向硫化后的所述浆液中通入双氧水，并于 30℃、1.1MPa 下进行氧化反应，以氧化再生；
- 5) 重复步骤 3) 和 4) 一次，使所述氧化反应后的浆液中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1.8；
- 6) 对所述氧化反应后的浆液进行固液分离，得到上述废剂的再生物；

加入硫磺：向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

生物质浆液的配制：

将预处理得到的生物质与上述催化剂混合得到混合物，将上述混合物加入菜籽油中剪切制浆形成浆液，经检测，该浆液中木屑和大豆秸秆的总含量为 40wt%，该浆液的粘度为 $1000\text{mPa} \cdot \text{s}$ (50°C)，浆液中以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物含量为 2wt%，所投加的以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物的平均粒径为 $400\mu\text{m}$ ；

转化反应：

将合成气（其中 CO 的体积占比为 20%）加压至 18.2MPa、加温至 450°C 后，由鼓泡床反应器侧壁和底部上的 4 个注入口注入鼓泡床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 18MPa、反应温度为 380°C ，反应时间为 100min，所述合成气与所述浆液的体积比为 950: 1，制得油品。

实施例 5

本实施例提供了一种生物质液化工艺，包括如下步骤：

生物质的预处理：

豌豆秸秆、高粱秸秆和水稻秸秆作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为 15%，将该豌豆秸秆、高粱秸秆和水稻秸秆送入超微粉碎机进行初粉碎，初粉碎后的中位粒径为 $250\mu\text{m}$ ，而后将初粉碎后的豌豆秸秆、高粱秸秆和水稻秸秆送入压条机中在 55°C 的温度、1.5MPa 的压力下进行压缩挤压成型至其堆密度为 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ ，之后进行二次粉碎，经二次粉碎后的平均粒度为 0.9mm，备用；

催化剂：

催化剂为以 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物，其中，所述以 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 为活性组分的脱硫剂中， $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 为 55g、锐钛矿型 TiO_2 22g，膨润土 15g；

上述以 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 为活性组分的脱硫剂的脱硫过程，操作步骤如下：

将上述催化剂装填于固定床反应器中，使含有 H_2S 的气田水与其进行充分接触反应，接触条件为：温度为 35°C 、压力 0.2MPa 和体积空速 10000h^{-1} ，气田水脱硫后的催化剂废剂即为本申请的以 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 为活性组分的脱硫剂的废剂；

上述废剂的再生方法，包括如下步骤：

1) 将上述废剂分散于水中，形成浆液；

2) 将上述浆液在常压下加热至 45°C ，然后采用蠕动泵向浆液中加入双氧水，并通入空气，双氧水流量控制为 $500\text{mL}/\text{min}$ ，空气流量控制为 $100\text{mL}/\text{min}$ ，磁力搅拌以促进反应进行，反应时间为 5min；

3) 反应完成后, 过滤反应液, 将得到的沉淀用水洗涤 3 次, 自然凉干, 得到上述废剂的再生物;

加入硫磺: 向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4;

生物质浆液的配制:

将预处理得到的生物质与上述催化剂混合得到混合物, 将上述混合物加入地沟油与菜籽油的混合油中均质制浆, 形成浆液, 后续配浆过程中采用的地沟油与菜籽油可替换为本实施例中生物质液化工艺制得的油品, 经检测, 该浆液中豌豆秸秆、高粱秸秆和水稻秸秆的总含量为 40wt%, 该浆液的粘度为 $820\text{mPa} \cdot \text{s}$ (50°C), 浆液中以 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物的含量为 8wt%, 所投加的以 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物的平均粒径为 $300\mu\text{m}$;

液化反应:

将 CO 与 H_2 的混合气 (其中混合气中 CO 的体积占比为 50%) 加压至 17.5MPa、加温至 380°C 后, 由浆态床反应器底部和侧壁上的 5 个注入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制反应压力为 17MPa、反应温度为 420°C , 反应时间为 50min, 所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 1500: 1, 制得油品。

实施例 6

本实施例提供了一种生物质液化工艺, 包括如下步骤:

生物质的预处理:

麦子秸秆和亚麻秸秆作为生物质固体, 以该生物质的总重计, 该生物质的含水率为 9%, 将该麦子秸秆和亚麻秸秆送入超微粉碎机进行初粉碎, 初粉碎后的中位粒径为 $300\mu\text{m}$, 而后将初粉碎后的麦子秸秆和亚麻秸秆送入压机中在 60°C 的温度、3MPa 的压力下进行压缩, 挤压成型至其堆密度为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$, 之后进行二次粉碎, 经二次粉碎后的平均粒度为 2mm, 备用;

催化剂:

催化剂为以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物, 其中, 以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的总质量计, $\alpha\text{-FeOOH}$ 为 30 g, 无定形羟基氧化铁为 20g, 氧化钾 8g, 粘结剂高岭土 10g;

上述以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂用于工业中中低温煤焦油加氢提质后产生的尾气的脱硫过程如下:

1) 收集中低温煤焦油经固定床加氢催化后产生的尾气;

2) 将本实施例的脱硫剂制成直径为 1mm、长度为 15mm 柱状催化剂颗粒, 并填充于脱硫塔内, 形成脱硫层;

3) 将上述尾气以 2000h^{-1} 的空速通过脱硫层, 并与脱硫层内的脱硫剂于 50°C 下发生脱硫反应,

脱除尾气中硫化氢，待反应结束，取出反应后的脱硫剂的废剂，冷却至室温，即为本申请中的活性组分的脱硫剂的废剂；

上述废剂的再生方法，包括如下步骤：

1) 将上述废剂与氢氧化钠的水溶液在浆液箱中搅拌配制成浆液，维持浆液的 pH 值为 8.0，所述浆液的固含量为 4wt%；

2) 向上述浆液中通入空气，并于 90℃、0.1MPa 下进行氧化反应，以氧化再生；

3) 再向氧化后的所述浆液中通入硫化氢，并于 10℃、5MPa 下进行硫化反应；

4) 向硫化后的所述浆液中通入空气，并于 90℃、0.1MPa 下进行氧化反应，以氧化再生；

5) 重复步骤 3) 和 4) 一次，使所述氧化反应后的浆液中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

6) 对所述氧化反应后的浆液进行固液分离，得到上述废剂的再生物；

生物质浆液的配制：

将预处理得到的生物质与上述催化剂混合得到混合物，将上述混合物加入棕榈油和石油基蜡油的混合油中搅拌制浆，形成浆液；经检测，该浆液中麦秆和亚麻秆的总含量为 45wt%，该浆液的粘度为 530mPa·s (50℃)，浆液中以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物的含量为 0.3wt%，所投加的以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物的平均粒径为 20μm；

加入硫磺：向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2.5，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2.5；

转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气（CO 占比 80% 和 H₂ 占比为 20%）中部分加压至 19.5MPa、加温至 300℃ 后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 19.3MPa、加温至 480℃ 后，由浆态床反应器底部和侧壁上的 3 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 19MPa、反应温度为 390℃，反应时间为 100min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 800: 1，制得油品。

实施例 7

本实施例提供了一种生物质液化工艺，包括如下步骤：

生物质的预处理：

水稻秸秆和蚕豆秸秆作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为 10%，将该水稻秸秆和蚕豆秸秆送入超微粉碎机进行初粉碎，初粉碎后的中位粒度为 100μm，而后将初粉碎后的水稻秸秆和蚕豆秸秆送入压块机中在 30℃ 的温度、0.5MPa 的压力下进行压缩，挤压成型至其堆密度为 1.0g/cm³，之后进行二次粉碎，经二次粉碎后的平均粒度为 1mm，备用；

催化剂：

催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物，其中，所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中，立方晶系的四氧化三铁 12g、无定形 Fe_2O_3 24g、无定形 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 39g 和 NiO 为 5g；

上述脱硫剂脱除废气中 H_2S 的基体过程，包括如下步骤：将 H_2S 含量为 $5500\text{mg}/\text{cm}^3$ 的废气以 3000 h^{-1} 的空速通入脱硫段，于 30°C 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H_2S 的含量 $\leq 0.01\text{ppm}$ 时，收集所述脱硫段内的废弃物；

上述以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生方法，包括如下步骤：

上述废剂的再生方法，包括如下步骤：

- 1) 将上述废剂用水洗涤后，在湿式球磨机中带水研磨成 200 目的颗粒得到废剂粉；
- 2) 将所述废剂粉配成固体质量百分含量为 7 % 的水悬浮液，通入压缩空气，进行反应；
- 3) 对反应后的水悬浮液进行过滤，将所述固体物料置于浮选槽中，加入水，然后通入空气，容器下部的沉淀物烘干后即上述废剂的再生物；

加入硫磺：向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.9，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.9；

生物质浆液的配制：

将预处理得到的生物质与上述催化剂混合得到混合物，将该混合物加入煤焦油中分散制浆，形成浆液，经检测，该浆液中水稻秸秆和蚕豆秸秆的总含量为 55wt%，该浆液的粘度为 $510\text{mPa} \cdot \text{s}$ (50°C)，该浆液中催化剂的含量为 0.2wt%，所投加的催化剂的平均粒径为 $2\mu\text{m}$ ；

转化反应：

将 CO 与 H_2 的混合气 (CO 占比 60% 和 H_2 占比为 40%) 加压 20.4MPa、加温至 500°C 后，由浆态床反应器侧壁上的 3 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 20MPa、反应温度为 410°C ，反应时间为 110min，所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 650: 1，制得油品。

实施例 8

本实施例提供了一种生物质液化工艺，包括如下步骤：

生物质的预处理：

玉米秸秆和苕麻秸秆作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为 20%，将该玉米秸秆和苕麻秸秆送入超微粉碎机进行初粉碎，初粉碎后的中位粒度为 $300\mu\text{m}$ ，而后将初粉碎后的玉米秸秆和苕麻秸秆送入压块机中在 50°C 的温度、2.5MPa 的压力下进行压缩挤压成型至其堆密度为 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ ，之后进行二次粉碎，经二次粉碎后的平均粒度为 3mm，备用；

催化剂：

催化剂为以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂，其中，所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中，无定形羟基氧化铁 70g、Co₂O₃ 为 25g 和 NiO 为 5g；

上述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂脱除废气中 H₂S 的基本过程，包括如下步骤：将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段，于 30℃ 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量 ≤ 0.01ppm 时，收集所述脱硫段内的废弃物，即为本实施例中的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂；

加入硫磺：向上述废剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:3，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:3；

生物质浆液的配制：

将预处理得到的生物质与上述催化剂混合得到混合物，将上述混合物加入至地沟油中乳化制浆，形成浆液，经检测，该浆液中玉米秸秆和苕麻秸秆的总含量为 57wt%，该浆液的粘度为 1130mPa · s（50℃），该浆液中以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂的含量为 4wt%，所投加的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂的平均粒径为 120μm；

转化反应：

将纯 CO 气体中部分加压至 18MPa、加温至 250℃ 后，通入所述浆液中，其余部分加压至 18MPa、加温至 500℃ 后，由浆态床反应器底部和侧壁上的 4 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆料裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 17MPa、反应温度为 400℃，反应时间为 40min，所述纯 CO 气体与所述浆液的体积比为 950: 1，制得油品。

实施例 9

本实施例提供了一种生物质液化工艺，包括如下步骤：

生物质的预处理：

豌豆秸秆、高粱秸秆和水稻秸秆作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为 15%，将该豌豆秸秆、高粱秸秆和水稻秸秆送入超微粉碎机进行初粉碎，初粉碎后的中位粒径为 250μm，而后将初粉碎后的豌豆秸秆、高粱秸秆和水稻秸秆送入压条机中在 55℃ 的温度、1.5MPa 的压力下进行压缩挤压成型至其堆密度为 0.9g/cm³，之后进行二次粉碎，经二次粉碎后的平均粒度为 0.9mm，备用；

催化剂：

催化剂采用以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂，其中，以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的总质量计，所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中无定形羟基氧化铁的含量为 60%，载体硅藻土的含

量为 30%，粘结剂纤维素粉的含量为 10%；

上述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂用于脱除废气中 H_2S 的过程如下：将 H_2S 含量为 $5500\text{mg}/\text{cm}^3$ 的废气以 3000 h^{-1} 的空速通入脱硫段，于 30°C 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H_2S 的含量 $\leq 0.01\text{ppm}$ 时，收集所述脱硫段内的废弃物，即为本实施例中的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废弃物；

加入硫磺：向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4；

生物质浆液的配制：

将预处理得到的生物质与上述催化剂混合得到混合物，将上述混合物加入地沟油与菜籽油的混合油中均质制浆，形成浆液，后续配浆过程中采用的地沟油与菜籽油可替换为本实施例中生物质液化工艺制得的油品，经检测，该浆液中豌豆秸秆、高粱秸秆和水稻秸秆的总含量为 40wt%，该浆液的粘度为 $820\text{mPa} \cdot \text{s}$ (50°C)，浆液中以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的含量为 8wt%，所投加的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的平均粒径为 $300\mu\text{m}$ ；

液化反应：

将 CO 与 H_2 的混合气（其中混合气中 CO 的体积占比为 50%）加压至 18MPa、加温至 380°C 后，由浆态床反应器底部和侧壁上的 5 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 17MPa、反应温度为 420°C ，反应时间为 50min，所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 900: 1，制得油品。

实施例 10

本实施例提供了一种油渣和粪便的转化工艺，包括如下步骤：

油渣和粪便的预处理：

油渣和粪便作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为 12%，将该油渣和粪便送入超微粉碎机进行初粉碎，初粉碎后的中位粒径为 $150\mu\text{m}$ ，而后将初粉碎后的油渣和粪便送入压条机中在 55°C 的温度、1.5MPa 的压力下进行压缩，挤压成型至其堆密度为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，之后进行二次粉碎，经二次粉碎后的平均粒度为 2mm，备用；

催化剂：

催化剂为无定形 FeOOH ；

加入硫磺：向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1: 1.5，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1.5；

浆液的配制：

将预处理得到的油渣和粪便与上述催化剂混合得到混合物，将上述混合物加入至石油基蜡油中分散制浆，形成浆液，经检测，该浆液中油渣和粪便的总含量为 50wt%，该浆液的粘度为 400mPa·s (50℃)，在上述浆液中，催化剂的含量为 1wt%，所投加的催化剂的平均粒径为 10μm；

转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气（CO 占比 60%和 H₂ 占比为 40%）中部分加压至 16.8MPa、加温至 250℃后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 16.2MPa、加温至 550℃后，由沸腾床反应器入口注入沸腾床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 420℃，反应时间为 40min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 1000: 1，制得油品。

实施例 11

本实施例提供了一种油砂油和溺水油共转化工艺，包括如下步骤：

催化剂：

催化剂为以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂，其中，所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中，可溶性铁盐 Fe(NO₃)₃·9H₂O 为 6g，铁盐络合剂三乙醇胺 9g，无定形羟基氧化铁 15g；

上述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂用于脱除废气中 H₂S 的过程如下：将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段，于 30℃ 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量 ≤0.01ppm 时，收集所述脱硫段内的废弃物，即为本实施例中的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂；

加入硫磺：检测本实施例中以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂中铁元素与硫元素的摩尔比，若铁元素与硫元素的摩尔比未达到 1:2，则向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

若铁元素与硫元素的摩尔比大于 1:2，可通过溶剂萃取或者加热熔硫等常规方式，脱除多余的硫；

浆液的配制：

将油砂油、溺水油和上述催化剂混合得到混合物，并向混合物中加适量入水，搅拌制浆，形成浆液，所投加的催化剂的平均粒径为 5μm；

转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气（CO 占比 60%和 H₂ 占比为 40%）中部分加压至 5.7MPa、加温至 500℃后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 5.2MPa、加温至 500℃后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 5MPa、反应温度为 470℃，反应时间为 90min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液

的体积比为 8000: 1, 制得油品。

实施例 12

本实施例提供了一种油渣、小麦秸秆和地沟油的共转化工艺, 包括如下步骤:

油渣和小麦秸秆的预处理:

油渣和小麦秸秆作为生物质固体, 以该生物质的总重计, 该生物质的含水率为 5%, 将该油渣和粪便送入超微粉碎机进行初粉碎, 初粉碎后的中位粒径为 200 μm , 而后将初粉碎后的油渣和粪便送入压条机中在 55 $^{\circ}\text{C}$ 的温度、1.5MPa 的压力下进行压缩, 挤压成型至其堆密度为 0.95g/cm³, 之后进行二次粉碎, 经二次粉碎后的平均粒度为 60 μm , 备用;

催化剂:

催化剂为含有 FeOOH 的脱硫剂废剂的再生物, 其中, 以含有 FeOOH 的脱硫剂的总质量计, 所述含有 FeOOH 的脱硫剂中 γ -FeOOH 的含量为 45%, α -FeOOH 的含量为 35%, 载体分子筛的含量为 15%, 粘结剂田菁粉的含量为 5%;

上述催化剂脱除废气中 H₂S 的基本过程, 包括如下步骤: 将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段, 于 30 $^{\circ}\text{C}$ 下进行脱硫反应, 在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量 $\leq$ 0.01ppm 时, 收集所述脱硫段内的废弃物即为脱硫剂废剂;

上述脱硫剂废剂的再生方法为: 将所述脱硫剂废剂用水洗涤后, 在湿式球磨机中带水研磨成 80 目的颗粒得到废剂粉; 将所述废剂粉配成固体质量百分含量为 8% 的水悬浮液, 通入压缩空气, 反应一段时间后取样检验, 当取出的样品与盐酸反应不生成 H₂S 时, 则废剂中的铁硫化物完全转化为羟基氧化铁和单质硫, 形成含所述羟基氧化铁和单质硫的浆液, 过滤所述浆液得到固体物料, 用 CCl₄ 萃取过滤后得到的固体物料, 共萃取三次合并萃取液, 用蒸馏的方法回收溶剂同时得到结晶的单质硫, 而萃取液分出后剩余的固体与粘结剂田菁粉混合, 制得上述脱硫剂废剂的再生物, 其中粘结剂田菁粉的用量为所述固体质量的 5%。

加入二硫化碳: 向上述催化剂中加入二硫化碳至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1: 2, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2;

浆液的配制:

将预处理得到的油渣和小麦秸秆与上述催化剂混合得到混合物, 将上述混合物加入至地沟油中分散制浆, 形成浆液, 经检测, 该浆液中油渣和粪便的总含量为 55wt%, 该浆液的粘度为 400mPa $\cdot$ s (50 $^{\circ}\text{C}$), 在上述浆液中, 催化剂的含量为 10wt%, 所投加的催化剂的平均粒径为 5mm;

转化反应:

将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 60% 和 H₂ 占比为 40%) 中部分加压至 16.8MPa、加温至 250 $^{\circ}\text{C}$

后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 16.2MPa、加温至 550℃后，由沸腾床反应器入口注入沸腾床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 420℃，反应时间为 60min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 5000: 1，制得油品。

实施例 13

本实施例提供了一种油砂油和棕榈油共转化工艺，包括如下步骤：

催化剂：

催化剂为含有 Fe_{21.333}O₃₂ 的脱硫剂的废剂的再生物，其中，所述含有 Fe_{21.333}O₃₂ 的脱硫剂中，磁性氧化铁红 Fe_{21.333}O₃₂ 为 55g，氧化铜 12g，载体三氧化二铁 21g；

上述催化剂对含硫化氢的煤热解气的脱硫过程如下：

(1) 经压缩后的煤热解气降温至 30~35℃，与空气泵来的空气混合进入填充上述主要以氧化铁为活性成分的脱硫剂的脱硫塔中，采用下进上出的流程，以避免有液态水进入脱硫剂床层脱除硫化氢；

(2) 上述脱硫剂经多次使用后成为废剂，从脱硫剂床层取出，即为本申请中的含有 Fe_{21.333}O₃₂ 的脱硫剂的废剂；

上述含有 Fe_{21.333}O₃₂ 的脱硫剂的废剂的再生方法，包括如下步骤：

1) 将上述废剂分散于水中，形成浆液；

2) 将上述浆液在常压下加热至 60℃，然后采用蠕动泵向浆液中加入双氧水，流量控制为 500mL/min，磁力搅拌以促进反应进行，反应时间为 10min；

3) 反应完成后，过滤反应液，将得到的沉淀用水洗涤 2 次，自然凉干，得到上述废剂的再生物；

浆液的配制：

将油砂油、棕榈油和上述催化剂混合得到混合物，并向混合物中加适量入水，搅拌制浆，形成浆液，所投加的催化剂的平均粒径为 300μm；

转化反应：

将纯 CO 中部分加压至 5.7MPa、加温至 500℃后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 5.2MPa、加温至 500℃后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，在转化过程中，向浆态床反应器中通入硫化氢气体，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:3，并控制转化反应的反应压力为 5MPa、反应温度为 470℃，反应时间为 90min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 3000: 1，制得油品。

实施例 14

本实施例提供了一种生物质与菜籽油共转化工艺，与实施例 4 相同，唯一不同之处，本实施例中
含有氧化铁的脱硫剂的废剂的再生方法，包括如下步骤：1) 将压力为 1.5MPa 的水蒸汽通入升温
炉，将水蒸汽加热至 450℃；
2) 将加热后的水蒸汽以 15m/s 的速度通入到盛有上述废剂的脱硫槽，加热上述废剂；
3) 保证上述废剂的床层温度被水蒸汽加热至 400℃以上的条件下运行 2h，蒸汽用量为 6 t/h；
4) 分析脱硫槽出口 pH，连续 3 次大于等于 7.5 时，即可向脱硫槽中通入少量焦炉气进行还原；
5) 通入精脱硫工序中一级加氢后的焦炉气以 800m3/h 对氧化铁脱硫剂废剂进行还原；
6) 通入焦炉气后每 30min 分析一次进出口 H2 浓度变化，当出口 H2 浓度稳定大于或等于入口
H2 浓度后(3 次分析) 即可得到再生物。

对比例 1

本对比例提供了一种生物质与菜籽油共转化工艺，其转化工艺与实施例 4 相同，不同之处在于：
本对比例中木屑和大豆秸秆作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为 80ppm；
反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.1。

试验例 1

对采用本发明的实施例 1-14 的方法与对比例 1 制备的产物的分布进行对比，产物的测试方法如
下：

固体有机质转化率%=(原料中固体有机质的总质量-反应产物中残存的固体有机质质量)/原料
中固体有机质的总质量，所述固体有机质转化率中的“固体有机质”均指无水、无灰基（以下同）；

固体有机质转化油产率%=固体有机质转化为产物中常温常压下是液相油品的质量/原料中固体
有机质总进料质量；

反应生成水率%=(反应产物的水质量-反应起始加入或原料带入的水的总质量)/原料总进料质
量。当此值<0 时，记为“无”；

相应的测试结果如表 1 和表 2 所示：

表 1 固体有机质转化效果对比

转化结果	固体有 机质转 化率%	固体有机质 转化油产 率%	固体有机质 转化油相碳 含量 wt%	固体有 机质转 化油相 氢含量 wt%	固体有 机质转 化油相 氧含量 wt%	固体有机质 转化油发热 量（标准燃 料油热值的 倍数）	反应生 成水率 wt %
------	-------------------	---------------------	--------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---	--------------------

实施例 1	99	52	82.2	11.7	4.8	0.92	无
实施例 2	98	50	82.4	12	3.5	0.922	无
实施例 3	98.7	51	83.5	11.9	2.8	0.92	1.2
实施例 4	98.2	50.1	83	11.0	5	0.92	无
实施例 5	99.1	52.1	82.3	12.1	3.6	0.913	无
实施例 6	98.7	50.3	82	12.6	2.4	0.918	无
实施例 7	98.9	51.2	83.2	12.7	3.6	0.921	1.5
实施例 8	99.3	53.4	83.1	12.8	3.8	0.94	无
实施例 9	99.2	52	82.8	11.1	3.7	0.909	0.87
实施例 10	98.8	51.6	83	12.1	1.9	0.929	无
实施例 12	98.4	55	83.2	12.7	3.6	0.92	无
实施例 14	95.0	48.0	80.1	10.0	5.3	0.81	1.0
对比例 1	89	30	75	8.3	16	0.86	4

液体有机质转化率%=(液体有机质总进料中沸点大于 360℃物料的质量-产物中油品大于 360℃的液体油品总质量)/液体有机质总进料中沸点大于 360℃物料的质量;

液体有机质转化油产率%=转化产物中常温常压下液相油品的质量/原料液体有机质总进料质量。

表 2 液体有机质原料转化后产物分布对比

转化结果	液体有机质转化率%	液体有机质转化油产率%	液体有机质转化油相碳含量 wt%	液体有机质转化油相氢含量 wt%	液体有机质转化油相氧含量 wt%	液体有机质转化油发热量(标准燃料油热值的倍数)	反应生成水率 wt %
实施例 11	95	94	84.2	11.7	0.8	0.942	无
实施例 13	97	91	85.4	10.1	1.5	0.937	无

从表 1 和 2 可以看出,采用本发明的方法的固体有机质转化油产率>50wt%,液体有机质转化油产率>91%;有机质转化油的发热量>0.91 倍的同等质量的标准燃料油的发热量,有机质转化油相氧含量<4.8wt%;反应后原料的生成水<1.5wt%,而现有技术中常规的在纯氢气下的加氢工艺中,反应生成水率 25wt %以上。

实施例 15

本实施例提供了一种生物质和漚水油共转化工艺，包括如下步骤：

生物质的预处理：

水稻秸秆和芦苇秸秆作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为 4%，将该水稻秸秆和芦苇秸秆送入超微粉碎机进行初粉碎，初粉碎后的中位粒径为 100 μm ，而后将初粉碎后的水稻秸秆和芦苇秸秆送入压块机中在 30℃ 的温度、3MPa 的压力下进行压缩，挤压成型至其堆密度为 0.8g/cm³，之后进行二次粉碎，经二次粉碎后的平均粒度为 3 mm，备用；

催化剂：

催化剂为以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂，其中，所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中，可溶性铁盐 Fe(NO₃)₃·9H₂O 为 6g，铁盐络合剂三乙醇胺 9g，无定形羟基氧化铁 15g；

上述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂用于脱除废气中 H₂S 的过程如下：将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段，于 30℃ 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量 ≤ 0.01ppm 时，收集所述脱硫段内的废弃物，即为本实施例中的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂；

加入硫磺：检测本实施例中以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂中铁元素与硫元素的摩尔比，若铁元素与硫元素的摩尔比未达到 1:5，则向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:5，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:5；

若铁元素与硫元素的摩尔比大于 1:5，则可通过溶剂萃取或者加热熔硫等方式，脱除多余的硫；

生物质浆液的配制：

将预处理得到的生物质与上述催化剂混合得到混合物，将上述混合物加入漚水油中搅拌并研磨制浆，形成浆液，经检测，该浆液中水稻秸秆和芦苇秸秆的总含量为 60wt%，该浆液的粘度为 500mPa·s (50℃)，在上述浆液中，催化剂的含量为 5wt%，所投加的催化剂的平均粒径为 5 μm ；

转化反应：

先对所述浆液进行加压和加温，所述加压的压力为 21Mpa，所述加温的温度为 300℃；

将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 60% 和 H₂ 占比为 40%) 中部分加压至 21MPa、加温至 350℃ 后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 21MPa、加温至 500℃ 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 20MPa、反应温度为 380℃，反应时间为 60min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 3000: 1，制得油品。

实施例 16

本实施例提供了一种生物质和棕榈油共转化工艺，包括如下步骤：

生物质的预处理：

麦子秸秆和玉米秸秆作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为 10%，将该麦子秸秆和玉米秸秆送入超微粉碎机进行初粉碎，初粉碎后的中位粒径为 300 μm ，而后将初粉碎后的麦子秸秆和玉米秸秆送入压块机中在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的温度、0.5MPa 的压力下进行压缩挤压成型至其堆密度为 0.9g/cm³，之后进行二次粉碎，经二次粉碎后的平均粒度为 5 mm，备用；

催化剂：

催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂，其中，所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中，碳酸氢钙为 10g，碱式碳酸铜 12g， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 18g， MnO_2 为 8g，NiO 为 5g；

上述以氧化铁为活性组分的脱硫剂的脱硫过程，概述如下：

- 1) 收集中低温煤焦油经固定床加氢催化后产生的尾气；
- 2) 将本实施例的脱硫剂制成直径为 1mm、长度为 15mm 柱状催化剂颗粒，并填充于脱硫塔内，形成脱硫层；
- 3) 将上述尾气以 2000h⁻¹ 的空速通过脱硫层，并与脱硫层内的脱硫剂于 50 $^{\circ}\text{C}$ 下发生脱硫反应，脱除尾气中硫化氢，待反应结束，取出反应后的脱硫剂的废剂，冷却至室温，即为本申请中的以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂；

加入硫磺：检测本实施例中以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂中铁元素与硫元素的摩尔比，若铁元素与硫元素的摩尔比未达到 1:1，则向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1；

若铁元素与硫元素的摩尔比大于 1:1，可通过溶剂萃取或者加热熔硫等常规方式，脱除多余的硫；

生物质浆液的配制：

将预处理得到的生物质与上述催化剂混合得到混合物，将上述混合物加入棕榈油中搅拌分散制浆，形成浆液，经检测，该浆液中麦子秸秆和玉米秸秆的总含量为 50wt%，该浆液的粘度为 1400mPa $\cdot$ s (50 $^{\circ}\text{C}$)，在上述浆液中，催化剂的含量为 1wt%，所投加的催化剂的平均粒径为 10 μm ；

转化反应：

先对所述浆液进行加压和加温，所述加压的压力为 16MPa，所述加温的温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ ；

将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 60% 和 H₂ 占比为 40%) 中部分加压至 16MPa、加温至 400 $^{\circ}\text{C}$ 后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 16MPa、加温至 520 $^{\circ}\text{C}$ 后，由悬浮床反应入口注入悬浮床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 15MPa、反应温度为 420 $^{\circ}\text{C}$ ，反应时间为 30min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体

积比为 2000: 1, 制得油品。

实施例 17

本实施例提供了一种生物质与石油基蜡油的共转化工艺, 包括如下步骤:

生物质的预处理:

棉花秸秆作为生物质固体, 以该生物质的总重计, 该生物质的含水率为 1%, 将该棉花秸秆送入超微粉碎机进行初粉碎, 初粉碎后的中位粒径为 200 μm , 而后将初粉碎后的棉花秸秆送入压条机中在 40 $^{\circ}\text{C}$ 的温度、2MPa 的压力下进行压缩挤压成型至其堆密度为 0.9g/cm³, 之后进行二次粉碎, 经二次粉碎后的平均粒度为 1mm, 备用;

催化剂:

催化剂为无定形 FeOOH; 加入硫磺: 向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1: 2, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2;

生物质浆液的配制:

将预处理得到的生物质与上述催化剂混合得到混合物, 将上述混合物加入至石油基蜡油中分散制浆, 形成浆液, 经检测, 该浆液中棉花秸秆的总含量为 50wt%, 该浆液的粘度为 400mPa · s (50 $^{\circ}\text{C}$), 在上述浆液中, 催化剂的含量为 1wt%, 所投加的催化剂的平均粒径为 10 μm ;

转化反应:

先对所述浆液进行加压和加温, 所述加压的压力为 22Mpa, 所述加温的温度为 50 $^{\circ}\text{C}$;

将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 60% 和 H₂ 占比为 40%) 中部分加压至 17MPa、加温至 250 $^{\circ}\text{C}$ 后, 通入输送所述浆液的管道中, 其余部分加压至 17MPa、加温至 550 $^{\circ}\text{C}$ 后, 由沸腾床反应器入口注入沸腾床反应器内, 并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 420 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间为 40min, 所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 1000: 1, 制得油品。

实施例 18

本实施例提供了一种生物质与菜籽油共转化工艺, 包括如下步骤:

生物质的预处理:

木屑和大豆秸秆作为生物质固体, 以该生物质的总重计, 该生物质的含水率为 2%, 将该木屑和大豆秸秆送入超微粉碎机进行初粉碎, 初粉碎后的中位粒径为 150 μm , 而后将初粉碎后的木屑和大豆秸秆送入压块机中在 50 $^{\circ}\text{C}$ 的温度、1MPa 的压力下进行压缩挤压成型至其堆密度为 1g/cm³, 之后进行二次粉碎, 经二次粉碎后的平均粒度为 4mm, 备用;

催化剂:

催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物，其中，所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中，立方晶系的四氧化三铁 50g、二水硫酸钙 12g、碱式碳酸锌 20g 和羧甲基纤维素钠为 6g；

上述催化剂对含有硫化氢的石油进行脱硫过程，操作步骤如下：

- (1) 将本实施例的脱硫剂制成直径为 1.5mm 的催化剂颗粒，并填充于脱硫塔内，形成脱硫层；
- (2) 从脱硫塔的顶部通过喷嘴向脱硫层中喷射含有硫化氢的石油，进行淋洗脱硫，收集脱硫后的脱硫剂废剂即为本申请中的含有氧化铁的脱硫剂的废剂；

上述含有氧化铁的脱硫剂的废剂的再生方法，包括如下步骤：

- 1) 将上述废剂与水在浆液箱中搅拌配制成浆液，所述浆液的固含量为 12wt%；
- 2) 向上述浆液中通入次氯酸钠，并于 60℃、1MPa 下进行氧化反应，以氧化再生；
- 3) 再向氧化后的所述浆液中添加 Na_2S ，并于 10℃、5MPa 下进行硫化反应；
- 4) 向硫化后的所述浆液中通入双氧水，并于 30℃、1.1MPa 下进行氧化反应，以氧化再生；
- 5) 重复步骤 3) 和 4) 一次，使所述氧化反应后的浆液中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1.8；
- 6) 对所述氧化反应后的浆液进行固液分离，得到上述废剂的再生物；

加入硫磺：向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

生物质浆液的配制：

将预处理得到的生物质与上述催化剂混合得到混合物，将上述混合物加入菜籽油中剪切制浆形成浆液，经检测，该浆液中木屑和大豆秸秆的总含量为 40wt%，该浆液的粘度为 1000mPa·s (50℃)，浆液中以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物含量为 2wt%，所投加的以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物的平均粒径为 400 μm ；

转化反应：

先对所述浆液进行加压和加温，所述加压的压力为 18MPa，所述加温的温度为 200℃；

将合成气（其中 CO 的体积占比为 20%）加压至 18.2MPa、加温至 450℃后，由鼓泡床反应器侧壁和底部上的 4 个注入口注入鼓泡床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 18MPa、反应温度为 380℃，反应时间为 100min，所述合成气与所述浆液的体积比为 950: 1，制得油品。

实施例 19

本实施例提供了一种生物质液化工艺，包括如下步骤：

生物质的预处理：

豌豆秸秆、高粱秸秆和水稻秸秆作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为

15%，将该豌豆秸秆、高粱秸秆和水稻秸秆送入超微粉碎机进行初粉碎，初粉碎后的中位粒径为 250 μm ，而后将初粉碎后的豌豆秸秆、高粱秸秆和水稻秸秆送入压条机中在 55℃ 的温度、1.5MPa 的压力下进行压缩挤压成型至其堆密度为 0.9g/cm³，之后进行二次粉碎，经二次粉碎后的平均粒度为 0.9mm，备用；

催化剂：

催化剂为以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物，其中，所述以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂中，Fe_{21.333}O₃₂ 为 55g、锐钛矿型 TiO₂ 22g，膨润土 15g；

上述以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂的脱硫过程，操作步骤如下：

将上述催化剂装填于固定床反应器中，使含有 H₂S 的气田水与其进行充分接触反应，接触条件为：温度为 35℃、压力 0.2MPa 和体积空速 10000h⁻¹，气田水脱硫后的催化剂废剂即为本申请的以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂的废剂；

上述废剂的再生方法，包括如下步骤：

1) 将上述废剂分散于水中，形成浆液；

2) 将上述浆液在常压下加热至 45℃，然后采用蠕动泵向浆液中加入双氧水，并通入空气，双氧水流量控制为 500mL/min，空气流量控制为 100mL/min，磁力搅拌以促进反应进行，反应时间为 5min；

3) 反应完成后，过滤反应液，将得到的沉淀用水洗涤 3 次，自然凉干，得到上述废剂的再生物；

加入硫磺：向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4；

生物质浆液的配制：

将预处理得到的生物质与上述催化剂混合得到混合物，将上述混合物加入地沟油与菜籽油的混合油中均质制浆，形成浆液，后续配浆过程中采用的地沟油与菜籽油可替换为本实施例中生物质液化工工艺制得的油品，经检测，该浆液中豌豆秸秆、高粱秸秆和水稻秸秆的总含量为 40wt%，该浆液的粘度为 820mPa·s (50℃)，浆液中以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物的含量为 8wt%，所投加的以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物的平均粒径为 300 μm ；

液化反应：

先对所述浆液进行加压和加温，所述加压的压力为 10Mpa，所述加温的温度为 290℃；

将 CO 与 H₂ 的混合气（其中混合气中 CO 的体积占比为 50%）加压至 17.5MPa、加温至 380℃ 后，由浆态床反应器底部和侧壁上的 5 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 17MPa、反应温度为 420℃，反应时间为 50min，

所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 1500: 1, 制得油品。

实施例 20

本实施例提供了一种生物质液化工艺, 包括如下步骤:

生物质的预处理:

麦子秸秆和亚麻秸秆作为生物质固体, 以该生物质的总重计, 该生物质的含水率为 9%, 将该麦子秸秆和亚麻秸秆送入超微粉碎机进行初粉碎, 初粉碎后的中位粒径为 300 μ m, 而后将初粉碎后的麦子秸秆和亚麻秸秆送入压条机中在 60℃ 的温度、3MPa 的压力下进行压缩, 挤压成型至其堆密度为 1.1g/cm³, 之后进行二次粉碎, 经二次粉碎后的平均粒度为 2mm, 备用;

催化剂:

催化剂为以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物, 其中, 以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的总质量计, α -FeOOH 为 30 g, 无定形羟基氧化铁为 20g, 氧化钾 8g, 粘结剂高岭土 10g;

上述以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂用于工业中中低温煤焦油加氢提质后产生的尾气的脱硫过程如下:

- 1) 收集中低温煤焦油经固定床加氢催化后产生的尾气;
- 2) 将本实施例的脱硫剂制成直径为 1mm、长度为 15mm 柱状催化剂颗粒, 并填充于脱硫塔内, 形成脱硫层;
- 3) 将上述尾气以 2000h⁻¹ 的空速通过脱硫层, 并与脱硫层内的脱硫剂于 50℃ 下发生脱硫反应, 脱除尾气中硫化氢, 待反应结束, 取出反应后的脱硫剂的废剂, 冷却至室温, 即为本申请中的活性组分的脱硫剂的废剂;

上述废剂的再生方法, 包括如下步骤:

- 1) 将上述废剂与氢氧化钠的水溶液在浆液箱中搅拌配制成浆液, 维持浆液的 pH 值为 8.0, 所述浆液的固含量为 4wt%;
- 2) 向上述浆液中通入空气, 并于 90℃、0.1MPa 下进行氧化反应, 以氧化再生;
- 3) 再向氧化后的所述浆液中通入硫化氢, 并于 10℃、5MPa 下进行硫化反应;
- 4) 向硫化后的所述浆液中通入空气, 并于 90℃、0.1MPa 下进行氧化反应, 以氧化再生;
- 5) 重复步骤 3) 和 4) 一次, 使所述氧化反应后的浆液中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2;
- 6) 对所述氧化反应后的浆液进行固液分离, 得到上述废剂的再生物;

生物质浆液的配制:

将预处理得到的生物质与上述催化剂混合得到混合物, 将上述混合物加入棕榈油和石油基蜡油的混合油中搅拌制浆, 形成浆液; 经检测, 该浆液中麦子秸秆和亚麻秸秆的总含量为 45wt%, 该浆

液的粘度为 $530\text{mPa} \cdot \text{s}$ (50°C)，浆液中以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物的含量为 $0.3\text{wt}\%$ ，所投加的以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物的平均粒径为 $20\mu\text{m}$ ；

加入硫磺：向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 $1:2.5$ ，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 $1:2.5$ ；

转化反应：

先对所述浆液进行加压和加温，所述加压的压力为 16MPa ，所述加温的温度为 350°C ；

将 CO 与 H_2 的混合气 (CO 占比 80% 和 H_2 占比为 20%) 中部分加压至 19.5MPa 、加温至 300°C 后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 19.3MPa 、加温至 480°C 后，由浆态床反应器底部和侧壁上的 3 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 19MPa 、反应温度为 390°C ，反应时间为 100min ，所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 $800:1$ ，制得油品。

实施例 21

本实施例提供了一种生物质液化工艺，包括如下步骤：

生物质的预处理：

水稻秸秆和蚕豆秸秆作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为 10% ，将该水稻秸秆和蚕豆秸秆送入超微粉碎机进行初粉碎，初粉碎后的中位粒度为 $100\mu\text{m}$ ，而后将初粉碎后的水稻秸秆和蚕豆秸秆送入压块机中在 30°C 的温度、 0.5MPa 的压力下进行压缩，挤压成型至其堆密度为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，之后进行二次粉碎，经二次粉碎后的平均粒度为 1mm ，备用；

催化剂：

催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物，其中，所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中，立方晶系的四氧化三铁 12g 、无定形 Fe_2O_3 24g 、无定形 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 39g 和 NiO 为 5g ；

上述脱硫剂脱除废气中 H_2S 的基体过程，包括如下步骤：将 H_2S 含量为 $5500\text{mg}/\text{cm}^3$ 的废气以 3000h^{-1} 的空速通入脱硫段，于 30°C 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H_2S 的含量 $\leq 0.01\text{ppm}$ 时，收集所述脱硫段内的废弃物；

上述以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生方法，包括如下步骤：

上述废剂的再生方法，包括如下步骤：

- 1) 将上述废剂用水洗涤后，在湿式球磨机中带水研磨成 200 目的颗粒得到废剂粉；
- 2) 将所述废剂粉配成固体质量百分含量为 7% 的水悬浮液，通入压缩空气，进行反应；
- 3) 对反应后的水悬浮液进行过滤，将所述固体物料置于浮选槽中，加入水，然后通入空气，容器下部的沉淀物烘干后即上述废剂的再生物；

加入硫磺：向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.9，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.9；

生物质浆液的配制：

将预处理得到的生物质与上述催化剂混合得到混合物，将该混合物加入煤焦油中分散制浆，形成浆液，经检测，该浆液中水稻秸秆和蚕豆秸秆的总含量为 55wt%，该浆液的粘度为 510mPa · s (50℃)，该浆液中催化剂的含量为 0.2wt%，所投加的催化剂的平均粒径为 2μm；

转化反应：

先对所述浆液进行加压和加温，所述加压的压力为 21MPa，所述加温的温度为 190℃；

将 CO 与 H₂ 的混合气（CO 占比 60%和 H₂ 占比为 40%）加压 20.4MPa、加温至 500℃后，由浆态床反应器侧壁上的 3 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 20MPa、反应温度为 410℃，反应时间为 110min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 650：1，制得油品。

实施例 22

本实施例提供了一种生物质液化工艺，包括如下步骤：

生物质的预处理：

玉米秸秆和苕麻秸秆作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为 20%，将该玉米秸秆和苕麻秸秆送入超微粉碎机进行初粉碎，初粉碎后的中位粒度为 300μm，而后将初粉碎后的玉米秸秆和苕麻秸秆送入压块机中在 50℃的温度、2.5MPa 的压力下进行压缩挤压成型至其堆密度为 0.8g/cm³，之后进行二次粉碎，经二次粉碎后的平均粒度为 3mm，备用；

催化剂：

催化剂为以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂，其中，所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中，无定形羟基氧化铁 70g、Co₂O₃ 为 25g 和 NiO 为 5g；

上述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂脱除废气中 H₂S 的基本过程，包括如下步骤：将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段，于 30℃下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量≤0.01ppm 时，收集所述脱硫段内的废弃物，即为本实施例中的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂；

加入硫磺：向上述废剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:3，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:3；

生物质浆液的配制：

将预处理得到的生物质与上述催化剂混合得到混合物，将上述混合物加入至地沟油中乳化制浆，

形成浆液，经检测，该浆液中玉米秸秆和苕麻秸秆的总含量为 57wt%，该浆液的粘度为 1130mPa · s（50℃），该浆液中以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂的含量为 4wt%，所投加的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂的平均粒径为 120 μ m；

转化反应：

先对所述浆液进行加压和加温，所述加压的压力为 14MPa，所述加温的温度为 250℃；

将纯 CO 气体中部分加压至 18MPa、加温至 250℃后，通入所述浆液中，其余部分加压至 18MPa、加温至 500℃后，由浆态床反应器底部和侧壁上的 4 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆料裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 17MPa、反应温度为 400℃，反应时间为 40min，所述纯 CO 气体与所述浆液的体积比为 950: 1，制得油品。

实施例 23

本实施例提供了一种生物质液化工艺，包括如下步骤：

生物质的预处理：

豌豆秸秆、高粱秸秆和水稻秸秆作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为 15%，将该豌豆秸秆、高粱秸秆和水稻秸秆送入超微粉碎机进行初粉碎，初粉碎后的中位粒径为 250 μ m，而后将初粉碎后的豌豆秸秆、高粱秸秆和水稻秸秆送入压条机中在 55℃的温度、1.5MPa 的压力下进行压缩挤压成型至其堆密度为 0.9g/cm³，之后进行二次粉碎，经二次粉碎后的平均粒度为 0.9mm，备用；

催化剂：

催化剂采用以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂，其中，以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的总质量计，所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中无定形羟基氧化铁的含量为 60%，载体硅藻土的含量为 30%，粘结剂纤维素粉的含量为 10%；

上述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂用于脱除废气中 H₂S 的过程如下：将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段，于 30℃ 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量 ≤ 0.01ppm 时，收集所述脱硫段内的废弃物，即为本实施例中的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂；

加入硫磺：向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4；

生物质浆液的配制：

将预处理得到的生物质与上述催化剂混合得到混合物，将上述混合物加入地沟油与菜籽油的混合油中均质制浆，形成浆液，后续配浆过程中采用的地沟油与菜籽油可替换为本实施例中生物质液

化工艺制得的油品，经检测，该浆液中豌豆秸秆、高粱秸秆和水稻秸秆的总含量为 40wt%，该浆液的粘度为 820mPa·s (50℃)，浆液中以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的含量为 8wt%，所投加的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的平均粒径为 300μm；

液化反应：

先对所述浆液进行加压和加温，所述加压的压力为 18MPa，所述加温的温度为 380℃；

将 CO 与 H₂ 的混合气（其中混合气中 CO 的体积占比为 50%）加压至 18MPa、加温至 380℃后，由浆态床反应器底部和侧壁上的 5 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 17MPa、反应温度为 420℃，反应时间为 50min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 900: 1，制得油品。

实施例 24

本实施例提供了一种油渣和粪便的转化工艺，包括如下步骤：

油渣和粪便的预处理：

油渣和粪便作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为 12%，将该油渣和粪便送入超微粉碎机进行初粉碎，初粉碎后的中位粒径为 150μm，而后将初粉碎后的油渣和粪便送入压条机中在 55℃的温度、1.5MPa 的压力下进行压缩，挤压成型至其堆密度为 1.0g/cm³，之后进行二次粉碎，经二次粉碎后的平均粒度为 2mm，备用；

催化剂：

催化剂为无定形 FeOOH；

加入硫磺：向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1: 1.5，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1.5；

浆液的配制：

将预处理得到的油渣和粪便与上述催化剂混合得到混合物，将上述混合物加入至石油基蜡油中分散制浆，形成浆液，经检测，该浆液中油渣和粪便的总含量为 50wt%，该浆液的粘度为 400mPa·s (50℃)，在上述浆液中，催化剂的含量为 1wt%，所投加的催化剂的平均粒径为 10μm；

转化反应：

先对所述浆液进行加压和加温，所述加压的压力为 22MPa，所述加温的温度为 50℃；

将 CO 与 H₂ 的混合气（CO 占比 60%和 H₂ 占比为 40%）中部分加压至 16.8MPa、加温至 250℃后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 16.2MPa、加温至 550℃后，由沸腾床反应器入口注入沸腾床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 420℃，反应时间为 40min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆

液的体积比为 1000: 1, 制得油品。

实施例 25

本实施例提供了一种油砂油和溺水油共转化工艺, 包括如下步骤:

催化剂:

催化剂为以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂, 其中, 所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中, 可溶性铁盐 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为 6g, 铁盐络合剂三乙醇胺 9g, 无定形羟基氧化铁 15g;

上述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂用于脱除废气中 H_2S 的过程如下: 将 H_2S 含量为 $5500\text{mg}/\text{cm}^3$ 的废气以 3000 h^{-1} 的空速通入脱硫段, 于 30°C 下进行脱硫反应, 在所述脱硫段出口气中 H_2S 的含量 $\leq 0.01\text{ppm}$ 时, 收集所述脱硫段内的废弃物, 即为本实施例中的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂;

加入硫磺: 检测本实施例中以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂中铁元素与硫元素的摩尔比, 若铁元素与硫元素的摩尔比未达到 1:2, 则向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2;

若铁元素与硫元素的摩尔比大于 1:2, 可通过溶剂萃取或者加热熔硫等常规方式, 脱除多余的硫;

浆液的配制:

将油砂油、溺水油和上述催化剂混合得到混合物, 并向混合物中加适量入水, 搅拌制浆, 形成浆液, 所投加的催化剂的平均粒径为 $5\mu\text{m}$;

转化反应:

先对所述浆液进行加压和加温, 所述加压的压力为 15MPa, 所述加温的温度为 250°C ;

将 CO 与 H_2 的混合气 (CO 占比 60% 和 H_2 占比为 40%) 中部分加压至 5.7MPa、加温至 500°C 后, 通入输送所述浆液的管道中, 其余部分加压至 5.2MPa、加温至 500°C 后, 由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制转化反应的反应压力为 5MPa、反应温度为 470°C , 反应时间为 90min, 所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 8000: 1, 制得油品。

实施例 26

本实施例提供了一种油渣、小麦秸秆和地沟油的共转化工艺, 包括如下步骤:

油渣和小麦秸秆的预处理:

油渣和小麦秸秆作为生物质固体, 以该生物质的总重计, 该生物质的含水率为 5%, 将该油渣和粪便送入超微粉碎机进行初粉碎, 初粉碎后的中位粒径为 $200\mu\text{m}$, 而后将初粉碎后的油渣和粪便送入压条机中在 55°C 的温度、1.5MPa 的压力下进行压缩, 挤压成型至其堆密度为 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$, 之后进

行二次粉碎，经二次粉碎后的平均粒度为 $60\mu\text{m}$ ，备用；

催化剂：

催化剂为含有 FeOOH 的脱硫剂废剂的再生物，其中，以含有 FeOOH 的脱硫剂的总质量计，所述含有 FeOOH 的脱硫剂中 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的含量为 45%， $\alpha\text{-FeOOH}$ 的含量为 35%，载体分子筛的含量为 15%，粘结剂田菁粉的含量为 5%；

上述催化剂脱除废气中 H_2S 的基本过程，包括如下步骤：将 H_2S 含量为 $5500\text{mg}/\text{cm}^3$ 的废气以 3000h^{-1} 的空速通入脱硫段，于 30°C 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H_2S 的含量 $\leq 0.01\text{ppm}$ 时，收集所述脱硫段内的废弃物即为脱硫剂废剂；

上述脱硫剂废剂的再生方法为：将所述脱硫剂废剂用水洗涤后，在湿式球磨机中带水研磨成 80 目的颗粒得到废剂粉；将所述废剂粉配成固体质量百分含量为 8% 的水悬浮液，通入压缩空气，反应一段时间后取样检验，当取出的样品与盐酸反应不生成 H_2S 时，则废剂中的铁硫化物完全转化为羟基氧化铁和单质硫，形成含所述羟基氧化铁和单质硫的浆液，过滤所述浆液得到固体物料，用 CCl_4 萃取过滤后得到的固体物料，共萃取三次合并萃取液，用蒸馏的方法回收溶剂同时得到结晶的单质硫，而萃取液分出后剩余的固体与粘结剂田菁粉混合，制得上述脱硫剂废剂的再生物，其中粘结剂田菁粉的用量为所述固体质量的 5%。

加入二硫化碳：向上述催化剂中加入二硫化碳至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

浆液的配制：

将预处理得到的油渣和小麦秸秆与上述催化剂混合得到混合物，将上述混合物加入至地沟油中分散制浆，形成浆液，经检测，该浆液中油渣和粪便的总含量为 55wt%，该浆液的粘度为 $400\text{mPa}\cdot\text{s}$ (50°C)，在上述浆液中，催化剂的含量为 10wt%，所投加的催化剂的平均粒径为 5mm；

转化反应：

先对所述浆液进行加压和加温，所述加压的压力为 16MPa，所述加温的温度为 250°C ；

将 CO 与 H_2 的混合气（ CO 占比 60% 和 H_2 占比为 40%）中部分加压至 16.8MPa、加温至 250°C 后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 16.2MPa、加温至 550°C 后，由沸腾床反应器入口注入沸腾床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 420°C ，反应时间为 60min，所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 5000:1，制得油品。

实施例 27

本实施例提供了一种油砂油和棕榈油共转化工艺，包括如下步骤：

催化剂：

催化剂为含有 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 的脱硫剂的废剂的再生物，其中，所述含有 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 的脱硫剂中，磁性氧化铁红 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 为 55g，氧化铜 12g，载体三氧化二铁 21g；

上述催化剂对含硫化氢的煤热解气的脱硫过程如下：

(1) 经压缩后的煤热解气降温至 $30\sim 35^{\circ}\text{C}$ ，与空气泵来的空气混合进入填充上述主要以氧化铁为活性成分的脱硫剂的脱硫塔中，采用下进上出的流程，以避免有液态水进入脱硫剂床层脱除硫化氢；

(2) 上述脱硫剂经多次使用后成为废剂，从脱硫剂床层取出，即为本申请中的含有 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 的脱硫剂的废剂；

上述含有 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 的脱硫剂的废剂的再生方法，包括如下步骤：

1) 将上述废剂分散于水中，形成浆液；

2) 将上述浆液在常压下加热至 60°C ，然后采用蠕动泵向浆液中加入双氧水，流量控制为 500mL/min，磁力搅拌以促进反应进行，反应时间为 10min；

3) 反应完成后，过滤反应液，将得到的沉淀用水洗涤 2 次，自然凉干，得到上述废剂的再生物；

浆液的配制：

将油砂油、棕榈油和上述催化剂混合得到混合物，并向混合物中加适量入水，搅拌制浆，形成浆液，所投加的催化剂的平均粒径为 $300\mu\text{m}$ ；

转化反应：

先对所述浆液进行加压和加温，所述加压的压力为 8MPa，所述加温的温度为 400°C ；

将纯 CO 中部分加压至 5.7MPa、加温至 500°C 后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 5.2MPa、加温至 500°C 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，在转化过程中，向浆态床反应器中通入硫化氢气体，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:3，并控制转化反应的反应压力为 5MPa、反应温度为 470°C ，反应时间为 90min，所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 3000: 1，制得油品。

实施例 28

本实施例提供了一种生物质与菜籽油共转化工艺，与实施例 4 相同，唯一不同之处，本实施例中氧化铁的脱硫剂的废剂的再生方法，包括如下步骤：1) 将压力为 1.5MPa 的水蒸汽通入升温炉，将水蒸汽加热至 450°C ；

2) 将加热后的水蒸汽以 15m/s 的速度通入到盛有上述废剂的脱硫槽，加热上述废剂；

3) 保证上述废剂的床层温度被水蒸汽加热至 400°C 以上的条件下运行 2h，蒸汽用量为 6 t/h；

- 4) 分析脱硫槽出口 pH，连续 3 次大于等于 7.5 时，即可向脱硫槽中通入少量焦炉气进行还原；
- 5) 通入精脱硫工序中一级加氢后的焦炉气以 800m³/h 对氧化铁脱硫剂废剂进行还原；
- 6) 通入焦炉气后每 30min 分析一次进出口 H₂ 浓度变化，当出口 H₂ 浓度稳定大于或等于入口 H₂ 浓度后(3 次分析) 即可得到再生物。

对比例 2

本对比例提供了一种生物质与菜籽油共转化工艺，其转化工艺与实施例 18 相同，不同之处在于：本对比例中木屑和大豆秸秆作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为 80ppm；反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.1。

试验例 2

对采用本发明的实施例 15-28 的方法与对比例 2 制备的产物的分布进行对比，产物的测试方法如下：

固体有机质转化率%=(原料中固体有机质的总质量-反应产物中残存的固体有机质质量)/原料中固体有机质的总质量，所述固体有机质转化率中的“固体有机质”均指无水、无灰基（以下同）；

固体有机质转化油产率%=固体有机质转化为产物中常温常压下是液相油品的质量/原料中固体有机质总进料质量；

反应生成水率%=(反应产物的水质量-反应起始加入或原料带入的水的总质量)/原料总进料质量。当此值<0 时，记为“无”；

相应的测试结果如表 3 和表 4 所示：

表 3 固体有机质转化效果对比

转化结果	固体有机质转化率%	固体有机质转化油产率%	固体有机质转化油相碳含量 wt%	固体有机质转化油相氢含量 wt%	固体有机质转化油相氧含量 wt%	固体有机质转化油发热量（标准燃料油热值的倍数）	反应生成水率 wt %
实施例 15	99.1	52.3	82.4	11.8	4.5	0.93	无
实施例 16	98.1	50.5	82.6	12.1	3.2	0.924	无
实施例 17	98.8	51.4	83.7	12.0	2.5	0.93	1.0
实施例 18	98.3	50.4	83.2	11.1	4.6	0.93	无
实施例 19	99.2	52.5	82.5	12.2	3.3	0.918	无

实施例 20	98.8	50.6	82.2	12.7	2.1	0.92	无
实施例 21	99.0	51.5	83.4	12.8	3.3	0.928	1.2
实施例 22	99.4	53.7	83.3	12.9	3.5	0.97	无
实施例 23	99.3	52.3	83.1	11.2	3.3	0.923	0.65
实施例 24	98.9	51.9	83.2	12.2	1.5	0.931	无
实施例 26	98.5	55.4	83.24	12.9	3.3	0.928	无
实施例 28	95.1	48.3	80.5	10.8	5.0	0.89	0.9
对比例 2	89.1	30.2	75.1	8.4	15.8	0.865	3.9

液体有机质转化率%=(液体有机质总进料中沸点大于 360℃物料的质量-产物中油品大于 360℃的液体油品总质量)/液体有机质总进料中沸点大于 360℃物料的质量;

液体有机质转化油产率%=转化产物中常温常压下液相油品的质量/原料液体有机质总进料质量。

表 4 液体有机质原料转化后产物分布对比

转化结果	液体有机质转化率%	液体有机质转化油产率%	液体有机质转化油相碳含量 wt%	液体有机质转化油相氢含量 wt%	液体有机质转化油相氧含量 wt%	液体有机质转化油发热量(标准燃料油热值的倍数)	反应生成水率 wt %
实施例 25	95.6	94.3	84.8	11.9	0.6	0.948	无
实施例 27	97.8	91.4	85.9	10.8	1.0	0.949	无

从表 3 和 4 可以看出,采用本发明的方法的固体有机质转化油产率>50.4wt%,液体有机质转化油产率>91.4%;有机质转化油的发热量>0.918 倍的同等质量的标准燃料油的发热量,有机质转化油相氧含量<4.6wt%;反应后原料的生成水<1.2wt%,而现有技术中常规的在纯氢气下的加氢工艺中,反应生成水率 25wt %以上。

实施例 29

本实施例提供了一种生物质液化工艺,包括如下步骤:

生物质的预处理:

棉花秸秆作为生物质固体,以该生物质的总重计,该生物质的含水率为 1%,将该棉花秸秆送入超微粉碎机进行初粉碎,初粉碎后的中位粒径为 200μm,而后将初粉碎后的棉花秸秆送入压条机中

在 40℃ 的温度、2MPa 的压力下进行压缩挤压成型至其堆密度为 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ ，之后进行二次粉碎，经二次粉碎后的平均粒度为 1mm，备用；

催化剂：

催化剂为无定形 FeOOH ；加入硫磺：向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1：2，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

生物质浆液的配制：

将预处理得到的生物质与上述催化剂混合得到混合物，将上述混合物加入至石油基蜡油中分散制浆，形成浆液，经检测，该浆液中棉花秸秆的总含量为 50wt%，该浆液的粘度为 $400\text{mPa} \cdot \text{s}$ (50℃)，在上述浆液中，催化剂的含量为 1wt%，所投加的催化剂的平均粒径为 $10\mu\text{m}$ ；

含 CO 气体：

将秸秆颗粒于 900℃、5MPa 下高温气化，收集温度为 250~600℃ 的含 CO 的气体；

液化反应：

将含 CO 的气体（CO 占比 50% 和 H_2 占比为 20%）由沸腾床反应器入口注入沸腾床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制液化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 440℃，反应时间为 40min，所述含 CO 的气体与所述浆液的体积比为 1000：1，制得油品。

实施例 30

本实施例提供了一种生物质液化工艺，包括如下步骤：

生物质的预处理：

水稻秸秆和蚕豆秸秆作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为 10%，将该水稻秸秆和蚕豆秸秆送入超微粉碎机进行初粉碎，初粉碎后的中位粒度为 $100\mu\text{m}$ ，而后将初粉碎后的水稻秸秆和蚕豆秸秆送入压块机中在 30℃ 的温度、0.5MPa 的压力下进行压缩，挤压成型至其堆密度为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，之后进行二次粉碎，经二次粉碎后的平均粒度为 1mm，备用；

催化剂：

催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物，其中，所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中，立方晶系的四氧化三铁 12g、无定形 Fe_2O_3 24g、无定形 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 39g 和 NiO 为 5g；

上述脱硫剂脱除废气中 H_2S 的基体过程，包括如下步骤：将 H_2S 含量为 $5500\text{mg}/\text{cm}^3$ 的废气以 3000h^{-1} 的空速通入脱硫段，于 30℃ 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H_2S 的含量 $\leq 0.01\text{ppm}$ 时，收集所述脱硫段内的废弃物；

上述以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生方法，包括如下步骤：

上述废剂的再生方法，包括如下步骤：

- 1) 将上述废剂用水洗涤后，在湿式球磨机中带水研磨成 200 目的颗粒得到废剂粉；
- 2) 将所述废剂粉配成固体质量百分含量为 7 % 的水悬浮液，通入压缩空气，进行反应；
- 3) 对反应后的水悬浮液进行过滤，将所述固体物料置于浮选槽中，加入水，然后通入空气，容器下部的沉淀物烘干后即为上述废剂的再生物；

加入硫磺：向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.9，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.9；

生物质浆液的配制：

将预处理得到的生物质与上述催化剂混合得到混合物，将该混合物加入煤焦油中分散制浆，形成浆液，经检测，该浆液中水稻秸秆和蚕豆秸秆的总含量为 55wt%，该浆液的粘度为 510mPa · s (50℃)，该浆液中催化剂的含量为 0.2wt%，所投加的催化剂的平均粒径为 2μm；

含 CO 气体：

将煤于 1400℃, 5MPa 下高温气化，收集温度为 250~600℃ 的含 CO 的气体；

液化反应：

将含 CO 的气体（CO 占比 45% 和 H₂ 占比为 22%）由浆态床反应器侧壁上的 3 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 20MPa、反应温度为 410℃，反应时间为 110min，所述含 CO 的气体与所述浆液的体积比为 650: 1，制得油品。

实施例 31

本实施例提供了一种油渣和粪便的液化工艺，包括如下步骤：

油渣和粪便的预处理：

油渣和粪便作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为 12%，将该油渣和粪便送入超微粉碎机进行初粉碎，初粉碎后的中位粒径为 150μm，而后将初粉碎后的油渣和粪便送入压条机中在 55℃ 的温度、1.5MPa 的压力下进行压缩，挤压成型至其堆密度为 1.0g/cm³，之后进行二次粉碎，经二次粉碎后的平均粒度为 2mm，备用；

催化剂：

催化剂为无定形 FeOOH；

加入硫磺：向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1: 1.5，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1.5；

浆液的配制：

将预处理得到的油渣和粪便与上述催化剂混合得到混合物，将上述混合物加入至石油基蜡油中分散制浆，形成浆液，经检测，该浆液中油渣和粪便的总含量为 50wt%，该浆液的粘度为 400mPa·s（50℃），在上述浆液中，催化剂的含量为 1wt%，所投加的催化剂的平均粒径为 10μm；

含 CO 气体：

将煤于 1350℃, 6MPa 下高温气化，收集温度为 250~600℃的含 CO 的气体；

液化反应：

将含 CO 的气体（CO 占比 45%和 H₂ 占比为 25%）由沸腾床反应器入口注入沸腾床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制液化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 420℃，反应时间为 40min，所述含 CO 的气体与所述浆液的体积比为 1000: 1，制得油品。

试验例 3

对采用本发明的实施例 29-31 的方法制备的产物的分布进行对比，产物的测试方法如下：

固体生物质液化率% =（原料中固体生物质的总质量-反应产物中残存的固体生物质质量）/原料中固体生物质的总质量，所述固体生物质液化率中的“固体生物质”均指无水、无灰基（以下同）；

固体生物质液化油产率% = 固体生物质液化为产物中常温常压下是液相油品的质量/原料中固体生物质总进料质量；

反应生成水率% =（反应产物的水质量-反应起始加入或原料带入的水的总质量）/原料总进料质量。当此值<0 时，记为“无”；

相应的测试结果如表 5 所示：

表 5 固体生物质液化效果对比

液化结果	固体生物质液化率%	固体生物质液化油产率%	固体生物质液化油相碳含量 wt%	固体生物质液化油相氢含量 wt%	固体生物质液化油相氧含量 wt%	固体生物质液化油发热量（标准燃料油热值的倍数）	反应生成水率 wt %
实施例 29	99.5	52.4	85.9	12.6	0.8	0.981	无
实施例 30	99.7	54.7	87.1	12.0	0.8	0.991	无
实施例 31	99.9	57.3	86.0	13.1	0.5	0.998	无

从表 5 中数据可知，采用气化工艺的含 CO 的气体，在高温高压反应条件下，催化剂发挥了水

热变换、脱氧、加氢、裂化的功能，使得生物质固体充分转化为生物质燃料，且没有多余的水生成；对比比例中由于浆液中水含量较少，且催化剂中硫的配比较低，致使生物质转化率低。

实施例 32

本实施例提供了一种生物质两级转化工艺，包括如下步骤：

铁系催化剂：

铁系催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂，其中，所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中，碳酸氢钙为 10g，碱式碳酸铜 12g， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 18g， MnO_2 为 8g，NiO 为 5g；

上述以氧化铁为活性组分的脱硫剂的脱硫过程，概述如下：

- 1) 收集中低温煤焦油经固定床加氢催化后产生的尾气；
- 2) 将本实施例的脱硫剂制成直径为 1mm、长度为 15mm 柱状催化剂颗粒，并填充于脱硫塔内，形成脱硫层；
- 3) 将上述尾气以 2000h^{-1} 的空速通过脱硫层，并与脱硫层内的脱硫剂于 50°C 下发生脱硫反应，脱除尾气中硫化氢，待反应结束，取出反应后的脱硫剂的废剂，冷却至室温，即为本申请中的以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂；

加入硫磺：检测本实施例中以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂中铁元素与硫元素的摩尔比，若铁元素与硫元素的摩尔比未达到 1:1，则向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1；

若铁元素与硫元素的摩尔比大于 1:1，可通过溶剂萃取或者加热熔硫等常规方式，脱除多余的硫；

浆液的配制：

- (1) 收集玉米秸秆，其含水率为 5-20wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2-5 厘米；
- (2) 将步骤(1)粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 2.5MPa，压缩温度为 45°C ，压缩至真密度为 $1.0\text{kg}/\text{m}^3$ ；
- (3) 将步骤(2)压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理至粒径为 0.1-500 μm ，得秸秆粉末；
- (4) 将 80kg 废润滑油与 6kg 上述铁系催化剂和 100kg 秸秆粉末混合均匀，所投加的铁系催化剂的平均粒径为 $10\mu\text{m}$ ，得到浆液。

一级转化反应：

将 CO 与 H_2 的混合气（CO 占比 60%和 H_2 占比为 40%）中部分加压至 17MPa，通入输送所述

浆液的管道中，其余部分加压至 17MPa、加温至 450℃后，由悬浮床反应入口注入悬浮床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 300℃，反应时间为 30min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 2000: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

将合成气（CO 体积占比为 50%）分成两部分，其中一部分加压至 16MPa、加温至 350℃后，通入输送转化产物的管道中，剩余部分加压至 16MPa、加温至 500℃后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 15MPa、反应温度为 400℃、反应时间为 60min、合成气（CO 体积占比为 50%）与转化产物的体积比为 2000: 1，制得油品。

实施例 33

本实施例提供了一种生物质两级转化工艺，包括如下步骤：

铁系催化剂：

铁系催化剂为无定形 FeOOH；加入硫磺：向上述铁系催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1: 2，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

浆液的配制：

- （1）收集玉米秸秆，其含水率为 5-20wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2-5cm；
- （2）将步骤（1）粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 2.5MPa，压缩温度为 45℃，压缩至真密度为 1.0kg/m³；
- （3）将步骤（2）压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理至粒径为 0.1-500 微米，得秸秆粉末；
- （4）将 110kg 的废润滑油与 100kg 步骤（3）的秸秆粉末和 6kg 上述铁系催化剂混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 15 分钟，得到浆液。

一级转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气（CO 占比 60%和 H₂ 占比为 40%）中部分加压至 17MPa、加温至 250℃后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 17MPa、加温至 350℃后，由沸腾床反应器入口注入沸腾床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 270℃，反应时间为 35min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 1000: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

先向转化产物中添加铁系催化剂，铁系催化剂为无定形羟基氧化铁，无定形羟基氧化铁的投加量为转化产物质量的 0.5wt%；

将合成气（CO 体积占比为 50%）加压 15.4MPa、加温至 380℃后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 15MPa、反应温度为 425℃、反应时间为 45min、合成气（CO 体积占比为 50%）与转化产物的体积比为 1500：1，制得油品。

实施例 34

本实施例提供了一种生物质两级转化工艺，包括如下步骤：

铁系催化剂：

铁系催化剂为以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物，其中，以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的总质量计， α -FeOOH 为 30 g，无定形羟基氧化铁为 20g，氧化钾 8g，粘结剂高岭土 10g；

上述以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂用于工业中中低温煤焦油加氢提质后产生的尾气的脱硫过程如下：

- 1) 收集中低温煤焦油经固定床加氢催化后产生的尾气；
- 2) 将本实施例的脱硫剂制成直径为 1mm、长度为 15mm 柱状催化剂颗粒，并填充于脱硫塔内，形成脱硫层；
- 3) 将上述尾气以 2000h^{-1} 的空速通过脱硫层，并与脱硫层内的脱硫剂于 50℃下发生脱硫反应，脱除尾气中硫化氢，待反应结束，取出反应后的脱硫剂的废剂，冷却至室温，即为本申请中的活性组分的脱硫剂的废剂；

上述废剂的再生方法，包括如下步骤：

- 1) 将上述废剂与氢氧化钠的水溶液在浆液箱中搅拌配制成浆液，维持浆液的 pH 值为 8.0，所述浆液的固含量为 4wt%；
- 2) 向上述浆液中通入空气，并于 90℃、0.1MPa 下进行氧化反应，以氧化再生；
- 3) 再向氧化后的所述浆液中通入硫化氢，并于 10℃、5MPa 下进行硫化反应；
- 4) 向硫化后的所述浆液中通入空气，并于 90℃、0.1MPa 下进行氧化反应，以氧化再生；
- 5) 重复步骤 3) 和 4) 一次，使所述氧化反应后的浆液中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；
- 6) 对所述氧化反应后的浆液进行固液分离，得到上述废剂的再生物；

浆液的配制：

(1) 收集玉米秸秆和棉花秸秆，其含水率为 5-20wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2-5 厘米；

(2) 将步骤(1)粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 4MPa，压缩温度为 40℃，压缩至真密度为 0.9kg/m³；

(3) 将步骤(2)压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理，粉碎至粒径为 0.1-500 微米，得秸秆粉末，称取 100kg 秸秆粉末与 1kg 上述铁系催化剂混合，得混合粉末，所投加的以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物的平均粒径为 20μm；

(4) 然后与 100kg 的酸败油混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 15 分钟，得到浆液。

加入硫磺：向上述废剂的再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2.5，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2.5；

一级转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 80% 和 H₂ 占比为 20%) 中部分加压至 19.5MPa、加温至 200℃ 后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 19.3MPa、加温至 380℃ 后，由浆态床反应器底部和侧壁上的 3 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 19MPa、反应温度为 350℃，反应时间为 20min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 800: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

先向转化产物中添加加氢催化剂，所述加氢催化剂由沸石和负载其上的 MoO₃、NiO 和 CoO 组成，以所述加氢催化剂的总重计，MoO₃ 的负载量为 2%，NiO 的负载量为 6%，CoO 的负载量为 3%，所述加氢催化剂的投加量为转化产物质量的 2wt%；

再将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 20% 和 H₂ 占比为 80%) 分成两部分，其中一部分加压至 20MPa、加温至 380℃ 后，通入输送转化产物的管道中，剩余部分加压至 20MPa、加温至 480℃ 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 15MPa、反应温度为 390℃、反应时间为 30min、CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 20% 和 H₂ 占比为 80%) 与转化产物的体积比为 4000: 1，制得油品。

实施例 35

本实施例提供了一种生物质两级转化工艺，包括如下步骤：

铁系催化剂：

铁系催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物，其中，所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中，立方晶系的四氧化三铁 12g、无定形 Fe_2O_3 24g、无定形 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 39g 和 NiO 为 5g；

上述脱硫剂脱除废气中 H_2S 的基体过程，包括如下步骤：将 H_2S 含量为 $5500\text{mg}/\text{cm}^3$ 的废气以 3000 h^{-1} 的空速通入脱硫段，于 30°C 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H_2S 的含量 $\leq 0.01\text{ppm}$ 时，收集所述脱硫段内的废弃物；

上述以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生方法，包括如下步骤：

上述废剂的再生方法，包括如下步骤：

- 1) 将上述废剂用水洗涤后，在湿式球磨机中带水研磨成 200 目的颗粒得到废剂粉；
- 2) 将所述废剂粉配成固体质量百分含量为 7 % 的水悬浮液，通入压缩空气，进行反应；
- 3) 对反应后的水悬浮液进行过滤，将所述固体物料置于浮选槽中，加入水，然后通入空气，容器下部的沉淀物烘干后即成为上述废剂的再生物；

加入硫磺：向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.9，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

浆液的配制：

- (1) 收集红藻，风干至其含水率低于 20wt%，粉碎至粒径为 0.2-5 厘米；
- (2) 将步骤 (1) 粉碎后的红藻采用压片机进行压缩成型，压缩压力为 3MPa，压缩温度为 40°C ，压缩至真密度为 $0.95\text{kg}/\text{m}^3$ ；
- (3) 将步骤 (2) 压缩成型后的红藻采用气流粉碎机再次粉碎处理至粒径为 100-200 微米，得红藻粉末；
- (4) 取 100kg 步骤 (3) 粉碎后的红藻粉末与 200kg 的废机油和 16kg 上述铁系催化剂水混合，所投加的铁系催化剂的平均粒径为 $2\mu\text{m}$ ，研磨制浆 12min，得浆液。

一级转化反应：

将 CO 与 H_2 的混合气 (CO 占比 60% 和 H_2 占比为 40%) 加压 20.4MPa、加温至 400°C 后，由浆态床反应器侧壁上的 3 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 20MPa、反应温度为 300°C ，反应时间为 30min，所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 650: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

先向转化产物中添加本实施例中的铁系催化剂，铁系催化剂的投加量为转化产物质量的

1.9wt%;

再将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 体积占比为 30%、H₂ 的体积占比为 70%) 加压 19MPa、加温至 490℃ 后, 由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制二级转化反应的反应压力为 18MPa、反应温度为 440℃、反应时间为 30min、CO 与 H₂ 的混合气 (CO 体积占比为 30%、H₂ 的体积占比为 70%) 与转化产物的体积比为 1000: 1, 制得油品。

实施例 36

本实施例提供了一种生物质液化工艺, 包括如下步骤:

铁系催化剂:

铁系催化剂为以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂, 其中, 所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中, 无定形羟基氧化铁 70g、Co₂O₃ 为 25g 和 NiO 为 5g;

上述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂脱除废气中 H₂S 的基本过程, 包括如下步骤: 将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段, 于 30℃ 下进行脱硫反应, 在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量 ≤ 0.01ppm 时, 收集所述脱硫段内的废弃物, 即为本实施例中的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂;

加入硫磺: 向上述废剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:3, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:3;

浆液的配制:

- (1) 收集花生油渣, 其含水率为 5-15wt%, 然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2-5 厘米;
- (2) 将步骤 (1) 粉碎后的花生油渣采用压条机进行压缩成型, 压缩压力为 2.5MPa, 压缩温度为 50℃, 压缩至真密度为 1.2kg/m³;
- (3) 将步骤 (2) 压缩成型后的花生油渣采用气流粉碎机再次粉碎处理至粒径为 0.1-500 微米, 得花生油渣粉末;
- (4) 将 150kg 的地沟油与 100kg 步骤 (3) 的花生油渣粉末和 5kg 上述铁系催化剂混合均匀, 所投加的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂的平均粒径为 120μm, 得浆液。

一级转化反应:

将纯 CO 气体中部分加压至 18MPa、加温至 250℃ 后, 通入所述浆液中, 其余部分加压至 18MPa、加温至 500℃ 后, 由浆态床反应器底部和侧壁上的 4 个注入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的所述浆料裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制反应压力为 17MPa、反应温度为 310℃, 反应时

间为 20min, 所述纯 CO 气体与所述浆液的体积比为 950: 1, 收集转化产物;

二级转化反应:

将合成气 (CO 体积占比为 70%) 加压 14MPa、加温至 480℃后, 由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制二级转化反应的反应压力为 20MPa、反应温度为 380℃、反应时间为 30min、合成气 (CO 体积占比为 70%) 与转化产物的体积比为 1500: 1, 制得油品。

实施例 37

本实施例提供了一种生物质两级转化工艺, 包括如下步骤:

铁系催化剂:

铁系催化剂为以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂, 其中, 所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中, 可溶性铁盐 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为 6g, 铁盐络合剂三乙醇胺 9g, 无定形羟基氧化铁 15g;

上述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂用于脱除废气中 H_2S 的过程如下: 将 H_2S 含量为 $5500\text{mg}/\text{cm}^3$ 的废气以 3000 h^{-1} 的空速通入脱硫段, 于 30℃下进行脱硫反应, 在所述脱硫段出口气中 H_2S 的含量 $\leq 0.01\text{ppm}$ 时, 收集所述脱硫段内的废弃物, 即为本实施例中的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂;

加入硫磺: 检测本实施例中以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂中铁元素与硫元素的摩尔比, 若铁元素与硫元素的摩尔比未达到 1:2, 则向上述铁系催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2;

若铁元素与硫元素的摩尔比大于 1:2, 可通过溶剂萃取或者加热熔硫等常规方式, 脱除多余的硫;

浆液的配制:

(1) 收集花生油渣 100kg, 其含水率为 5-15wt%, 然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2-5 厘米;

(2) 将步骤 (1) 粉碎后的花生油渣与 8kg 催化剂混合, 采用压条机进行压缩成型, 压缩压力为 2.5MPa, 压缩温度为 50℃, 压缩至真密度为 $1.2\text{kg}/\text{m}^3$;

(3) 将步骤 (2) 压缩成型后的物料采用气流粉碎机再次粉碎处理至粒径为 0.1-500 微米, 得花生油渣和催化剂的混合粉末;

(4) 将 90kg 的地沟油与步骤 (3) 的混合粉末在 30KPa 的负压下混合;

(5) 将步骤 (4) 所得混合物与 8kg 水混合, 采用胶体磨进行研磨制浆, 研磨制浆的时间为 16 分钟, 得浆液, 所投加的铁系催化剂的平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 。

一级转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气（CO 占比 60% 和 H₂ 占比为 40%）中部分加压至 5.7MPa、加温至 400℃ 后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 5.2MPa、加温至 400℃ 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 5MPa、反应温度为 340℃，反应时间为 90min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 8000: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

先向转化产物中添加本实施例中的铁系催化剂，铁系催化剂的投加量为转化产物质量的 1wt%；

再将 CO 与 H₂ 的混合气（CO 体积占比为 60%、H₂ 的体积占比为 40%）加压 19MPa、加温至 480℃ 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 18MPa、反应温度为 370℃、反应时间为 30min、CO 与 H₂ 的混合气（CO 体积占比为 60%、H₂ 的体积占比为 40%）与转化产物的体积比为 7000: 1，制得油品。

实施例 38

本实施例提供了一种生物质两级转化工艺，包括如下步骤：

铁系催化剂：

铁系催化剂为含有 FeOOH 的脱硫剂废剂的再生物，其中，以含有 FeOOH 的脱硫剂的总质量计，所述含有 FeOOH 的脱硫剂中 γ -FeOOH 的含量为 45%， α -FeOOH 的含量为 35%，载体分子筛的含量为 15%，粘结剂田菁粉的含量为 5%；

上述催化剂脱除废气中 H₂S 的基本过程，包括如下步骤：将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段，于 30℃ 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量 ≤ 0.01ppm 时，收集所述脱硫段内的废弃物即为脱硫剂废剂；

上述脱硫剂废剂的再生方法为：将所述脱硫剂废剂用水洗涤后，在湿式球磨机中带水研磨成 80 目的颗粒得到废剂粉；将所述废剂粉配成固体质量百分含量为 8% 的水悬浮液，通入压缩空气，反应一段时间后取样检验，当取出的样品与盐酸反应不生成 H₂S 时，则废剂中的铁硫化物完全转化为羟基氧化铁和单质硫，形成含所述羟基氧化铁和单质硫的浆液，过滤所述浆液得到固体物料，用 CCl₄ 萃取过滤后得到的固体物料，共萃取三次合并萃取液，用蒸馏的方法回收溶剂同时得到结晶的单质硫，而萃取液分出后剩余的固体与粘结剂田菁粉混合，制得上述脱硫剂废剂的再生物，其中粘结剂田菁粉的用量为所述固体质量的 5%。

加入二硫化碳：向上述铁系催化剂中加入二硫化碳至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

浆液的配制：

(1) 收集小麦秸秆和花生秸秆，其含水率为 8-20wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2-5 厘米；

(2) 将步骤 (1) 粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 5MPa，压缩温度为 30℃，压缩至真密度为 1.5kg/m³；

(3) 将步骤 (2) 压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理至粒径为 0.1-500 微米，得秸秆粉末；

(4) 将 10kg 的上述催化剂与 80kg 的蓖油混合，然后再与 100kg 步骤 (3) 的秸秆粉末混合；

(5) 将步骤 (4) 所得秸秆粉末混合物与 3kg 的水混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 20 分钟，得到浆液，所投加的铁系催化剂的平均粒径为 5mm。

一级转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 60% 和 H₂ 占比为 40%) 中部分加压至 16.8MPa、加温至 250℃ 后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 16.2MPa、加温至 450℃ 后，由沸腾床反应器入口注入沸腾床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 350℃，反应时间为 60min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 5000:1，收集转化产物；

二级转化反应：

将一氧化碳直接加压至 19MPa、加温至 410℃ 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 18MPa、反应温度为 420℃、反应时间为 30min、H₂ 与转化产物的体积比为 2600:1，制得油品。

实施例 39

本实施例提供了一种生物质两级转化工艺，包括如下步骤：

铁系催化剂：

铁系催化剂为含有 Fe_{21.333}O₃₂ 的脱硫剂的废剂的再生物，其中，所述含有 Fe_{21.333}O₃₂ 的脱硫剂中，磁性氧化铁红 Fe_{21.333}O₃₂ 为 55g，氧化铜 12g，载体三氧化二铁 21g；

上述铁系催化剂对含硫化氢的煤热解气的脱硫过程如下：

(1) 经压缩后的煤热解气降温至 30~35℃，与空气泵来的空气混合进入填充上述主要以氧化

铁为活性成分的脱硫剂的脱硫塔中，采用下进上出的流程，以避免有液态水进入脱硫剂床层脱除硫化氢；

(2) 上述脱硫剂经多次使用后成为废剂，从脱硫剂床层取出，即为本申请中的含有 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 的脱硫剂的废剂；

上述含有 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 的脱硫剂的废剂的再生方法，包括如下步骤：

1) 将上述废剂分散于水中，形成浆液；

2) 将上述浆液在常压下加热至 60°C ，然后采用蠕动泵向浆液中加入双氧水，流量控制为 500mL/min ，磁力搅拌以促进反应进行，反应时间为 10min ；

3) 反应完成后，过滤反应液，将得到的沉淀用水洗涤 2 次，自然凉干，得到上述废剂的再生物；

浆液的配制：

(1) 收集玉米秸秆和棉花秸秆 100kg ，其含水率为 $5\text{--}20\text{wt}\%$ ，与 5kg 催化剂混合，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 $0.2\text{--}5$ 厘米；

(2) 将步骤 (1) 粉碎后的物料采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 4MPa ，压缩温度为 40°C ，压缩至真密度为 0.9kg/m^3 ；

(3) 将步骤 (2) 压缩成型后的混合物料采用气流粉碎机再次粉碎处理至粒径为 $0.1\text{--}500$ 微米，得秸秆和催化剂的混合粉末；

(4) 将 30kg 的酸败油与步骤 (3) 的混合粉末在 100KPa 的负压下混合；

(5) 将步骤 (4) 所得混合物与 50kg 酸败油混合，最后与 2kg 的水混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 15 分钟，得到浆液，所投加的铁系催化剂的平均粒径为 $300\mu\text{m}$ 。

一级转化反应：

将纯 CO 中部分加压至 5.7MPa 、加温至 250°C 后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 5.2MPa 、加温至 300°C 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，在转化过程中，向浆态床反应器中通入硫化氢气体，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 $1:3$ ，并控制转化反应的反应压力为 5MPa 、反应温度为 270°C ，反应时间为 90min ，所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 $3000:1$ ，收集转化产物；

二级转化反应：

将合成气 (CO 体积占比为 39%) 加压 16MPa 、加温至 400°C 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 15MPa 、反应温度为 360°C 、反应时间为 40min 、合成气 (CO 体积占比为 39%) 与转化

产物的体积比为 6000: 1，制得油品。

对比例 3（一次转化）

本对比例提供了一种生物质转化工艺，其铁系催化剂的来源和浆液的配制与实施例 35 相同，区别在于转化反应的具体步骤为：将 CO 与 H₂ 的混合气(CO 占比 60%和 H₂ 占比为 40%)加压 20.4MPa、加温至 500℃后，由浆态床反应器侧壁上的 3 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 20MPa、反应温度为 410℃，反应时间为 30min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 650: 1，制得油品。

对比例 4（干燥，反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.1）

本对比例提供了一种生物质转化工艺，其转化工艺与实施例 7 相同，不同之处在于：本对比例中小麦和花生秸秆作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为 80ppm；反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.1。

试验例 4

对采用本发明的实施例 32-39 的方法与对比例 3-4 制备的产物的分布进行对比，产物的测试方法如下：

固体有机质转化率%=(原料中固体有机质的总质量-反应产物中残存的固体有机质质量)/原料中固体有机质的总质量，所述固体有机质转化率中的“固体有机质”均指无水、无灰基（以下同）；

固体有机质转化油产率%=固体有机质转化为产物中常温常压下是液相油品的质量/原料中固体有机质总进料质量；

反应生成水率%=(反应产物的水质量-反应起始加入或原料带入的水的总质量)/原料总进料质量。当此值<0 时，记为“无”；

相应的测试结果如表 6 所示：

表 6 固体有机质转化效果对比

转化结果	固体有机质转化率%	固体有机质转化油产率%	固体有机质转化油相碳含量 wt%	固体有机质转化油相氢含量 wt%	固体有机质转化油相氧含量 wt%	固体有机质转化油发热量（标准燃料油热值的倍数）	反应生成水率 wt %
实施例 32	98.3	50.5	85.0	12.1	1.0	0.971	无
实施例 33	98.0	50.8	85.1	12.6	0.7	0.975	无

实施例 34	98.5	51.1	85.7	12.3	0.8	0.980	无
实施例 35	98.9	52.6	84.8	12.4	1.3	0.972	无
实施例 36	98.2	51.8	85.7	12.0	1.2	0.977	无
实施例 37	99.8	53.3	86.0	12.7	0.7	0.987	无
实施例 38	99.1	54.7	86.1	12.8	0.8	0.990	无
实施例 39	98.4	56	86.6	12.9	0.6	0.995	无
对比例 3	89.5	42.7	83.5	11.7	6.8	0.89	4
对比例 4	78.1	36.6	88.1	9.8	9.0	0.86	8

从表 6 中数据可知，本发明实施例中的固体有机质转化率、固体有机质转化油产率、固体有机质转化油相氧含量、固体有机质转化油发热量等指标均优于对比例。从实施例之间的数据对比可知，特殊的配浆工艺，通过对生物质固体材料的孔隙进行填充能够进一步改善上述指标。

实施例 40

本实施例提供了一种生物质两级转化精制工艺，包括如下步骤：

铁系催化剂：

铁系催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂，其中，所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中，碳酸氢钙为 10g，碱式碳酸铜 12g， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 18g， MnO_2 为 8g，NiO 为 5g；

上述以氧化铁为活性组分的脱硫剂的脱硫过程，概述如下：

- 1) 收集中低温煤焦油经固定床加氢催化后产生的尾气；
- 2) 将本实施例的脱硫剂制成直径为 1mm、长度为 15mm 柱状催化剂颗粒，并填充于脱硫塔内，形成脱硫层；
- 3) 将上述尾气以 2000h^{-1} 的空速通过脱硫层，并与脱硫层内的脱硫剂于 50°C 下发生脱硫反应，脱除尾气中硫化氢，待反应结束，取出反应后的脱硫剂的废剂，冷却至室温，即为本申请中的以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂；

加入硫磺：检测本实施例中以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂中铁元素与硫元素的摩尔比，若铁元素与硫元素的摩尔比未达到 1:1，则向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1；

若铁元素与硫元素的摩尔比大于 1:1，可通过溶剂萃取或者加热熔硫等常规方式，脱除多余的硫；

浆液的配制：

- (1) 收集玉米秸秆，其含水率为 5-20wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2-5 厘米；
- (2) 将步骤(1)粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 2.5MPa，压缩温度为 45℃，压缩至真密度为 1.0kg/m³；
- (3) 将步骤(2)压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理至粒径为 0.1-500 微米，得秸秆粉末；
- (4) 将 80kg 的废润滑油与 100kg 步骤(3)的秸秆粉末和 6kg 上述铁系催化剂混合均匀，所投加的铁系催化剂的平均粒径为 10μm，得到浆液。

一级转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 60% 和 H₂ 占比为 40%) 中部分加压至 17MPa、加温至 300℃ 后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 17MPa、加温至 450℃ 后，由悬浮床反应入口注入悬浮床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 300℃，反应时间为 30min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 2000: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

将合成气 (CO 体积占比为 50%) 分成两部分，其中一部分加压至 16MPa、加温至 350℃ 后，通入输送转化产物的管道中，剩余部分加压至 16MPa、加温至 500℃ 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 15MPa、反应温度为 430℃、反应时间为 60min、合成气 (CO 体积占比为 50%) 与转化产物的体积比为 2000: 1，制得油品。

油品精制：

- (1) 将所得油品在压力为 15MPa 下的热高压分离器中进行第一次分离，收集轻组分和重组分；
- (2) 将重组分经高压差减压阀降压后进入减压塔中，于温度为 360℃、压力为 10 kPa 下进行减压蒸馏，收集轻质馏分，即塔顶油、以及减压塔中的侧线馏分油，侧线馏分油返回至浆液的配制步骤中作为孔隙填充油和/或溶剂油，并从减压塔的塔底回收残渣；
- (3) 将轻组分与塔顶油混合进入固定床加氢反应器中进行加氢反应，收集固定床加氢产物，其中的加氢反应的条件如下：反应温度为 380℃、反应压力为 17MPa、氢油体积比为 1100、空速为 0.7h⁻¹；
- (4) 固定床加氢产物进入分离器中进行第二次分离，分离得到氢气、气相轻烃，以及液相，氢气可用于上述加氢反应中，气相轻烃回收利用；

(5) 馏分油进入分馏塔中, 并于 360℃ 下进行分馏, 从塔顶分离出石脑油, 从塔的中上部分离出柴油, 从塔底外排出塔底油, 即重质油, 并将其返回至生物质浆液配制步骤中作为孔隙填充油和/或溶剂油。

实施例 41

本实施例提供了一种生物质两级转化精制工艺, 包括如下步骤:

铁系催化剂:

铁系催化剂为无定形 FeOOH ; 加入硫磺: 向上述铁系催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1: 2, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2;

浆液的配制:

- (1) 收集玉米秸秆, 其含水率为 5-20wt%, 然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2-5 厘米;
- (2) 将步骤(1)粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型, 压缩压力为 2.5MPa, 压缩温度为 45℃, 压缩至真密度为 1.0kg/m^3 ;
- (3) 将步骤(2)压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理至粒径为 0.1-500 微米, 得秸秆粉末;
- (4) 将 80kg 的废润滑油与 100kg 步骤(3)的秸秆粉末和 6kg 上述铁系催化剂混合均匀, 所投加的铁系催化剂的平均粒径为 $10\mu\text{m}$, 得到浆液。

一级转化反应:

将 CO 与 H_2 的混合气 (CO 占比 60% 和 H_2 占比为 40%) 中部分加压至 17MPa、加温至 250℃ 后, 通入输送所述浆液的管道中, 其余部分加压至 17MPa、加温至 550℃ 后, 由沸腾床反应器入口注入沸腾床反应器内, 并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 270℃, 反应时间为 35min, 所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 1000: 1, 收集转化产物;

二级转化反应:

先向转化产物中添加铁系催化剂, 铁系催化剂为无定形羟基氧化铁, 无定形羟基氧化铁的投加量为转化产物质量的 0.5wt%;

将合成气 (CO 体积占比为 50%) 加压 15.4MPa、加温至 380℃ 后, 由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制二级转化反应的反应压力为 15MPa、反应温度为 425℃、反应时间为 45min、合成气 (CO 体积占比为 50%) 与转化产物的体积比为 1500: 1, 制得油品。

油品精制：

- (1) 将所得油品在压力为 15MPa 下的热高压分离器中进行第一次分离，收集轻组分和重组分；
- (2) 将重组分经高压差减压阀降压后进入减压塔中，于温度为 400℃、压力为 5kPa 下进行减压蒸馏，收集轻质馏分，即塔顶油、以及减压塔中的侧线馏分油，侧线馏分油返回至含水浆料配制步骤中作为孔隙填充油和/或溶剂油，并从减压塔的塔底回收残渣；
- (3) 将轻组分与塔顶油混合进入固定床加氢反应器中进行加氢反应，收集固定床加氢产物，其中的加氢反应的条件如下：反应温度为 400℃、反应压力为 15MPa、氢油体积比为 1500、空速为 0.5h⁻¹；
- (4) 固定床加氢产物进入分离器中进行第二次分离，分离得到氢气、气相轻烃，以及液相，氢气可用于上述加氢反应中，气相轻烃回收利用；
- (5) 馏分油进入分馏塔中，并于 390℃ 下进行分馏，从塔顶分离出石脑油，从塔的中上部分离出柴油，从塔底外排出塔底油，即重质油，并将其返回至浆液配制步骤中作为孔隙填充油和/或溶剂油。

实施例 42

本实施例提供了一种生物质两级转化精制工艺，包括如下步骤：

铁系催化剂：

铁系催化剂为以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物，其中，以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的总质量计， α -FeOOH 为 30 g，无定形羟基氧化铁为 20g，氧化钾 8g，粘结剂高岭土 10g；

上述以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂用于工业中中低温煤焦油加氢提质后产生的尾气的脱硫过程如下：

- 1) 收集中低温煤焦油经固定床加氢催化后产生的尾气；
- 2) 将本实施例的脱硫剂制成直径为 1mm、长度为 15mm 柱状催化剂颗粒，并填充于脱硫塔内，形成脱硫层；
- 3) 将上述尾气以 2000h⁻¹ 的空速通过脱硫层，并与脱硫层内的脱硫剂于 50℃ 下发生脱硫反应，脱除尾气中硫化氢，待反应结束，取出反应后的脱硫剂的废剂，冷却至室温，即为本申请中的活性组分的脱硫剂的废剂；

上述废剂的再生方法，包括如下步骤：

- 1) 将上述废剂与氢氧化钠的水溶液在浆液箱中搅拌配制成浆液，维持浆液的 pH 值为 8.0，所述浆液的固含量为 4wt%；

- 2) 向上述浆液中通入空气, 并于 90℃、0.1MPa 下进行氧化反应, 以氧化再生;
- 3) 再向氧化后的所述浆液中通入硫化氢, 并于 10℃、5MPa 下进行硫化反应;
- 4) 向硫化后的所述浆液中通入空气, 并于 90℃、0.1MPa 下进行氧化反应, 以氧化再生;
- 5) 重复步骤 3) 和 4) 一次, 使所述氧化反应后的浆液中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2;
- 6) 对所述氧化反应后的浆液进行固液分离, 得到上述废剂的再生物;

浆液的配制:

(1) 收集玉米秸秆和棉花秸秆, 其含水率为 5-20wt%, 然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2-5 厘米;

(2) 将步骤 (1) 粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型, 压缩压力为 4MPa, 压缩温度为 40℃, 压缩至真密度为 0.9kg/m³;

(3) 将步骤 (2) 压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理至粒径为 0.1-500 微米, 得秸秆粉末, 称取 100kg 秸秆粉末与 1kg 上述铁系催化剂混合, 得混合粉末, 所投加的以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物的平均粒径为 20μm;

(4) 然后与 50kg 的酸败油混合, 采用胶体磨进行研磨制浆, 研磨制浆的时间为 15 分钟, 得到浆液。

加入硫磺: 向上述废剂的再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2.5, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2.5;

一级转化反应:

将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 80% 和 H₂ 占比为 20%) 中部分加压至 19.5MPa、加温至 300℃ 后, 通入输送所述浆液的管道中, 其余部分加压至 19.3MPa、加温至 480℃ 后, 由浆态床反应器底部和侧壁上的 3 个注入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制反应压力为 19MPa、反应温度为 280℃, 反应时间为 20min, 所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 800: 1, 收集转化产物;

二级转化反应:

先向转化产物中添加加氢催化剂, 所述加氢催化剂由沸石和负载其上的 MoO₃、NiO 和 CoO 组成, 以所述加氢催化剂的总重计, MoO₃ 的负载量为 2%, NiO 的负载量为 6%, CoO 的负载量为 3%, 所述加氢催化剂的投加量为转化产物质量的 2wt%;

再将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 20% 和 H₂ 占比为 80%) 分成两部分, 其中一部分加压至 20MPa、加温至 380℃ 后, 通入输送转化产物的管道中, 剩余部分加压至 20MPa、加温至 480℃ 后, 由浆态床

反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 15MPa、反应温度为 390℃、反应时间为 30min、CO 与 H₂ 的混合气（CO 占比 20%和 H₂ 占比为 80%）与转化产物的体积比为 4000: 1，制得油品。

油品精制：

- (1) 将所得油品在压力为 15MPa 下的热高压分离器中进行第一次分离，收集轻组分和重组分；
- (2) 将重组分经高压差减压阀降压后进入减压塔中，于温度为 320℃、压力为 20 kPa 下进行减压蒸馏，收集轻质馏分，即塔顶油、以及减压塔中的侧线馏分油，侧线馏分油返回至浆液配制步骤中作为孔隙填充油和/或溶剂油，并从减压塔的塔底回收残渣；
- (3) 将轻组分与塔顶油混合进入固定床加氢反应器中进行加氢反应，收集固定床加氢产物，其中的加氢反应的条件如下：反应温度为 360℃、反应压力为 16MPa、氢油体积比为 1000、空速为 0.6h⁻¹；
- (4) 固定床加氢产物进入分离器中进行第二次分离，分离得到氢气、气相轻烃，以及液相，氢气可用于上述加氢反应中，气相轻烃回收利用；
- (5) 馏分油进入分馏塔中，并于 300℃下进行分馏，从塔顶分离出石脑油，从塔的中上部分离出柴油，从塔底外排出塔底油，即重质油，并将其返回至浆液配制步骤中作为孔隙填充油和/或溶剂油。

实施例 43

本实施例提供了一种生物质两级转化精制工艺，包括如下步骤：

铁系催化剂：

铁系催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物，其中，所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中，立方晶系的四氧化三铁 12g、无定形 Fe₂O₃ 24g、无定形 Fe₂O₃·H₂O 39g 和 NiO 为 5g；

上述脱硫剂脱除废气中 H₂S 的基体过程，包括如下步骤：将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段，于 30℃下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量≤0.01ppm 时，收集所述脱硫段内的废弃物；

上述以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生方法，包括如下步骤：

上述废剂的再生方法，包括如下步骤：

- 1) 将上述废剂用水洗涤后，在湿式球磨机中带水研磨成 200 目的颗粒得到废剂粉；
- 2) 将所述废剂粉配成固体质量百分含量为 7 %的水悬浮液，通入压缩空气，进行反应；
- 3) 对反应后的水悬浮液进行过滤，将所述固体物料置于浮选槽中，加入水，然后通入空气，容

器下部的沉淀物烘干后即为上述废剂的再生物；

加入硫磺：向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.9，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

浆液的配制：

- (1) 收集红藻，风干至其含水率低于 20wt%，粉碎至粒径为 0.2-5 厘米；
- (2) 将步骤 (1) 粉碎后的红藻采用压片机进行压缩成型，压缩压力为 3MPa，压缩温度为 40℃，压缩至真密度为 0.95kg/m³；
- (3) 将步骤 (2) 压缩成型后的红藻采用气流粉碎机再次粉碎处理至粒径为 100-200 微米，得红藻粉末；
- (4) 取 100kg 步骤 (3) 粉碎后的红藻粉末与 70kg 的废机油和 16kg 上述铁系催化剂混合，所投加的铁系催化剂的平均粒径为 2μm，研磨制浆 12min，得浆液。

一级转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 60% 和 H₂ 占比为 40%) 加压 20.4MPa、加温至 400℃ 后，由浆态床反应器侧壁上的 3 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 20MPa、反应温度为 300℃，反应时间为 30min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 650: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

先向转化产物中添加本实施例中的铁系催化剂，铁系催化剂的投加量为转化产物质量的 1.9wt%；

再将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 体积占比为 30%、H₂ 的体积占比为 70%) 加压 19MPa、加温至 490℃ 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 18MPa、反应温度为 440℃、反应时间为 30min，CO 与 H₂ 的混合气 (CO 体积占比为 30%、H₂ 的体积占比为 70%) 与转化产物的体积比为 1000: 1，制得油品。

油品精制：

- (1) 将所得油品在压力为 20MPa 下的热高压分离器中进行第一次分离，收集轻组分和重组分；
- (2) 将重组分经高压差减压阀降压后进入减压塔中，于温度为 380℃、压力为 8 kPa 下进行减压蒸馏，收集轻质馏分，即塔顶油、以及减压塔中的侧线馏分油，并从减压塔的塔底回收残渣；
- (3) 将轻组分与塔顶油混合进入固定床加氢反应器中进行加氢反应，收集固定床加氢产物，其

中的加氢反应的条件如下:反应温度为 400℃、反应压力为 18MPa、氢油体积比为 1100、空速为 0.3h⁻¹;

(4) 固定床加氢产物进入分离器中进行第二次分离,分离得到氢气、气相轻烃,以及液相,氢气可用于上述加氢反应中,气相轻烃 19 回收利用;

(5) 馏分油进入分馏塔中,并于 330℃下进行分馏,从塔顶分离出石脑油,从塔的中上部分分离出柴油,从塔底外排出塔底油,即重质油。

实施例 44

本实施例提供了一种生物质液化工艺,包括如下步骤:

铁系催化剂:

铁系催化剂为以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂,其中,所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中,无定形羟基氧化铁 70g、Co₂O₃ 为 25g 和 NiO 为 5g;

上述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂脱除废气中 H₂S 的基本过程,包括如下步骤:将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段,于 30℃下进行脱硫反应,在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量≤0.01ppm 时,收集所述脱硫段内的废弃物,即为本实施例中的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂;

加入硫磺:向上述废剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:3,从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:3;

浆液的配制:

- (1) 收集花生油渣,其含水率为 5-15wt%,然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2-5 厘米;
- (2) 将步骤(1)粉碎后的花生油渣采用压条机进行压缩成型,压缩压力为 2.5MPa,压缩温度为 50℃,压缩至真密度为 1.2kg/m³;
- (3) 将步骤(2)压缩成型后的花生油渣采用气流粉碎机再次粉碎处理至粒径为 0.1-500 微米,得花生油渣粉末;
- (4) 将 90kg 的地沟油与 100kg 步骤(3)的花生油渣粉末和 5kg 上述铁系催化剂混合均匀,所投加的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂的平均粒径为 120μm,得浆液。

一级转化反应:

将纯 CO 气体中部分加压至 18MPa、加温至 250℃后,通入所述浆液中,其余部分加压至 18MPa、加温至 500℃后,由浆态床反应器底部和侧壁上的 4 个注入口注入浆态床反应器内,并与进入其中的所述浆料裂解、羰基化、变换和加氢反应,控制反应压力为 17MPa、反应温度为 310℃,反应时间为 20min,所述纯 CO 气体与所述浆液的体积比为 950:1,收集转化产物;

二级转化反应：

将合成气（CO 体积占比为 70%）加压 14MPa、加温至 480℃后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 20MPa、反应温度为 380℃、反应时间为 30min、合成气（CO 体积占比为 70%）与转化产物的体积比为 1500：1，制得油品。

油品精制：

- （1）将所得油品在压力为 19MPa 下的热高压分离器中进行第一次分离，收集轻组分和重组分；
- （2）将重组分经高压差减压阀降压后进入减压塔中，于温度为 330℃、压力为 11kPa 下进行减压蒸馏，收集轻质馏分，即塔顶油、以及减压塔中的侧线馏分油，侧线馏分油返回至浆液配制步骤中作为孔隙填充油和/或溶剂油，并从减压塔的塔底回收残渣；
- （3）将轻组分与塔顶油混合进入固定床加氢反应器中进行加氢反应，收集固定床加氢产物，其中的加氢反应的条件如下：反应温度为 390℃、反应压力为 7MPa、氢油体积比为 2000、空速为 1h⁻¹；
- （4）固定床加氢产物进入分离器中进行第二次分离，分离得到氢气、气相轻烃，以及液相，氢气可用于上述加氢反应中，气相轻烃回收利用；
- （5）馏分油进入分馏塔中，并于 280℃下进行分馏，从塔顶分离出石脑油，从塔的中上部分离出柴油，从塔底外排出塔底油，即重质油，并将其返回至浆液配制步骤中作为孔隙填充油和/或溶剂油。

实施例 45

本实施例提供了一种生物质两级转化精制工艺，包括如下步骤：

铁系催化剂：

铁系催化剂为以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂，其中，所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中，可溶性铁盐 Fe(NO₃)₃·9H₂O 为 6g，铁盐络合剂三乙醇胺 9g，无定形羟基氧化铁 15g；

上述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂用于脱除废气中 H₂S 的过程如下：将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段，于 30℃下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量 ≤0.01ppm 时，收集所述脱硫段内的废弃物，即为本实施例中的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂；

加入硫磺：检测本实施例中以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂中铁元素与硫元素的摩尔比，若铁元素与硫元素的摩尔比未达到 1:2，则向上述铁系催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

若铁元素与硫元素的摩尔比大于 1:2, 可通过溶剂萃取或者加热熔硫等常规方式, 脱除多余的硫;

浆液的配制:

(1) 收集花生油渣 100kg, 其含水率为 5-15wt%, 然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2-5 厘米;

(2) 将步骤 (1) 粉碎后的花生油渣与 8kg 催化剂混合, 采用压条机进行压缩成型, 压缩压力为 2.5MPa, 压缩温度为 50℃, 压缩至真密度为 1.2kg/m³;

(3) 将步骤 (2) 压缩成型后的物料采用气流粉碎机再次粉碎处理至粒径为 0.1-500 微米, 得花生油渣和催化剂的混合粉末;

(4) 将 80kg 的地沟油与步骤 (3) 的混合粉末在 30KPa 的负压下混合;

(5) 将步骤 (4) 所得混合物与 8kg 水混合, 采用胶体磨进行研磨制浆, 研磨制浆的时间为 16 分钟, 得浆液, 所投加的铁系催化剂的平均粒径为 5μm。

一级转化反应:

将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 60% 和 H₂ 占比为 40%) 中部分加压至 5.7MPa、加温至 400℃ 后, 通入输送所述浆液的管道中, 其余部分加压至 5.2MPa、加温至 400℃ 后, 由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制转化反应的反应压力为 5MPa、反应温度为 240℃, 反应时间为 90min, 所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 8000: 1, 收集转化产物;

二级转化反应:

先向转化产物中添加本实施例中的铁系催化剂, 铁系催化剂的投加量为转化产物质量的 1wt%;

再将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 体积占比为 60%、H₂ 的体积占比为 40%) 加压 19MPa、加温至 480℃ 后, 由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制二级转化反应的反应压力为 18MPa、反应温度为 370℃、反应时间为 30min、CO 与 H₂ 的混合气 (CO 体积占比为 60%、H₂ 的体积占比为 40%) 与转化产物的体积比为 7000: 1, 制得油品。

油品精制:

(1) 将所得油品在压力为 16MPa 下的热高压分离器中进行第一次分离, 收集轻组分和重组分;

(2) 将重组分经高压差减压阀降压后进入减压塔中, 于温度为 330℃、压力为 11kPa 下进行减压蒸馏, 收集轻质馏分, 即塔顶油、以及减压塔中的侧线馏分油, 侧线馏分油返回至浆液配制步骤中作为孔隙填充油和/或溶剂油, 并从减压塔的塔底回收残渣;

(3) 将轻组分与塔顶油混合进入固定床加氢反应器中进行加氢反应, 收集固定床加氢产物, 其中的加氢反应的条件如下: 反应温度为 380℃、反应压力为 16MPa、氢油体积比为 1500、空速为 1h⁻¹;

(4) 固定床加氢产物进入分馏塔中, 并于 280℃下进行分馏, 从塔顶分离出石脑油, 从塔的中上部分离出柴油, 从塔底外排出塔底油, 即重质油, 并将其返回至浆液配制步骤中作为孔隙填充油和/或溶剂油。

实施例 46

本实施例提供了一种生物质两级转化精制工艺, 包括如下步骤:

铁系催化剂:

铁系催化剂为含有 FeOOH 的脱硫剂废剂的再生物, 其中, 以含有 FeOOH 的脱硫剂的总质量计, 所述含有 FeOOH 的脱硫剂中 γ -FeOOH 的含量为 45%, α -FeOOH 的含量为 35%, 载体分子筛的含量为 15%, 粘结剂田菁粉的含量为 5%;

上述催化剂脱除废气中 H₂S 的基本过程, 包括如下步骤: 将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段, 于 30℃下进行脱硫反应, 在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量≤0.01ppm 时, 收集所述脱硫段内的废弃物即为脱硫剂废剂;

上述脱硫剂废剂的再生方法为: 将所述脱硫剂废剂用水洗涤后, 在湿式球磨机中带水研磨成 80 目的颗粒得到废剂粉; 将所述废剂粉配成固体质量百分含量为 8% 的水悬浮液, 通入压缩空气, 反应一段时间后取样检验, 当取出的样品与盐酸反应不生成 H₂S 时, 则废剂中的铁硫化物完全转化为羟基氧化铁和单质硫, 形成含所述羟基氧化铁和单质硫的浆液, 过滤所述浆液得到固体物料, 用 CC1₄ 萃取过滤后得到的固体物料, 共萃取三次合并萃取液, 用蒸馏的方法回收溶剂同时得到结晶的单质硫, 而萃取液分出后剩余的固体与粘结剂田菁粉混合, 制得上述脱硫剂废剂的再生物, 其中粘结剂田菁粉的用量为所述固体质量的 5%。

加入二硫化碳: 向上述铁系催化剂中加入二硫化碳至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1: 2, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2;

浆液的配制:

(1) 收集小麦秸秆和花生秸秆, 其含水率为 8-20wt%, 然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2-5 厘米;

(2) 将步骤 (1) 粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型, 压缩压力为 5MPa, 压缩温度为 30℃, 压缩至真密度为 1.5kg/m³;

(3) 将步骤 (2) 压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理至粒径为 0.1-500 微米, 得秸

秆粉末；

(4) 将 10kg 的上述催化剂与 80kg 的葱油混合，然后再与 100kg 步骤 (3) 的秸秆粉末混合；

(5) 将步骤 (4) 所得秸秆粉末混合物与 3kg 的水混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 20 分钟，得到浆液，所投加的铁系催化剂的平均粒径为 5mm。

一级转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 60% 和 H₂ 占比为 40%) 中部分加压至 16.8MPa、加温至 250℃ 后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 16.2MPa、加温至 450℃ 后，由沸腾床反应器入口注入沸腾床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 350℃，反应时间为 60min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 5000: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

将一氧化碳直接加压至 19MPa、加温至 410℃ 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 18MPa、反应温度为 420℃、反应时间为 30min、H₂ 与转化产物的体积比为 2600: 1，制得油品。

油品精制：

(1) 将所得油品在压力为 15MPa 下的热高压分离器中进行第一次分离，收集轻组分和重组分；

(2) 将重组分经高压差减压阀降压后进入减压塔中，于温度为 400℃、压力为 5kPa 下进行减压蒸馏，收集轻质馏分，即塔顶油、以及减压塔中的侧线馏分油，侧线馏分油返回至浆液配制步骤中作为孔隙填充油和/或溶剂油，并从减压塔的塔底回收残渣；

(3) 将轻组分与塔顶油混合进入固定床加氢反应器中进行加氢反应，收集固定床加氢产物，其中的加氢反应的条件如下：反应温度为 430℃、反应压力为 18MPa、氢油体积比为 1500、空速为 0.5h⁻¹；

(4) 固定床加氢产物进入分离器中进行第二次分离，分离得到氢气、气相轻烃，以及液相，氢气可用于上述加氢反应中，气相轻烃回收利用；

(5) 馏分油进入分馏塔中，并于 390℃ 下进行分馏，从塔顶分离出石脑油，从塔的中上部分离出柴油，从塔底外排出塔底油，即重质油，并将其返回至浆液配制步骤中作为孔隙填充油和/或溶剂油。

实施例 47

本实施例提供了一种生物质两级转化精制工艺，包括如下步骤：

铁系催化剂：

铁系催化剂为含有 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 的脱硫剂的废剂的再生物, 其中, 所述含有 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 的脱硫剂中, 磁性氧化铁红 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 为 55g, 氧化铜 12g, 载体三氧化二铁 21g;

上述铁系催化剂对含硫化氢的煤热解气的脱硫过程如下:

(1) 经压缩后的煤热解气降温至 $30\sim 35^{\circ}\text{C}$, 与空气泵来的空气混合进入填充上述主要以氧化铁为活性成分的脱硫剂的脱硫塔中, 采用下进上出的流程, 以避免有液态水进入脱硫剂床层脱除硫化氢;

(2) 上述脱硫剂经多次使用后成为废剂, 从脱硫剂床层取出, 即为本申请中的含有 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 的脱硫剂的废剂;

上述含有 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 的脱硫剂的废剂的再生方法, 包括如下步骤:

1) 将上述废剂分散于水中, 形成浆液;

2) 将上述浆液在常压下加热至 60°C , 然后采用蠕动泵向浆液中加入双氧水, 流量控制为 500mL/min, 磁力搅拌以促进反应进行, 反应时间为 10min;

3) 反应完成后, 过滤反应液, 将得到的沉淀用水洗涤 2 次, 自然凉干, 得到上述废剂的再生物;

浆液的配制:

(1) 收集玉米秸秆和棉花秸秆 100kg, 其含水率为 5-20wt%, 与 5kg 催化剂混合, 然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2-5 厘米;

(2) 将步骤 (1) 粉碎后的物料采用压条机进行压缩成型, 压缩压力为 4MPa, 压缩温度为 40°C , 压缩至真密度为 $0.9\text{kg}/\text{m}^3$;

(3) 将步骤 (2) 压缩成型后的混合物料采用气流粉碎机再次粉碎处理至粒径为 0.1-500 微米, 得秸秆和催化剂的混合粉末;

(4) 将 50kg 的酸败油与步骤 (3) 的混合粉末在 100KPa 的负压下混合;

(5) 将步骤 (4) 所得混合物与 50kg 酸败油混合, 最后与 2kg 的水混合, 采用胶体磨进行研磨制浆, 研磨制浆的时间为 15 分钟, 得到浆液, 所投加的铁系催化剂的平均粒径为 $300\mu\text{m}$ 。

一级转化反应:

将纯 CO 中部分加压至 5.7MPa、加温至 250°C 后, 通入输送所述浆液的管道中, 其余部分加压至 5.2MPa、加温至 300°C 后, 由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 在转化过程中, 向浆态床反应器中通入硫化氢气体, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:3, 并控制转化反应的反应压力为 5MPa、反应温度为 270°C , 反应时间为 90min, 所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 3000: 1, 收集转化产物;

二级转化反应:

将合成气(CO 体积占比为 39%)加压 16MPa、加温至 400℃后,由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内,并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应,控制二级转化反应的反应压力为 15MPa、反应温度为 380℃、反应时间为 40min、合成气(CO 体积占比为 39%)与转化产物的体积比为 6000:1,制得油品。

油品精制:

- (1) 将所得油品在压力为 13MPa 下的热高压分离器中进行第一次分离,收集轻组分和重组分;
- (2) 将重组分经高压差减压阀降压后进入减压塔中,于温度为 380℃、压力为 8 kPa 下进行减压蒸馏,收集轻质馏分,即塔顶油、以及减压塔中的侧线馏分油,并从减压塔的塔底回收残渣;
- (3) 将轻组分与塔顶油混合进入固定床加氢反应器中进行加氢反应,收集固定床加氢产物,其中的加氢反应的条件如下:反应温度为 400℃、反应压力为 12MPa、氢油体积比为 1100、空速为 0.3h⁻¹;
- (4) 固定床加氢产物进入分离器中进行第二次分离,分离得到氢气、气相轻烃,以及液相,氢气可用于上述加氢反应中,气相轻烃 19 回收利用;
- (5) 馏分油进入分馏塔中,并于 330℃下进行分馏,从塔顶分离出石脑油,从塔的中上部分离出柴油,从塔底外排出塔底油,即重质油。

对比例 5 (一次转化)

本对比例提供了一种生物质转化工艺,其铁系催化剂的来源和浆液的配制与实施例 4 相同,区别在于转化反应的具体步骤为:将 CO 与 H₂ 的混合气(CO 占比 60%和 H₂ 占比为 40%)加压 20.4MPa、加温至 500℃后,由浆态床反应器侧壁上的 3 个注入口注入浆态床反应器内,并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应,控制反应压力为 20MPa、反应温度为 410℃,反应时间为 30min,所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 650:1,制得油品。油品精制步骤为:将所述油品在压力为 19MPa 下的热高压分离器中进行第一次分离,收集轻组分和重组分。

对比例 6 (干燥,反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.1)

本对比例提供了一种生物质转化工艺,其转化工艺与实施例 7 相同,不同之处在于:本对比例中小麦和花生秸秆作为生物质固体,以该生物质的总重计,该生物质的含水率为 80ppm;反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.1。油品精制步骤为:将所述油品在压力为 19MPa 下的热高压分离器中进行第一次分离,收集轻组分和重组分。

试验例 5

对采用本发明的实施例 40-47 的方法与对比例 5-6 制备的产物的分布进行对比,产物的测试方法如下:

下述各实施例和对比例中所述生物质固体的转化率、生物质固体转化油收率、馏分油中各馏程生物油的含量以及残渣含量的计算公式如下：

生物质固体的转化率=（生物质固体进料质量-生物质固体残存量）/生物质固体进料质量

生物质固体转化油收率=生物质固体转化油的质量/生物质固体进料的质量

馏分油中各馏程生物油的含量=（各馏程油质量-溶剂油中该馏程溶剂油质量）/生物油的总质量。

相应的测试结果如表 7 所示：

表 7 各实施例和对比例效果对比

检测项目		实施例 40	实施例 41	实施例 42	实施例 43	实施例 44	实施例 45	实施例 46	实施例 47	对比例 5	对比例 6
生物质转化率（%）		99.1	99.2	98.9	99.7	99.3	99.5	99.5	99.2	89.1	85.6
生物油收率（%）		54.2	55.1	53.2	48.3	53.2	55.2	56.1	56.3	38.9	40.0
生物质固体	C	85.0	85.3	86.2	85.3	86.5	85.3	86.4	85.5	80.5	83.1
转化油主要	H	13.8	14.1	13.3	13.8	13.7	14.2	13.2	14.1	11.0	11.2
元素的含量 (wt%)	O	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	6	5
生物质固体 转化油的 馏分分布 (wt%)	<145℃	22	29	28	25	27	30	31	30	18	21
	145~360℃	38	36	35	40	39	40	39	38	23	20
	360~520℃	36	30	31	30	30	28	29	30	46	48
	>520℃	3	2	3	4	3	2	1	1	11	10

从表 7 中数据可知，本发明实施例中的生物质转化率、生物质油收率、生物质油中氧含量、生物质油的馏分分布等指标均优于对比例。从实施例之间的数据对比可知，特殊的配浆工艺，通过对生物质固体材料的孔隙进行填充能够进一步改善上述指标。

实施例 48

本实施例提供了一种生物质二级转化工艺，包括如下步骤：

生物质浆液的配制：

收集玉米秸秆，其含水率为 5-20wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2μm-5cm；

将粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 2.5MPa，压缩温度为 45℃，压缩至真密度为 1.0kg/m³；

将压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理，过 100 目筛，得秸秆粉末，称取 40kg 秸秆粉末与催化剂混合，得混合粉末；

将 80kg 的废润滑油、混合粉末、4kg 的水混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 15 分钟，得到生物质浆液。

浆液中添加的催化剂为铁系催化剂，含量为 5wt%，所投加的铁系催化剂的平均粒径为 5μm。

铁系催化剂：

铁系催化剂为以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂，其中，每 30g 所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中，可溶性铁盐 Fe(NO₃)₃·9H₂O 为 6g，铁盐络合剂三乙醇胺 9g，无定形羟基氧化铁 15g；

上述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂用于脱除废气中 H₂S 的过程如下：将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段，于 30℃ 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量 ≤0.01ppm 时，收集所述脱硫段内的废弃物，即为本实施例中的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂；

加入硫磺：检测本实施例中以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂中铁元素与硫元素的摩尔比，若铁元素与硫元素的摩尔比未达到 1:5，则向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:5，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:5；

若铁元素与硫元素的摩尔比大于 1:5，则可通过溶剂萃取或者加热熔硫等方式，脱除多余的硫；

一级转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气（CO 占比 60% 和 H₂ 占比为 40%）中部分加压至 21MPa、加温至 350℃ 后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 21MPa、加温至 500℃ 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 20MPa、反应温度为 360℃，反应时间为 20min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 3000: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

先向转化产物中添加加氢催化剂，所述加氢催化剂由氧化铝和负载其上的 MoO 组成，以所述加氢催化剂的总重计，MoO 的负载量为 5%，所述加氢催化剂的投加量为转化产物质量的 1.5wt%；

再将 H₂ 分成两部分，其中一部分加压至 21MPa、加温至 350℃ 后，通入输送转化产物的管道中，剩余部分加压至 21MPa、加温至 500℃ 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 18MPa、反应

温度为 430℃、反应时间为 30min、H₂ 与所述一次油品的体积比为 1000: 1, 制得油品。

实施例 49

本实施例提供了一种生物质二级转化工艺, 包括如下步骤:

生物质浆液的配制:

收集小麦秸秆, 其含水率为 10-20wt%, 然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2μm-5cm;

将粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型, 压缩压力为 0.5MPa, 压缩温度为 60℃, 压缩至真密度为 0.75kg/m³;

将压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理, 过 80 目筛, 得秸秆粉末;

将 100kg 的洗油与 100kg 秸秆粉末、3kg 的水混合, 采用胶体磨进行研磨制浆, 研磨制浆的时间为 8 分钟, 得到生物质浆液。

浆液中添加的催化剂为铁系催化剂, 含量为 1wt%, 所投加的铁系催化剂的平均粒径为 10μm。

铁系催化剂:

铁系催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂, 其中, 每 53g 所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中, 碳酸氢钙为 10g, 碱式碳酸铜 12g, γ-Fe₂O₃ 18g, MnO₂ 为 8g, NiO 为 5g;

上述以氧化铁为活性组分的脱硫剂的脱硫过程, 概述如下:

1) 收集中低温煤焦油经固定床加氢催化后产生的尾气;

2) 将本实施例的脱硫剂制成直径为 1mm、长度为 15mm 柱状催化剂颗粒, 并填充于脱硫塔内, 形成脱硫层;

3) 将上述尾气以 2000h⁻¹ 的空速通过脱硫层, 并与脱硫层内的脱硫剂于 50℃ 下发生脱硫反应, 脱除尾气中硫化氢, 待反应结束, 取出反应后的脱硫剂的废剂, 冷却至室温, 即为本申请中的以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂;

加入硫磺: 检测本实施例中以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂中铁元素与硫元素的摩尔比, 若铁元素与硫元素的摩尔比未达到 1:1, 则向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1;

若铁元素与硫元素的摩尔比大于 1:1, 可通过溶剂萃取或者加热熔硫等常规方式, 脱除多余的硫;

一级转化反应:

将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 60% 和 H₂ 占比为 40%) 中部分加压至 17MPa、加温至 300℃ 后, 通入输送所述浆液的管道中, 其余部分加压至 17MPa、加温至 450℃ 后, 由悬浮床反应入口注入悬浮床反应器内, 并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 300℃, 反应时间为 30min, 所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体

积比为 2000: 1, 收集转化产物;

二级转化反应:

将氢气分成两部分, 其中一部分加压至 16MPa、加温至 350℃后, 通入输送转化产物的管道中, 剩余部分加压至 16MPa、加温至 500℃后, 由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制二级转化反应的反应压力为 15MPa、反应温度为 390℃、反应时间为 15min、氢气与转化产物的体积比为 2000: 1, 制得油品。

实施例 50

本实施例提供了一种生物质二级转化工艺, 包括如下步骤:

生物质浆液的配制:

收集红藻, 风干至其含水率低于 20wt%, 粉碎至粒径为 0.2μm-5cm;

将粉碎后的红藻采用压片机进行压缩成型, 压缩压力为 3MPa, 压缩温度为 40℃, 压缩至真密度为 0.95kg/m³;

将压缩成型后的红藻采用气流粉碎机再次粉碎处理, 过 100 目筛, 得红藻粉末;

取 40kg 粉碎后的红藻粉末与 50kg 的废机油、4kg 水混合, 研磨制浆 12min, 得生物质浆液。

浆液中添加的催化剂为铁系催化剂, 含量为 1wt%, 所投加的铁系催化剂的平均粒径为 10μm。

铁系催化剂:

铁系催化剂为无定形 FeOOH; 加入硫磺: 向上述铁系催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1: 2, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2。

一级转化反应:

将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 60%和 H₂ 占比为 40%) 中部分加压至 17MPa、加温至 250℃后, 通入输送所述浆液的管道中, 其余部分加压至 17MPa、加温至 550℃后, 由沸腾床反应器入口注入沸腾床反应器内, 并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 380℃, 反应时间为 35min, 所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 1000: 1, 收集转化产物。

二级转化反应:

先向转化产物中添加铁系催化剂, 铁系催化剂为无定形羟基氧化铁, 无定形羟基氧化铁的投加量为转化产物质量的 0.5wt%;

将氢气加压 15.4MPa、加温至 380℃后, 由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制二级转化反应的反应压力为 15MPa、反应

温度为 450℃、反应时间为 20min、氢气与转化产物的体积比为 1500: 1, 制得油品。

实施例 51

本实施例提供了一种生物质二级转化工艺, 包括如下步骤:

生物质浆液的配制:

收集小麦秸秆和花生秸秆, 其含水率为 8-20wt%, 然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2 μ m-5cm;

将粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型, 压缩压力为 5MPa, 压缩温度为 30℃, 压缩至真密度为 1.5kg/m³;

将压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理, 过 120 目筛, 得秸秆粉末;

将催化剂与 100kg 的蓖油混合, 然后再与 40kg 秸秆粉末、3kg 的水混合, 采用胶体磨进行研磨制浆, 研磨制浆的时间为 20 分钟, 得到生物质浆液。

采用催化剂为铁系催化剂, 其中以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物含量为浆液的 2wt%, 所投加的以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物的平均粒径为 400 μ m。

铁系催化剂:

铁系催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物, 其中, 每 88g 所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中, 立方晶系的四氧化三铁 50g、二水硫酸钙 12g、碱式碳酸锌 20g 和羧甲基纤维素钠为 6g;

上述催化剂对含有硫化氢的石油进行脱硫过程, 操作步骤如下:

- (1) 将本实施例的脱硫剂制成直径为 1.5mm 的催化剂颗粒, 并填充于脱硫塔内, 形成脱硫层;
- (2) 从脱硫塔的顶部通过喷嘴向脱硫层中喷射含有硫化氢的石油, 进行淋洗脱硫, 收集脱硫后的脱硫剂废剂即为本申请中的含有氧化铁的脱硫剂的废剂;

上述含有氧化铁的脱硫剂的废剂的再生方法, 包括如下步骤:

- 1) 将上述废剂与水在浆液箱中搅拌配制成浆液, 所述浆液的固含量为 12wt%;
- 2) 向上述浆液中通入次氯酸钠, 并于 60℃、1MPa 下进行氧化反应, 以氧化再生;
- 3) 再向氧化后的所述浆液中添加 Na₂S, 并于 10℃、5MPa 下进行硫化反应;
- 4) 向硫化后的所述浆液中通入双氧水, 并于 30℃、1.1MPa 下进行氧化反应, 以氧化再生;
- 5) 重复步骤 3) 和 4) 一次, 使所述氧化反应后的浆液中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1.8;
- 6) 对所述氧化反应后的浆液进行固液分离, 得到上述废剂的再生物;

加入硫磺: 向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2;

一级转化反应:

将合成气（其中 CO 的体积占比为 20%）加压至 8.2MPa、加温至 450℃后，由鼓泡床反应器侧壁和底部上的 4 个注入口注入鼓泡床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 8MPa、反应温度为 380℃，反应时间为 60min，所述合成气与所述浆液的体积比为 950: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

将氢气直接加压至 18MPa、加温至 500℃后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 18MPa、反应温度为 400℃、反应时间为 30min、H₂ 与转化产物的体积比为 1000: 1，制得油品。

实施例 52

本实施例提供了一种生物质二级转化工艺，包括如下步骤：

生物质浆液的配制：

收集玉米秸秆，其含水率为 5-20wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2μm-5cm；

将粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 2.5MPa，压缩温度为 45℃，压缩至真密度为 1.0kg/m³；

将压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理，过 100 目筛，得秸秆粉末；

将催化剂与 80kg 的废润滑油、20kg 秸秆粉末与 2kg 的水混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 15 分钟，得到生物质浆液。

所用催化剂为铁系催化剂，含量为 8wt%；

铁系催化剂：

铁系催化剂为以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物，其中，每 92g 所述以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂中，Fe_{21.333}O₃₂ 为 55g、锐钛矿型 TiO₂ 22g，膨润土 15g；

上述以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂的脱硫过程，操作步骤如下：

将上述催化剂装填于固定床反应器中，使含有 H₂S 的气田水与其进行充分接触反应，接触条件为：温度为 35℃、压力 0.2MPa 和体积空速 10000h⁻¹，气田水脱硫后的催化剂废剂即为本申请的以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂的废剂；

上述废剂的再生方法，包括如下步骤：

1) 将上述废剂分散于水中，形成浆液；

2) 将上述浆液在常压下加热至 45℃，然后采用蠕动泵向浆液中加入双氧水，并通入空气，双氧水流量控制为 500mL/min，空气流量控制为 100mL/min，磁力搅拌以促进反应进行，反应时间为 5min；

3) 反应完成后, 过滤反应液, 将得到的沉淀用水洗涤 3 次, 自然晾干, 得到上述废剂的再生物;
加入硫磺: 向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4;

加氢催化剂:

所述加氢催化剂由二氧化硅和负载其上的 MoO 和 CoO 组成, 以所述加氢催化剂的总重计, MoO 的负载量为 5%, CoO 的负载量为 2%, 加氢催化剂的粒径为 500 μ m;

一级转化反应:

将合成气直接加压至 20MPa、加温至 450℃后, 由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的上述浆液发生反应, 控制一级转化反应的反应压力为 20MPa、反应温度为 380℃、反应时间为 30min、合成气与上述浆液的体积比为 2000: 1, 收集转化产物;

二级转化反应:

将转化产物与上述加氢催化剂配制成含水浆液, 含水浆液中铁系催化剂的含量为 5wt%, 将氢气加压 16MPa、加温至 410℃后, 由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的含水浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制二级转化反应的反应压力为 15MPa、反应温度为 400℃、反应时间为 25min、氢气与含水浆液的体积比为 2000: 1, 制得油品。

实施例 53

本实施例提供了一种生物质二级转化工艺, 包括如下步骤:

生物质浆液的配制:

收集玉米秸秆和棉花秸秆 100kg, 其含水率为 5-20wt%, 与催化剂混合, 然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2 μ m-5cm;

将粉碎后的物料采用压条机进行压缩成型, 压缩压力为 4MPa, 压缩温度为 40℃, 压缩至真密度为 0.9kg/m³;

将压缩成型后的混合物料采用气流粉碎机再次粉碎处理, 过 100 目筛, 得秸秆和催化剂的混合粉末;

将 150kg 的酸败油与混合粉末、2kg 的水混合, 采用胶体磨进行研磨制浆, 研磨制浆的时间为 15 分钟, 得到生物质浆液。

所用催化剂为铁系催化剂, 其中, 以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物含量为浆液的 0.3wt%, 所投加的以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物的平均粒径为 20 μ m。

铁系催化剂:

铁系催化剂为以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物，其中，每 68g 以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的总质量计， α -FeOOH 为 30 g，无定形羟基氧化铁为 20g，氧化钾 8g，粘结剂高岭土 10g；

上述以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂用于工业中中低温煤焦油加氢提质后产生的尾气的脱硫过程如下：

- 1) 收集中低温煤焦油经固定床加氢催化后产生的尾气；
- 2) 将本实施例的脱硫剂制成直径为 1mm、长度为 15mm 柱状催化剂颗粒，并填充于脱硫塔内，形成脱硫层；
- 3) 将上述尾气以 2000h^{-1} 的空速通过脱硫层，并与脱硫层内的脱硫剂于 50°C 下发生脱硫反应，脱除尾气中硫化氢，待反应结束，取出反应后的脱硫剂的废剂，冷却至室温，即为本申请中的活性组分的脱硫剂的废剂；

上述废剂的再生方法，包括如下步骤：

- 1) 将上述废剂与氢氧化钠的水溶液在浆液箱中搅拌配制成浆液，维持浆液的 pH 值为 8.0，所述浆液的固含量为 4wt%；
- 2) 向上述浆液中通入空气，并于 90°C 、0.1MPa 下进行氧化反应，以氧化再生；
- 3) 再向氧化后的所述浆液中通入硫化氢，并于 10°C 、5MPa 下进行硫化反应；
- 4) 向硫化后的所述浆液中通入空气，并于 90°C 、0.1MPa 下进行氧化反应，以氧化再生；
- 5) 重复步骤 3) 和 4) 一次，使所述氧化反应后的浆液中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；
- 6) 对所述氧化反应后的浆液进行固液分离，得到上述废剂的再生物；
- 7) 加入硫磺：向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2.5，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2.5。

一级转化反应：

将 CO 与 H_2 的混合气（CO 占比 80%和 H_2 占比为 20%）中部分加压至 19.5MPa、加温至 300°C 后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 19.3MPa、加温至 480°C 后，由浆态床反应器底部和侧壁上的 3 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 19MPa、反应温度为 390°C ，反应时间为 20min，所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 800: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

先向转化产物中添加加氢催化剂，所述加氢催化剂由沸石和负载其上的 MoO、NiO 和 CoO 组成，以所述加氢催化剂的总重计，MoO 的负载量为 2%，NiO 的负载量为 6%，MoO 的负载量为 3%，

所述加氢催化剂的投加量为转化产物质量的 2wt%；

再将氢气分成两部分，其中一部分加压至 20MPa、加温至 380℃后，通入输送转化产物的管道中，剩余部分加压至 20MPa、加温至 480℃后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 15MPa、反应温度为 380℃、反应时间为 30min、氢气与转化产物的体积比为 4000: 1，制得油品。

实施例 54

本实施例提供了一种生物质二级转化工艺，包括如下步骤：

生物质浆液的配制：

收集花生油渣 100kg，其含水率为 5-15wt%，与催化剂混合，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2 μ m-5cm；

将粉碎后的物料采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 2.5MPa，压缩温度为 50℃，压缩至真密度为 1.2kg/m³；

将压缩成型后的混合物料采用气流粉碎机再次粉碎处理，过 100 目筛，得花生油渣和催化剂的混合粉末；

将 200kg 的地沟油、混合粉末与 8kg 水混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 16 分钟，得生物质浆液。

该浆液中所用催化剂为铁系催化剂，含量为 0.2wt%，平均粒径为 2 μ m；

铁系催化剂：

铁系催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物，其中，每 80g 所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中，立方晶系的四氧化三铁 12g、无定形 Fe₂O₃ 24g、无定形 Fe₂O₃·H₂O 39g 和 NiO 为 5g；

上述脱硫剂脱除废气中 H₂S 的基体过程，包括如下步骤：将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段，于 30℃ 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量≤0.01ppm 时，收集所述脱硫段内的废弃物；

上述以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生方法，包括如下步骤：

上述废剂的再生方法，包括如下步骤：

- 1) 将上述废剂用水洗涤后，在湿式球磨机中带水研磨成 200 目的颗粒得到废剂粉；
- 2) 将所述废剂粉配成固体质量百分含量为 7 % 的水悬浮液，通入压缩空气，进行反应；
- 3) 对反应后的水悬浮液进行过滤，将所述固体物料置于浮选槽中，加入水，然后通入空气，容

器下部的沉淀物烘干后即为上述废剂的再生物；

加入硫磺：向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.9，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

一级转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气（CO 占比 60% 和 H₂ 占比为 40%）加压 20.4MPa、加温至 500℃ 后，由浆态床反应器侧壁上的 3 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 20MPa、反应温度为 400℃，反应时间为 30min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 650: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

先向转化产物中添加本实施例中的铁系催化剂，铁系催化剂的投加量为转化产物质量的 1.9wt%；再将氢气加压 19MPa、加温至 490℃ 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 18MPa、反应温度为 400℃、反应时间为 30min、氢气与转化产物的体积比为 1000: 1，制得油品。

实施例 55

本实施例提供了一种生物质二级转化工艺，包括如下步骤：

生物质浆液的配制：

收集花生油渣 100kg，其含水率为 5-15wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2μm-5cm；

将粉碎后的花生油渣与催化剂混合，采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 2.5MPa，压缩温度为 50℃，压缩至真密度为 1.2kg/m³；

将压缩成型后的物料采用气流粉碎机再次粉碎处理，过 100 目筛，得花生油渣和催化剂的混合粉末；

将 400kg 的地沟油、混合粉末与 8kg 水在 3990 Pa 的负压下混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 16 分钟，得生物质浆液。

该浆液中催化剂为铁系催化剂，其中，以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂的含量为生物质浆液的 4wt%，所投加的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂的平均粒径为 120μm。

铁系催化剂：

铁系催化剂为以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂，其中，每 100g 所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中，无定形羟基氧化铁 70g、Co₂O₃ 为 25g 和 NiO 为 5g；

上述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂脱除废气中 H₂S 的基本过程，包括如下步骤：将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段，于 30℃ 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气

中 H_2S 的含量 $\leq 0.01\text{ppm}$ 时, 收集所述脱硫段内的废弃物, 即为本实施例中的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂;

加入硫磺: 向上述废剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:3, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:3;

一级转化反应:

将纯 CO 气体中部分加压至 18MPa、加温至 250°C 后, 通入所述浆液中, 其余部分加压至 18MPa、加温至 500°C 后, 由浆态床反应器底部和侧壁上的 4 个注入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的所述浆料裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制反应压力为 17MPa、反应温度为 380°C , 反应时间为 20min, 所述纯 CO 气体与所述浆液的体积比为 950: 1, 收集转化产物;

二级转化反应:

将氢气加压 14MPa、加温至 480°C 后, 由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制二级转化反应的反应压力为 20MPa、反应温度为 390°C 、反应时间为 30min、氢气与转化产物的体积比为 1500: 1, 制得油品。

实施例 56

本实施例提供了一种生物质二级转化工艺, 包括如下步骤:

生物质浆液的配制:

收集红藻 100kg, 其含水率为 70-90wt%, 风干至其含水率低于 20wt%, 粉碎至粒径为 $0.2\mu\text{m}$ -5cm;

将粉碎后的红藻采用压片机进行压缩成型, 压缩压力为 3MPa, 压缩温度为 40°C , 压缩至真密度为 $0.95\text{kg}/\text{m}^3$;

将压缩成型后的红藻与催化剂混合, 采用气流粉碎机再次粉碎处理, 过 100 目筛, 得红藻和催化剂的混合粉末;

将粉碎后的混合粉末、90kg 的废机油与 5kg 的水在 133 Pa 的负压下混合, 研磨制浆 12min, 得生物质浆液。

采用催化剂为铁系催化剂, 其中, 以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂含量为浆液的 8wt%, 所投加的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的平均粒径为 $300\mu\text{m}$ 。

铁系催化剂:

铁系催化剂采用以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂, 其中, 以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的总质量计, 所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中无定形羟基氧化铁的含量为 60%, 载体硅藻土的含量为 30%, 粘结剂纤维素粉的含量为 10%;

加入硫磺：向上述铁系催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4；

一级转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气（其中混合气中 CO 的体积占比为 50%）加压至 18MPa、加温至 380℃后，由浆态床反应器底部和侧壁上的 5 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 17MPa、反应温度为 380℃，反应时间为 50min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 900: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

将氢气直接加压 22MPa、加温至 500℃后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 22MPa、反应温度为 430℃、反应时间为 60min、氢气与转化产物的体积比为 4000: 1，制得油品。

实施例 57

本实施例提供了一种生物质二级转化工艺，包括如下步骤：

生物质浆液的配制：

收集玉米秸秆，其含水率为 5-20wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2μm-5cm；

将粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 2.5MPa，压缩温度为 45℃，压缩至真密度为 1.0kg/m³；

将压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理，过 100 目筛，得秸秆粉末；

将 80kg 的废润滑油、100kg 秸秆粉末与催化剂、8kg 的水混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 15 分钟，得到生物质浆液。

所采用的催化剂为铁系催化剂，含量为生物质浆液的 10wt%，所投加的铁系催化剂的平均粒径为 5mm。

铁系催化剂：

铁系催化剂为含有 FeOOH 的脱硫剂废剂的再生物，其中，以含有 FeOOH 的脱硫剂的总质量计，所述含有 FeOOH 的脱硫剂中 γ-FeOOH 的含量为 45%，α-FeOOH 的含量为 35%，载体分子筛的含量为 15%，粘结剂田菁粉的含量为 5%；

上述催化剂脱除废气中 H₂S 的基本过程，包括如下步骤：将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段，于 30℃ 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量≤0.01ppm 时，收集所述脱硫段内的废弃物即为脱硫剂废剂；

上述脱硫剂废剂的再生方法为：将所述脱硫剂废剂用水洗涤后，在湿式球磨机中带水研磨成 80 目的颗粒得到废剂粉；将所述废剂粉配成固体质量百分含量为 8% 的水悬浮液，通入压缩空气，反应一段时间后取样检验，当取出的样品与盐酸反应不生成 H_2S 时，则废剂中的铁硫化物完全转化为羟基氧化铁和单质硫，形成含所述羟基氧化铁和单质硫的浆液，过滤所述浆液得到固体物料，用 CCl_4 萃取过滤后得到的固体物料，共萃取三次合并萃取液，用蒸馏的方法回收溶剂同时得到结晶的单质硫，而萃取液分出后剩余的固体与粘结剂田菁粉混合，制得上述脱硫剂废剂的再生物，其中粘结剂田菁粉的用量为所述固体质量的 5%。

加入二硫化碳：向上述铁系催化剂中加入二硫化碳至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

一级转化反应：

将 CO 与 H_2 的混合气（ CO 占比 60% 和 H_2 占比为 40%）中部分加压至 16.8MPa、加温至 250℃ 后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 16.2MPa、加温至 550℃ 后，由沸腾床反应器入口注入沸腾床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 390℃，反应时间为 60min，所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 5000:1，收集转化产物；

二级转化反应：

将氢气直接加压至 19MPa、加温至 410℃ 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 18MPa、反应温度为 420℃、反应时间为 30min、 H_2 与转化产物的体积比为 2600:1，制得油品。

对比例 7

本对比例提供了一种生物质与葱油共转化工艺，其转化工艺与实施例 51 相同，不同之处在于：本对比例中小麦秸秆和花生秸秆作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为 80ppm；反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.1。

试验例 6

对采用本发明的实施例 48-57 的方法与对比例 7 制备的产物的分布进行对比，产物的测试方法如下：

固体有机质转化率% = (原料中固体有机质的总质量 - 反应产物中残存的固体有机质质量) / 原料中固体有机质的总质量，所述固体有机质转化率中的“固体有机质”均指无水、无灰基（以下同）；

固体有机质转化油产率% = 固体有机质转化为产物中常温常压下是液相油品的质量 / 原料中固体有机质总进料质量；

氢气消耗率 (mol/100g 固体有机质浆液质量) = (加入氢气摩尔数-产物气中氢气摩尔数) / 加入固体有机质浆液质量×100%;

一氧化碳消耗率 (mol/100g 固体有机质浆液质量) = (加入一氧化碳摩尔数-产物气中一氧化碳摩尔数) / 加入固体有机质浆液质量×100%。

相应的测试结果如表 8 所示:

表 8 有机质转化效果对比

转化结果	固体有机质转化率%	固体有机质转化油产率%	固体有机质转化油相碳含量 wt%	固体有机质转化油相氢含量 wt%	固体有机质转化油相氧含量 wt%	固体有机质转化油发热量 (标准燃料油热值的倍数)	氢气消耗量 (mol/100g)	一氧化碳消耗量 (mol/100g)
实施例 48	99.3	51.5	85.4	12.1	1.1	0.98	0.6	0.7
实施例 49	99.0	50.8	86.1	12.6	0.8	0.99	1.12	1.25
实施例 50	99.5	52.1	85.7	12.8	0.6	0.97	0.87	0.53
实施例 51	98.9	50.6	84.8	12.6	1.6	0.97	0.4	1.0
实施例 52	99.2	50.8	85.7	12.0	1.4	0.96	0.28	0.47
实施例 53	99.1	53.1	86.0	12.4	0.9	0.98	1.2	1.5
实施例 54	99.7	54.7	87.1	12.0	0.8	0.99	1.1	0.7
实施例 55	99.4	56	86.6	12.2	0.7	0.98	1.2	0.6
实施例	98.8	51.9	85.8	12.2	1.3	0.97	1.1	0.8

56								
实施例 57	98.9	52.3	86.0	11.9	1.6	0.96	1.4	0.9
对比例 7	90.9	42.0	82.0	10.2	7.6	0.85	0.6	0.3

实施例 58

本实施例提供了一种生物质二级转化产轻质油的工艺，如图 1 所示，包括如下步骤：

生物质浆液的配制：

收集玉米秸秆，其含水率为 5-20wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2 μ m-5cm；

将粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 2.5MPa，压缩温度为 45℃，压缩至真密度为 1.0kg/m³；

将压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理，过 100 目筛，得秸秆粉末，称取 100kg 秸秆粉末与催化剂混合，得混合粉末；

将 80kg 的废润滑油、混合粉末与 8kg 的水混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 15 分钟，得到生物质浆液。

浆液中添加的催化剂为铁系催化剂，含量为 5wt%，所投加的铁系催化剂的平均粒径为 5 μ m。

铁系催化剂：

铁系催化剂为以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂，其中，每 30g 所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中，可溶性铁盐 Fe(NO₃)₃·9H₂O 为 6g，铁盐络合剂三乙醇胺 9g，无定形羟基氧化铁 15g；

上述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂用于脱除废气中 H₂S 的过程如下：将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段，于 30℃ 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量

$\leq 0.01\text{ppm}$ 时, 收集所述脱硫段内的废弃物, 即为本实施例中的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂;

加入硫磺: 检测本实施例中以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂中铁元素与硫元素的摩尔比, 若铁元素与硫元素的摩尔比未达到 1:5, 则向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:5, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:5;

若铁元素与硫元素的摩尔比大于 1:5, 则可通过溶剂萃取或者加热熔硫等方式, 脱除多余的硫;

一级转化反应:

将 CO 与 H_2 的混合气 (CO 占比 60% 和 H_2 占比为 40%) 中部分加压至 21MPa、加温至 350℃ 后, 通入输送所述浆液的管道中, 其余部分加压至 21MPa、加温至 500℃ 后, 由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制转化反应的反应压力为 20MPa、反应温度为 360℃, 反应时间为 20min, 所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 3000: 1, 收集转化产物;

二级转化反应:

先向转化产物中添加加氢催化剂, 所述加氢催化剂由氧化铝和负载其上的 MoO 组成, 以所述加氢催化剂的总重计, MoO 的负载量为 5%, 所述加氢催化剂的投加量为转化产物质量的 1.5wt%;

再将 H_2 分成两部分, 其中一部分加压至 21MPa、加温至 350℃ 后, 通入输送转化产物的管道中, 剩余部分加压至 21MPa、加温至 500℃ 后, 由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制二级转化反应的反应压力为 18MPa、反应温度为 380℃、反应时间为 30min、 H_2 与所述一次油品的体积比为 1000: 1, 制得二级转化产物。

将所述二级转化产物在压力为 19MPa 下的热高压分离器 8 中进行第一次分离, 收集轻组分 9 和重组分 10;

将重组分 10 经高压差减压阀 11 降压后进入蒸馏塔 12 中, 于温度为 360℃、蒸馏分离, 收集轻质馏分, 即塔顶油 13、以及蒸馏塔 12 中的侧线馏分油 14, 并从蒸馏塔 12 的塔底回收残渣 25;

将轻组分 9 与塔顶油 13 混合进入固定床加氢反应器 16 中进行加氢反应, 收集固定床加氢产物 16, 其中的加氢反应的条件如下: 反应温度为 440℃、反应压力为 26MPa、氢油体积比为 1100、空速为 1.2h^{-1} ;

固定床加氢产物 16 进入分离器 17 中进行第二次分离, 分离得到氢气 18、气相轻烃 19, 以及液相、即馏分油 20, 氢气 18 可用于上述二级转化反应和加氢反应中, 气相轻烃 19 回收利用;

馏分油 20 进入分馏塔 21 中, 并于 360℃ 下进行分馏, 从塔顶分离出石脑油, 从塔的中上部分离出柴油, 从塔底外排出塔底油 24, 即重质馏分。

实施例 59

本实施例提供了一种生物质二级转化产轻质油的工艺，包括如下步骤：

生物质浆液的配制：

收集小麦秸秆，其含水率为 10-20wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2 μ m-5cm；

将粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 0.5MPa，压缩温度为 60℃，压缩至真密度为 0.75kg/m³；

将压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理，过 80 目筛，得秸秆粉末；

将 100kg 的洗油、100kg 秸秆粉末、催化剂与 3kg 的水混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 8 分钟，得到生物质浆液。

浆液中添加的催化剂为铁系催化剂，含量为 1wt%，所投加的铁系催化剂的平均粒径为 10 μ m。

铁系催化剂：

铁系催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂，其中，每 53g 所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中，碳酸氢钙为 10g，碱式碳酸铜 12g， γ -Fe₂O₃ 18g，MnO₂ 为 8g，NiO 为 5g；

上述以氧化铁为活性组分的脱硫剂的脱硫过程，概述如下：

- 1) 收集中低温煤焦油经固定床加氢催化后产生的尾气；
- 2) 将本实施例的脱硫剂制成直径为 1mm、长度为 15mm 柱状催化剂颗粒，并填充于脱硫塔内，形成脱硫层；
- 3) 将上述尾气以 2000h⁻¹ 的空速通过脱硫层，并与脱硫层内的脱硫剂于 50℃ 下发生脱硫反应，脱除尾气中硫化氢，待反应结束，取出反应后的脱硫剂的废剂，冷却至室温，即为本申请中的以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂；

加入硫磺：检测本实施例中以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂中铁元素与硫元素的摩尔比，若铁元素与硫元素的摩尔比未达到 1:1，则向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1；

若铁元素与硫元素的摩尔比大于 1:1，可通过溶剂萃取或者加热熔硫等常规方式，脱除多余的硫；

一级转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 60% 和 H₂ 占比为 40%) 中部分加压至 17MPa、加温至 300℃ 后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 17MPa、加温至 450℃ 后，由悬浮床反应入口注入悬浮床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 300℃，反应时间为 30min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 2000: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

将氢气分成两部分，其中一部分加压至 16MPa、加温至 350℃后，通入输送转化产物的管道中，剩余部分加压至 16MPa、加温至 500℃后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 15MPa、反应温度为 420℃、反应时间为 15min、氢气与转化产物的体积比为 2000: 1，制得二级转化产物。

将所述二级转化产物在压力为 15MPa 下的热高压分离器 8 中进行第一次分离，收集轻组分 9 和重组分 10；

将重组分 10 经高压差减压阀 11 降压后进入蒸馏塔 12 中，于温度为 400℃下进行蒸馏分离，收集轻质馏分，即塔顶油 13、以及蒸馏塔 12 中的侧线馏分油 14，并从蒸馏塔 12 的塔底回收残渣 25；

将轻组分 9 与塔顶油 13 混合进入固定床加氢反应器 16 中进行加氢反应，收集固定床加氢产物 16，其中的加氢反应的条件如下：反应温度为 400℃、反应压力为 15MPa、氢油体积比为 1500、空速为 0.3h^{-1} ；

固定床加氢产物 16 进入分离器 17 中进行第二次分离，分离得到氢气 18、气相轻烃 19，以及液相、即馏分油 20，氢气 18 可用于上述二级转化反应和加氢反应中，气相轻烃 19 回收利用；

馏分油 20 进入分馏塔 21 中，并于 390℃下进行分馏，从塔顶分离出石脑油，从塔的中上部分离出柴油，从塔底外排出塔底油 24，即重质馏分。

实施例 60

本实施例提供了一种生物质二级转化产轻质油的工艺，包括如下步骤：

生物质浆液的配制：

收集红藻，风干至其含水率低于 20wt%，粉碎至粒径为 $0.2\mu\text{m}$ -5cm；

将粉碎后的红藻采用压片机进行压缩成型，压缩压力为 3MPa，压缩温度为 40℃，压缩至真密度为 $0.95\text{kg}/\text{m}^3$ ；

将压缩成型后的红藻采用气流粉碎机再次粉碎处理，过 100 目筛，得红藻粉末；

取 40kg 粉碎后的红藻粉末、50kg 的废机油与 5kg 水混合，研磨制浆 12min，得生物质浆液。

浆液中添加的催化剂为铁系催化剂，含量为 1wt%，所投加的铁系催化剂的平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 。

铁系催化剂：

铁系催化剂为无定形 FeOOH ；加入硫磺：向上述铁系催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1: 2，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

一级转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 60% 和 H₂ 占比为 40%) 中部分加压至 17MPa、加温至 250℃ 后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 17MPa、加温至 550℃ 后，由沸腾床反应器入口注入沸腾床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 380℃，反应时间为 35min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 1000: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

先向转化产物中添加铁系催化剂，铁系催化剂为无定形羟基氧化铁，无定形羟基氧化铁的投加量为转化产物质量的 0.5wt%；

将氢气加压 15.4MPa、加温至 380℃ 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 15MPa、反应温度为 450℃、反应时间为 20min、氢气与转化产物的体积比为 1500: 1，制得第二转化产物。

将所述二级转化产物在压力为 15MPa 下的热高压分离器 8 中进行第一次分离，收集轻组分 9 和重组分 10；

将重组分 10 经高压差减压阀 11 降压后进入蒸馏塔 12 中，于温度为 320℃ 下进行蒸馏分离，收集轻质馏分，即塔顶油 13、以及蒸馏塔 12 中的侧线馏分油 14，并从蒸馏塔 12 的塔底回收残渣 25；

将轻组分 9 与塔顶油 13 混合进入固定床加氢反应器 16 中进行加氢反应，收集固定床加氢产物 16，其中的加氢反应的条件如下：反应温度为 450℃、反应压力为 22MPa、氢油体积比为 1000、空速为 1.5h⁻¹；

固定床加氢产物 16 进入分离器 17 中进行第二次分离，分离得到氢气 18、气相轻烃 19，以及液相、即馏分油 20，氢气 18 可用于上述二级转化反应中和加氢反应中，气相轻烃 19 回收利用；

馏分油 20 进入分馏塔 21 中，并于 300℃ 下进行分馏，从塔顶分离出石脑油，从塔的中上部分离出柴油，从塔底外排出塔底油 24，即重质馏分。

实施例 61

本实施例提供了一种生物质二级转化产轻质油的工艺，包括如下步骤：

生物质浆液的配制：

收集小麦秸秆和花生秸秆，其含水率为 8-20wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2μm-5cm；将粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 5MPa，压缩温度为 30℃，压缩至真密

度为 1.5kg/m^3 ;

将压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理, 过 120 目筛, 得秸秆粉末;

将催化剂与 70kg 的蓖油混合, 然后再与 100kg 秸秆粉末、3kg 的水混合, 采用胶体磨进行研磨制浆, 研磨制浆的时间为 20 分钟, 得到生物质浆液。

采用催化剂为铁系催化剂, 其中以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物含量为浆液的 2wt%, 所投加的以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物的平均粒径为 $400\mu\text{m}$ 。

铁系催化剂:

铁系催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物, 其中, 每 88g 所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中, 立方晶系的四氧化三铁 50g、二水硫酸钙 12g、碱式碳酸锌 20g 和羧甲基纤维素钠为 6g;

上述催化剂对含有硫化氢的石油进行脱硫过程, 操作步骤如下:

- (1) 将本实施例的脱硫剂制成直径为 1.5mm 的催化剂颗粒, 并填充于脱硫塔内, 形成脱硫层;
- (2) 从脱硫塔的顶部通过喷嘴向脱硫层中喷射含有硫化氢的石油, 进行淋洗脱硫, 收集脱硫后的脱硫剂废剂即为本申请中的含有氧化铁的脱硫剂的废剂;

上述含有氧化铁的脱硫剂的废剂的再生方法, 包括如下步骤:

- 1) 将上述废剂与水在浆液箱中搅拌配制成浆液, 所述浆液的固含量为 12wt%;
- 2) 向上述浆液中通入次氯酸钠, 并于 60°C 、1MPa 下进行氧化反应, 以氧化再生;
- 3) 再向氧化后的所述浆液中添加 Na_2S , 并于 10°C 、5MPa 下进行硫化反应;
- 4) 向硫化后的所述浆液中通入双氧水, 并于 30°C 、1.1MPa 下进行氧化反应, 以氧化再生;
- 5) 重复步骤 3) 和 4) 一次, 使所述氧化反应后的浆液中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1.8;
- 6) 对所述氧化反应后的浆液进行固液分离, 得到上述废剂的再生物;

加入硫磺: 向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2;

一级转化反应:

将合成气 (其中 CO 的体积占比为 20%) 加压至 8.2MPa、加温至 450°C 后, 由鼓泡床反应器侧壁和底部上的 4 个注入口注入鼓泡床反应器内, 并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制转化反应的反应压力为 8MPa、反应温度为 380°C , 反应时间为 60min, 所述合成气与所述浆液的体积比为 950: 1, 收集转化产物;

二级转化反应:

将氢气直接加压至 18MPa、加温至 500°C 后, 由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内, 并与

进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 18MPa、反应温度为 400℃、反应时间为 30min、H₂ 与转化产物的体积比为 1000: 1，制得二级转化产物。

将所述二级转化产物在压力为 22MPa 下的热高压分离器 8 中进行第一次分离，收集轻组分 9 和重组分 10；

将重组分 10 经高压差减压阀 11 降压后进入蒸馏塔 12 中，于温度为 380℃下进行蒸馏分离，收集轻质馏分，即塔顶油 13、以及蒸馏塔 12 中的侧线馏分油 14，并从蒸馏塔 12 的塔底回收残渣 25；

将轻组分 9 与塔顶油 13 混合进入固定床加氢反应器 16 中进行加氢反应，收集固定床加氢产物 16，其中的加氢反应的条件如下：反应温度为 450℃、反应压力为 20MPa、氢油体积比为 1000、空速为 1.5h⁻¹；

固定床加氢产物 16 进入分离器 17 中进行第二次分离，分离得到氢气 18、气相轻烃 19，以及液相、即馏分油 20，氢气 18 可用于上述二级转化反应和加氢反应中，气相轻烃 19 回收利用；

馏分油 20 进入分馏塔 21 中，并于 330℃下进行分馏，从塔顶分离出石脑油，从塔的中上部分离出柴油，从塔底外排出塔底油 24，即重质馏分。

实施例 62

本实施例提供了一种生物质二级转化产轻质油的工艺，包括如下步骤：

生物质浆液的配制：

收集玉米秸秆，其含水率为 5-20wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2μm-5cm；

将粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 2.5MPa，压缩温度为 45℃，压缩至真密度为 1.0kg/m³；

将压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理，过 100 目筛，得秸秆粉末；

将催化剂与 80kg 的废润滑油混合，然后与 100kg 秸秆粉末、8kg 的水混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 15 分钟，得到生物质浆液。

所用催化剂为铁系催化剂，含量为 8wt%；

铁系催化剂：

铁系催化剂为以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物，其中，每 92g 所述以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂中，Fe_{21.333}O₃₂ 为 55g、锐钛矿型 TiO₂ 22g，膨润土 15g；

上述以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂的脱硫过程，操作步骤如下：

将上述催化剂装填于固定床反应器中，使含有 H₂S 的气田水与其进行充分接触反应，接触条件为：温度为 35℃、压力 0.2MPa 和体积空速 10000h⁻¹，气田水脱硫后的催化剂废剂即为本申请的以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂的废剂；

上述废剂的再生方法，包括如下步骤：

1) 将上述废剂分散于水中，形成浆液；

2) 将上述浆液在常压下加热至 45℃，然后采用蠕动泵向浆液中加入双氧水，并通入空气，双氧水流量控制为 500mL/min，空气流量控制为 100mL/min，磁力搅拌以促进反应进行，反应时间为 5min；

3) 反应完成后，过滤反应液，将得到的沉淀用水洗涤 3 次，自然凉干，得到上述废剂的再生物；

加入硫磺：向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4；

加氢催化剂：

所述加氢催化剂由二氧化硅和负载其上的 MoO 和 CoO 组成，以所述加氢催化剂的总重计，MoO 的负载量为 5%，CoO 的负载量为 2%，加氢催化剂的粒径为 500μm；

一级转化反应：

将合成气直接加压至 20MPa、加温至 450℃后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的上述浆液发生反应，控制一级转化反应的反应压力为 20MPa、反应温度为 380℃、反应时间为 30min、合成气与上述浆液的体积比为 2000: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

将转化产物与上述加氢催化剂配制成含水浆液，含水浆液中铁系催化剂的含量为 5wt%，将氢气加压 16MPa、加温至 410℃后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的含水浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 15MPa、反应温度为 400℃、反应时间为 25min、氢气与含水浆液的体积比为 2000: 1，制得二级转化产物。

将所述二级转化产物在压力为 21MPa 下的热高压分离器 8 中进行第一次分离，收集轻组分 9 和重组分 10；

将重组分 10 经高压差减压阀 11 降压后进入蒸馏塔 12 中，于温度为 330℃进行蒸馏分离，收集轻质馏分，即塔顶油 13、以及蒸馏塔 12 中的侧线馏分油 14，并从蒸馏塔 12 的塔底回收残渣 25；

将轻组分 9 与塔顶油 13 混合进入固定床加氢反应器 16 中进行加氢反应，收集固定床加氢产物 16，其中的加氢反应的条件如下：反应温度为 430℃、反应压力为 20MPa、氢油体积比为 1000、空速为 0.3h⁻¹；

固定床加氢产物 16 进入分离器 17 中进行第二次分离，分离得到氢气 18、气相轻烃 19，以及液

相、即馏分油 20，氢气 18 可用于上述二级转化反应和加氢反应中，气相轻烃 19 回收利用；

馏分油 20 进入分馏塔 21 中，并于 280℃下进行分馏，从塔顶分离出石脑油，从塔的中上部分离出柴油，从塔底外排出塔底油 24，即重质馏分。

实施例 63

本实施例提供了一种生物质二级转化产轻质油的工艺，包括如下步骤：

生物质浆液的配制：

收集玉米秸秆和棉花秸秆 100kg，其含水率为 5-20wt%，与催化剂混合，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2μm-5cm；

将粉碎后的物料采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 4MPa，压缩温度为 40℃，压缩至真密度为 0.9kg/m³；

将压缩成型后的混合物料采用气流粉碎机再次粉碎处理，过 100 目筛，得秸秆和催化剂的混合粉末；

将 65kg 的酸败油与混合粉末、2kg 的水混合，研磨制浆 15 分钟，得到生物质浆液。

所用催化剂为铁系催化剂，其中，以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物含量为浆液的 0.3wt%，所投加的以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物的平均粒径为 20μm。

铁系催化剂：

铁系催化剂为以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物，其中，每 68g 以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的总质量计，α-FeOOH 为 30 g，无定形羟基氧化铁为 20g，氧化钾 8g，粘结剂高岭土 10g；

上述以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂用于工业中中低温煤焦油加氢提质后产生的尾气的脱硫过程如下：

- 1) 收集中低温煤焦油经固定床加氢催化后产生的尾气；
- 2) 将本实施例的脱硫剂制成直径为 1mm、长度为 15mm 柱状催化剂颗粒，并填充于脱硫塔内，形成脱硫层；
- 3) 将上述尾气以 2000h⁻¹的空速通过脱硫层，并与脱硫层内的脱硫剂于 50℃下发生脱硫反应，脱除尾气中硫化氢，待反应结束，取出反应后的脱硫剂的废剂，冷却至室温，即为本申请中的活性组分的脱硫剂的废剂；

上述废剂的再生方法，包括如下步骤：

- 1) 将上述废剂与氢氧化钠的水溶液在浆液箱中搅拌配制成浆液，维持浆液的 pH 值为 8.0，所

述浆液的固含量为 4wt%;

- 2) 向上述浆液中通入空气, 并于 90℃、0.1MPa 下进行氧化反应, 以氧化再生;
- 3) 再向氧化后的所述浆液中通入硫化氢, 并于 10℃、5MPa 下进行硫化反应;
- 4) 向硫化后的所述浆液中通入空气, 并于 90℃、0.1MPa 下进行氧化反应, 以氧化再生;
- 5) 重复步骤 3) 和 4) 一次, 使所述氧化反应后的浆液中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2;
- 6) 对所述氧化反应后的浆液进行固液分离, 得到上述废剂的再生物;
- 7) 加入硫磺: 向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2.5, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2.5。

一级转化反应:

将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 80% 和 H₂ 占比为 20%) 中部分加压至 19.5MPa、加温至 300℃ 后, 通入输送所述浆液的管道中, 其余部分加压至 19.3MPa、加温至 480℃ 后, 由浆态床反应器底部和侧壁上的 3 个注入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制反应压力为 19MPa、反应温度为 390℃, 反应时间为 20min, 所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 800: 1, 收集转化产物;

二级转化反应:

先向转化产物中添加加氢催化剂, 所述加氢催化剂由沸石和负载其上的 MoO₃、NiO 和 CoO 组成, 以所述加氢催化剂的总重计, MoO₃ 的负载量为 2%, NiO 的负载量为 6%, CoO 的负载量为 3%, 所述加氢催化剂的投加量为转化产物质量的 2wt%;

再将氢气分成两部分, 其中一部分加压至 20MPa、加温至 380℃ 后, 通入输送转化产物的管道中, 剩余部分加压至 20MPa、加温至 480℃ 后, 由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制二级转化反应的反应压力为 7MPa、反应温度为 360℃、反应时间为 30min、氢气与转化产物的体积比为 4000: 1, 制得二级转化产物。

将所述二级转化产物在压力为 21MPa 下的热高压分离器 8 中进行第一次分离, 收集轻组分 9 和重组分 10;

将重组分 10 经高压差减压阀 11 降压后进入蒸馏塔 12 中, 于温度为 330℃ 下进行蒸馏分离, 收集轻质馏分, 即塔顶油 13、以及蒸馏塔 12 中的侧线馏分油 14, 并从蒸馏塔 12 的塔底回收残渣 25;

将轻组分 9 与塔顶油 13 混合进入固定床加氢反应器 16 中进行加氢反应, 收集固定床加氢产物 16, 其中的加氢反应的条件如下: 反应温度为 450℃、反应压力为 20MPa、氢油体积比为 1000、空速为 1.5h⁻¹;

固定床加氢产物 16 进入分馏塔 21 中，并于 280℃ 下进行分馏，从塔顶分离出石脑油，从塔的中上部分离出柴油，从塔底外排出塔底油 24，即重质馏分。

实施例 64

本实施例提供了一种生物质二级转化产轻质油的工艺，包括如下步骤：

生物质浆液的配制：

收集花生油渣 100kg，其含水率为 5-15wt%，与催化剂混合，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2 μ m-5cm；

将粉碎后的物料采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 2.5MPa，压缩温度为 50℃，压缩至真密度为 1.2kg/m³；

将压缩成型后的混合物料采用气流粉碎机再次粉碎处理，过 100 目筛，得花生油渣和催化剂的混合粉末；

将 20kg 的地沟油与混合粉末在 60 托的负压下混合；

将所得混合物先与 8kg 水混合，然后再与 40kg 地沟油混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 16 分钟，得生物质浆液。

该浆液中所用催化剂为铁系催化剂，含量为 0.2wt%，平均粒径为 2 μ m；

铁系催化剂：

铁系催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物，其中，每 80g 所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中，立方晶系的四氧化三铁 12g、无定形 Fe₂O₃ 24g、无定形 Fe₂O₃·H₂O 39g 和 NiO 为 5g；

上述脱硫剂脱除废气中 H₂S 的基体过程，包括如下步骤：将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段，于 30℃ 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量≤0.01ppm 时，收集所述脱硫段内的废弃物；

上述以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生方法，包括如下步骤：

上述废剂的再生方法，包括如下步骤：

- 1) 将上述废剂用水洗涤后，在湿式球磨机中带水研磨成 200 目的颗粒得到废剂粉；
- 2) 将所述废剂粉配成固体质量百分含量为 7 % 的水悬浮液，通入压缩空气，进行反应；
- 3) 对反应后的水悬浮液进行过滤，将所述固体物料置于浮选槽中，加入水，然后通入空气，容器下部的沉淀物烘干后即成为上述废剂的再生物；

加入硫磺：向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.9，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

一级转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气（CO 占比 60% 和 H₂ 占比为 40%）加压 20.4MPa、加温至 500℃ 后，由浆态床反应器侧壁上的 3 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 20MPa、反应温度为 410℃，反应时间为 30min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 650：1，收集转化产物；

二级转化反应：

先向转化产物中添加本实施例中的铁系催化剂，铁系催化剂的投加量为转化产物质量的 1.9wt%；

再将氢气加压 19MPa、加温至 490℃ 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 18MPa、反应温度为 440℃、反应时间为 30min、氢气与转化产物的体积比为 1000：1，制得二级转化产物。

将所述二级转化产物在压力为 15MPa 下的热高压分离器 8 中进行第一次分离，收集轻组分 9 和重组分 10；

将重组分 10 经高压差减压阀 11 降压后进入蒸馏塔 12 中，于温度为 400℃ 下进行蒸馏分离，收集轻质馏分，即塔顶油 13、以及蒸馏塔 12 中的侧线馏分油 14，并从蒸馏塔 12 的塔底回收残渣 25；

将轻组分 9 与塔顶油 13 混合进入固定床加氢反应器 16 中进行加氢反应，收集固定床加氢产物 16，其中的加氢反应的条件如下：反应温度为 380℃、反应压力为 16MPa、氢油体积比为 1500、空速为 0.5h⁻¹；

固定床加氢产物 16 进入分离器 17 中进行第二次分离，分离得到氢气 18、气相轻烃 19，以及液相、即馏分油 20，氢气 18 可用于上述二级转化反应和加氢反应中，气相轻烃 19 回收利用；

馏分油 20 进入分馏塔 21 中，并于 390℃ 下进行分馏，从塔顶分离出石脑油，从塔的中上部分离出柴油，从塔底外排出塔底油 24，即重质馏分。

实施例 65

本实施例提供了一种生物质二级转化产轻质油的工艺，包括如下步骤：

生物质浆液的配制：

收集花生油渣 100kg，其含水率为 5-15wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2-1 微米；

将粉碎后的花生油渣与催化剂混合，采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 2.5MPa，压缩温度为 50℃，压缩至真密度为 1.2kg/m³；

将压缩成型后的物料采用气流粉碎机再次粉碎处理，过 100 目筛，得花生油渣和催化剂的混合粉末；

将 70kg 的地沟油与混合粉末、8kg 水混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 16 分钟，得生物质浆液。

该浆液中催化剂为铁系催化剂，其中，以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂的含量为生物质浆液的 4wt%，所投加的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂的平均粒径为 120 μ m。

铁系催化剂：

铁系催化剂为以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂，其中，每 100g 所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中，无定形羟基氧化铁 70g、Co₂O₃ 为 25g 和 NiO 为 5g；

上述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂脱除废气中 H₂S 的基本过程，包括如下步骤：将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段，于 30℃ 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量 $\leq$ 0.01ppm 时，收集所述脱硫段内的废弃物，即为本实施例中的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂；

加入硫磺：向上述废剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:3，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:3；

一级转化反应：

将纯 CO 气体中部分加压至 18MPa、加温至 250℃ 后，通入所述浆液中，其余部分加压至 18MPa、加温至 500℃ 后，由浆态床反应器底部和侧壁上的 4 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆料裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 17MPa、反应温度为 380℃，反应时间为 20min，所述纯 CO 气体与所述浆液的体积比为 950: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

将氢气加压 14MPa、加温至 480℃ 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 20MPa、反应温度为 410℃、反应时间为 30min、氢气与转化产物的体积比为 1500: 1，制得二级转化产物。

将所述二级转化产物在压力为 15MPa 下的热高压分离器 8 中进行第一次分离，收集轻组分 9 和重组分 10；

将重组分 10 经高压差减压阀 11 降压后进入蒸馏塔 12 中，于温度为 400℃ 下进行蒸馏分离，收集轻质馏分，即塔顶油 13、以及蒸馏塔 12 中的侧线馏分油 14，并从蒸馏塔 12 的塔底回收残渣 25；

将轻组分 9 与塔顶油 13 混合进入固定床加氢反应器 16 中进行加氢反应，收集固定床加氢产物

16, 其中的加氢反应的条件如下: 反应温度为 390℃、反应压力为 21MPa、氢油体积比为 1500、空速为 0.5h⁻¹;

固定床加氢产物 16 进入分离器 17 中进行第二次分离, 分离得到氢气 18、气相轻烃 19, 以及液相、即馏分油 20, 氢气 18 可用于上述二级转化反应和加氢反应中, 气相轻烃 19 回收利用;

馏分油 20 进入分馏塔 21 中, 并于 390℃下进行分馏, 从塔顶分离出石脑油, 从塔的中上部分离出柴油, 从塔底外排出塔底油 24, 即重质馏分。

实施例 66

本实施例提供了一种生物质二级转化产轻质油的工艺, 包括如下步骤:

生物质浆液的配制:

收集红藻 100kg, 其含水率为 70-90wt%, 风干至其含水率低于 20wt%, 粉碎至粒径为 0.2μm-5cm;

将粉碎后的红藻采用压片机进行压缩成型, 压缩压力为 3MPa, 压缩温度为 40℃, 压缩至真密度为 0.95kg/m³;

将压缩成型后的红藻与催化剂混合, 采用气流粉碎机再次粉碎处理, 过 100 目筛, 得红藻和催化剂的混合粉末;

将粉碎后的混合粉末与 62kg 的废机油、5kg 的水混合, 研磨制浆 12min, 得生物质浆液。

采用催化剂为铁系催化剂, 其中, 以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂含量为浆液的 8wt%, 所投加的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的平均粒径为 300μm。

铁系催化剂:

铁系催化剂采用以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂, 其中, 以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的总质量计, 所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中无定形羟基氧化铁的含量为 60%, 载体硅藻土的含量为 30%, 粘结剂纤维素粉的含量为 10%;

加入硫磺: 向上述铁系催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4;

一级转化反应:

将 CO 与 H₂ 的混合气 (其中混合气中 CO 的体积占比为 50%) 加压至 18MPa、加温至 380℃后, 由浆态床反应器底部和侧壁上的 5 个注入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制反应压力为 17MPa、反应温度为 380℃, 反应时间为 50min, 所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 900: 1, 收集转化产物;

二级转化反应:

将氢气直接加压 22MPa、加温至 500℃后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 22MPa、反应温度为 400℃、反应时间为 60min、氢气与转化产物的体积比为 4000: 1，制得二级转化产物。

将所述二级转化产物在压力为 15MPa 下的热高压分离器 8 中进行第一次分离，收集轻组分 9 和重组分 10；

将重组分 10 经高压差减压阀 11 降压后进入蒸馏塔 12 中，于温度为 400℃进行蒸馏分离，收集轻质馏分，即塔顶油 13、以及蒸馏塔 12 中的侧线馏分油 14，并从蒸馏塔 12 的塔底回收残渣 25；

将轻组分 9 与塔顶油 13 混合进入固定床加氢反应器 16 中进行加氢反应，收集固定床加氢产物 16，其中的加氢反应的条件如下：反应温度为 440℃、反应压力为 18MPa、氢油体积比为 1500、空速为 0.5h⁻¹；

固定床加氢产物 16 进入分离器 17 中进行第二次分离，分离得到氢气 18、气相轻烃 19，以及液相、即馏分油 20，氢气 18 可用于上述二级转化反应和加氢反应中，气相轻烃 19 回收利用；

馏分油 20 进入分馏塔 21 中，并于 390℃下进行分馏，从塔顶分离出石脑油，从塔的中上部分离出柴油，从塔底外排出塔底油 24，即重质馏分。

实施例 67

本实施例提供了一种生物质二级转化产轻质油的工艺，包括如下步骤：

生物质浆液的配制：

收集玉米秸秆，其含水率为 5-20wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2μm-5cm；

将粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 2.5MPa，压缩温度为 45℃，压缩至真密度为 1.0kg/m³；

将压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理，过 100 目筛，得秸秆粉末；

将 30kg 的废润滑油、100kg 秸秆粉末与催化剂、8kg 的水混合，最后与 50kg 的废润滑油混合、采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 15 分钟，得到生物质浆液。

所采用的催化剂为铁系催化剂，含量为生物质浆液的 10wt%，所投加的铁系催化剂的平均粒径为 5mm。

铁系催化剂：

铁系催化剂为含有 FeOOH 的脱硫剂废剂的再生物，其中，以含有 FeOOH 的脱硫剂的总质量计，所述含有 FeOOH 的脱硫剂中 γ-FeOOH 的含量为 45%，α-FeOOH 的含量为 35%，载体分子筛的含量

为 15%，粘结剂田菁粉的含量为 5%；

上述催化剂脱除废气中 H_2S 的基本过程，包括如下步骤：将 H_2S 含量为 $5500\text{mg}/\text{cm}^3$ 的废气以 3000 h^{-1} 的空速通入脱硫段，于 30°C 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H_2S 的含量 $\leq 0.01\text{ppm}$ 时，收集所述脱硫段内的废弃物即为脱硫剂废剂；

上述脱硫剂废剂的再生方法为：将所述脱硫剂废剂用水洗涤后，在湿式球磨机中带水研磨成 80 目的颗粒得到废剂粉；将所述废剂粉配成固体质量百分含量为 8% 的水悬浮液，通入压缩空气，反应一段时间后取样检验，当取出的样品与盐酸反应不生成 H_2S 时，则废剂中的铁硫化物完全转化为羟基氧化铁和单质硫，形成含所述羟基氧化铁和单质硫的浆液，过滤所述浆液得到固体物料，用 CCl_4 萃取过滤后得到的固体物料，共萃取三次合并萃取液，用蒸馏的方法回收溶剂同时得到结晶的单质硫，而萃取液分出后剩余的固体与粘结剂田菁粉混合，制得上述脱硫剂废剂的再生物，其中粘结剂田菁粉的用量为所述固体质量的 5%。

加入二硫化碳：向上述铁系催化剂中加入二硫化碳至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

一级转化反应：

将 CO 与 H_2 的混合气（ CO 占比 60% 和 H_2 占比为 40%）中部分加压至 16.8MPa、加温至 250°C 后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 16.2MPa、加温至 550°C 后，由沸腾床反应器入口注入沸腾床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 390°C ，反应时间为 60min，所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 5000:1，收集转化产物；

二级转化反应：

将氢气直接加压至 19MPa、加温至 410°C 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 18MPa、反应温度为 420°C 、反应时间为 30min、 H_2 与转化产物的体积比为 2600:1，制得二级转化产物。

将所述二级转化产物在压力为 15MPa 下的热高压分离器 8 中进行第一次分离，收集轻组分 9 和重组分 10；

将重组分 10 经高压差减压阀 11 降压后进入蒸馏塔 12 中，于温度为 400°C 下进行蒸馏分离，收集轻质馏分，即塔顶油 13、以及蒸馏塔 12 中的侧线馏分油 14，并从蒸馏塔 12 的塔底回收残渣 25；

将轻组分 9 与塔顶油 13 混合进入固定床加氢反应器 16 中进行加氢反应，收集固定床加氢产物 16，其中的加氢反应的条件如下：反应温度为 450°C 、反应压力为 23MPa、氢油体积比为 1500、空

速为 0.5h^{-1} ;

固定床加氢产物 16 进入分离器 17 中进行第二次分离, 分离得到氢气 18、气相轻烃 19, 以及液相、即馏分油 20, 氢气 18 可用于上述二级转化反应和加氢反应中, 气相轻烃 19 回收利用;

馏分油 20 进入分馏塔 21 中, 并于 390°C 下进行分馏, 从塔顶分离出石脑油, 从塔的中上部分离出柴油, 从塔底外排出塔底油 24, 即重质馏分。

实施例 68

本实施例提供了一种生物质二级转化产轻质油的工艺, 包括如下步骤:

生物质浆液的配制:

收集玉米秸秆, 其含水率为 5-20wt%, 然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 $0.2\mu\text{m}$ -5cm;

将粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型, 压缩压力为 2.5MPa, 压缩温度为 45°C , 压缩至真密度为 $1.0\text{kg}/\text{m}^3$;

将压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理, 过 100 目筛, 得秸秆粉末, 称取 100kg 秸秆粉末与催化剂混合, 得混合粉末;

将 80kg 的废润滑油与混合粉末、8kg 的水混合, 采用胶体磨进行研磨制浆, 研磨制浆的时间为 15 分钟, 得到生物质浆液。

浆液中添加的催化剂为铁系催化剂, 含量为 5wt%, 所投加的铁系催化剂的平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 。

铁系催化剂:

铁系催化剂为以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂, 其中, 每 30g 所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中, 可溶性铁盐 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为 6g, 铁盐络合剂三乙醇胺 9g, 无定形羟基氧化铁 15g;

上述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂用于脱除废气中 H_2S 的过程如下: 将 H_2S 含量为 $5500\text{mg}/\text{cm}^3$ 的废气以 3000h^{-1} 的空速通入脱硫段, 于 30°C 下进行脱硫反应, 在所述脱硫段出口气中 H_2S 的含量 $\leq 0.01\text{ppm}$ 时, 收集所述脱硫段内的废弃物, 即为本实施例中的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂;

加入硫磺: 检测本实施例中以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂中铁元素与硫元素的摩尔比, 若铁元素与硫元素的摩尔比未达到 1:5, 则向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:5, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:5;

若铁元素与硫元素的摩尔比大于 1:5, 则可通过溶剂萃取或者加热熔硫等方式, 脱除多余的硫;

一级转化反应:

将 CO 与 H_2 的混合气 (CO 占比 60% 和 H_2 占比为 40%) 中部分加压至 21MPa、加温至 350°C 后,

通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 21MPa、加温至 500℃后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 20MPa、反应温度为 380℃，反应时间为 20min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 3000: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

先向转化产物中添加加氢催化剂，所述加氢催化剂由氧化铝和负载其上的 MoO 组成，以所述加氢催化剂的总重计，MoO 的负载量为 5%，所述加氢催化剂的投加量为转化产物质量的 1.5wt%；

再将 H₂ 分成两部分，其中一部分加压至 21MPa、加温至 350℃后，通入输送转化产物的管道中，剩余部分加压至 21MPa、加温至 500℃后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 18MPa、反应温度为 360℃、反应时间为 30min、H₂ 与所述一次油品的体积比为 1000: 1，制得二级转化产物。

将所述二级转化产物在压力为 19MPa 下的热高压分离器 8 中进行第一次分离，收集轻组分 9 和重组分 10；

将重组分 10 经高压差减压阀 11 降压后进入蒸馏塔 12 中，于温度为 360℃下进行蒸馏分离，收集轻质馏分，即塔顶油 13、以及蒸馏塔 12 中的侧线馏分油 14，并从蒸馏塔 12 的塔底回收残渣 25；

将轻组分 9 与塔顶油 13 混合进入固定床加氢反应器 16 中进行加氢反应，收集固定床加氢产物 16，其中的加氢反应的条件如下：反应温度为 430℃、反应压力为 17MPa、氢油体积比为 1100、空速为 1.2h⁻¹；

固定床加氢产物 16 进入分离器 17 中进行第二次分离，分离得到氢气 18、气相轻烃 19，以及液相、即馏分油 20，氢气 18 可用于上述二级转化反应和加氢反应中，气相轻烃 19 回收利用；

馏分油 20 进入分馏塔 21 中，并于 360℃下进行分馏，从塔顶分离出石脑油，从塔的中上部分离出柴油，从塔底外排出塔底油 24，即重质馏分。

实施例 69

本实施例提供了一种生物质二级转化产轻质油的工艺，包括如下步骤：

生物质浆液的配制：

收集小麦秸秆，其含水率为 10-20wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2μm-5cm；

将粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 0.5MPa，压缩温度为 60℃，压缩至真密度为 0.75kg/m³；

将压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理，过 80 目筛，得秸秆粉末；

将 100kg 的洗油、100kg 秸秆粉末与 3kg 的水混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时

间为 8 分钟，得到生物质浆液。

浆液中添加的催化剂为铁系催化剂，含量为 1wt%，所投加的铁系催化剂的平均粒径为 10 μ m。

铁系催化剂：

铁系催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂，其中，每 53g 所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中，碳酸氢钙为 10g，碱式碳酸铜 12g， γ -Fe₂O₃ 18g，MnO₂ 为 8g，NiO 为 5g；

上述以氧化铁为活性组分的脱硫剂的脱硫过程，概述如下：

1) 收集中低温煤焦油经固定床加氢催化后产生的尾气；

2) 将本实施例的脱硫剂制成直径为 1mm、长度为 15mm 柱状催化剂颗粒，并填充于脱硫塔内，形成脱硫层；

3) 将上述尾气以 2000h⁻¹的空速通过脱硫层，并与脱硫层内的脱硫剂于 50℃下发生脱硫反应，脱除尾气中硫化氢，待反应结束，取出反应后的脱硫剂的废剂，冷却至室温，即为本申请中的以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂；

加入硫磺：检测本实施例中以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂中铁元素与硫元素的摩尔比，若铁元素与硫元素的摩尔比未达到 1:1，则向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1；

若铁元素与硫元素的摩尔比大于 1:1，可通过溶剂萃取或者加热熔硫等常规方式，脱除多余的硫；

一级转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 60%和 H₂ 占比为 40%) 中部分加压至 17MPa、加温至 300℃后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 17MPa、加温至 450℃后，由悬浮床反应入口注入悬浮床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 420℃，反应时间为 30min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 2000: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

将氢气分成两部分，其中一部分加压至 16MPa、加温至 350℃后，通入输送转化产物的管道中，剩余部分加压至 16MPa、加温至 500℃后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 15MPa、反应温度为 300℃、反应时间为 15min、氢气与转化产物的体积比为 2000: 1，制得二级转化产物。

将所述二级转化产物在压力为 15MPa 下的热高压分离器 8 中进行第一次分离，收集轻组分 9 和重组分 10；

将重组分 10 经高压差减压阀 11 降压后进入蒸馏塔 12 中，于温度为 400℃ 下进行蒸馏分离，收集轻质馏分，即塔顶油 13、以及蒸馏塔 12 中的侧线馏分油 14，并从蒸馏塔 12 的塔底回收残渣 25；

将轻组分 9 与塔顶油 13 混合进入固定床加氢反应器 16 中进行加氢反应，收集固定床加氢产物 16，其中的加氢反应的条件如下：反应温度为 390℃、反应压力为 14MPa、氢油体积比为 1500、空速为 0.3h⁻¹；

固定床加氢产物 16 进入分离器 17 中进行第二次分离，分离得到氢气 18、气相轻烃 19，以及液相、即馏分油 20，氢气 18 可用于上述二级转化反应和加氢反应中，气相轻烃 19 回收利用；

馏分油 20 进入分馏塔 21 中，并于 390℃ 下进行分馏，从塔顶分离出石脑油，从塔的中上部分离出柴油，从塔底外排出塔底油 24，即重质馏分。

实施例 70

本实施例提供了一种生物质二级转化产轻质油的工艺，包括如下步骤：

生物质浆液的配制：

收集红藻，风干至其含水率低于 20wt%，粉碎至粒径为 0.2μm-5cm；

将粉碎后的红藻采用压片机进行压缩成型，压缩压力为 3MPa，压缩温度为 40℃，压缩至真密度为 0.95kg/m³；

将压缩成型后的红藻采用气流粉碎机再次粉碎处理，过 100 目筛，得红藻粉末；

取 100kg 粉碎后的红藻粉末与 65kg 的废机油、催化剂、5kg 水混合，研磨制浆 12min，得生物质浆液。

浆液中添加的催化剂为铁系催化剂，含量为 1wt%，所投加的铁系催化剂的平均粒径为 10μm。

铁系催化剂：

铁系催化剂为无定形 FeOOH；加入硫磺：向上述铁系催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1：2，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

一级转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气（CO 占比 60%和 H₂ 占比为 40%）中部分加压至 17MPa、加温至 250℃ 后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 17MPa、加温至 550℃ 后，由沸腾床反应器入口注入沸腾床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 450℃，反应时间为 35min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 1000：1，收集转化产物；

二级转化反应：

先向转化产物中添加铁系催化剂，铁系催化剂为无定形羟基氧化铁，无定形羟基氧化铁的投加量为转化产物质量的 0.5wt%；

将氢气加压 15.4MPa、加温至 380℃后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 15MPa、反应温度为 380℃、反应时间为 20min、氢气与转化产物的体积比为 1500: 1，制得第二转化产物。

将所述二级转化产物在压力为 15MPa 下的热高压分离器 8 中进行第一次分离，收集轻组分 9 和重组分 10；

将重组分 10 经高压差减压阀 11 降压后进入蒸馏塔 12 中，于温度为 320℃下进行蒸馏分离，收集轻质馏分，即塔顶油 13、以及蒸馏塔 12 中的侧线馏分油 14，并从蒸馏塔 12 的塔底回收残渣 25；

将轻组分 9 与塔顶油 13 混合进入固定床加氢反应器 16 中进行加氢反应，收集固定床加氢产物 16，其中的加氢反应的条件如下：反应温度为 450℃、反应压力为 26MPa、氢油体积比为 1000、空速为 1.5h⁻¹；

固定床加氢产物 16 进入分离器 17 中进行第二次分离，分离得到氢气 18、气相轻烃 19，以及液相、即馏分油 20，氢气 18 可用于上述二级转化反应中和加氢反应中，气相轻烃 19 回收利用；

馏分油 20 进入分馏塔 21 中，并于 300℃下进行分馏，从塔顶分离出石脑油，从塔的中上部分离出柴油，从塔底外排出塔底油 24，即重质馏分。

实施例 71

本实施例提供了一种生物质二级转化产轻质油的工艺，包括如下步骤：

生物质浆液的配制：

收集小麦秸秆和花生秸秆，其含水率为 8-20wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2μm-5cm；

将粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 5MPa，压缩温度为 30℃，压缩至真密度为 1.5kg/m³；

将压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理，过 120 目筛，得秸秆粉末；

将催化剂与 80kg 的葱油混合，然后再与 100kg 秸秆粉末、3kg 的水混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 20 分钟，得到生物质浆液。

采用催化剂为铁系催化剂，其中以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物含量为浆液的 2wt%，所投加的以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物的平均粒径为 400μm。

铁系催化剂：

铁系催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物，其中，每 88g 所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中，立方晶系的四氧化三铁 50g、二水硫酸钙 12g、碱式碳酸锌 20g 和羧甲基纤维素钠为 6g；

上述催化剂对含有硫化氢的石油进行脱硫过程，操作步骤如下：

- (1) 将本实施例的脱硫剂制成直径为 1.5mm 的催化剂颗粒，并填充于脱硫塔内，形成脱硫层；
- (2) 从脱硫塔的顶部通过喷嘴向脱硫层中喷射含有硫化氢的石油，进行淋洗脱硫，收集脱硫后的脱硫剂废剂即为本申请中的含有氧化铁的脱硫剂的废剂；

上述含有氧化铁的脱硫剂的废剂的再生方法，包括如下步骤：

- 1) 将上述废剂与水在浆液箱中搅拌配制成浆液，所述浆液的固含量为 12wt%；
- 2) 向上述浆液中通入次氯酸钠，并于 60℃、1MPa 下进行氧化反应，以氧化再生；
- 3) 再向氧化后的所述浆液中添加 Na_2S ，并于 10℃、5MPa 下进行硫化反应；
- 4) 向硫化后的所述浆液中通入双氧水，并于 30℃、1.1MPa 下进行氧化反应，以氧化再生；
- 5) 重复步骤 3) 和 4) 一次，使所述氧化反应后的浆液中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1.8；
- 6) 对所述氧化反应后的浆液进行固液分离，得到上述废剂的再生物；

加入硫磺：向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

一级转化反应：

将合成气（其中 CO 的体积占比为 20%）加压至 8.2MPa、加温至 450℃后，由鼓泡床反应器侧壁和底部上的 4 个注入口注入鼓泡床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 8MPa、反应温度为 400℃，反应时间为 60min，所述合成气与所述浆液的体积比为 950: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

将氢气直接加压至 18MPa、加温至 500℃后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 18MPa、反应温度为 380℃、反应时间为 30min、 H_2 与转化产物的体积比为 1000: 1，制得二级转化产物。

将所述二级转化产物在压力为 22MPa 下的热高压分离器 8 中进行第一次分离，收集轻组分 9 和重组分 10；

将重组分 10 经高压差减压阀 11 降压后进入蒸馏塔 12 中，于温度为 380℃下进行蒸馏分离，收集轻质馏分，即塔顶油 13、以及蒸馏塔 12 中的侧线馏分油 14，并从蒸馏塔 12 的塔底回收残渣 25；

将轻组分 9 与塔顶油 13 混合进入固定床加氢反应器 16 中进行加氢反应，收集固定床加氢产物

16, 其中的加氢反应的条件如下: 反应温度为 450℃、反应压力为 26MPa、氢油体积比为 1000、空速为 1.5h⁻¹;

固定床加氢产物 16 进入分离器 17 中进行第二次分离, 分离得到氢气 18、气相轻烃 19, 以及液相、即馏分油 20, 氢气 18 可用于上述二级转化反应和加氢反应中, 气相轻烃 19 回收利用;

馏分油 20 进入分馏塔 21 中, 并于 330℃ 下进行分馏, 从塔顶分离出石脑油, 从塔的中上部分离出柴油, 从塔底外排出塔底油 24, 即重质馏分。

实施例 72

本实施例提供了一种生物质二级转化产轻质油的工艺, 包括如下步骤:

生物质浆液的配制:

收集玉米秸秆, 其含水率为 5-20wt%, 然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2μm-5cm;

将粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型, 压缩压力为 2.5MPa, 压缩温度为 45℃, 压缩至真密度为 1.0kg/m³;

将压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理, 过 100 目筛, 得秸秆粉末;

将催化剂与 80kg 的废润滑油混合, 然后与 100kg 秸秆粉末、8kg 的水混合, 采用胶体磨进行研磨制浆, 研磨制浆的时间为 15 分钟, 得到生物质浆液。

所用催化剂为铁系催化剂, 含量为 8wt%;

铁系催化剂:

铁系催化剂为以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物, 其中, 每 92g 所述以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂中, Fe_{21.333}O₃₂ 为 55g、锐钛矿型 TiO₂ 22g, 膨润土 15g;

上述以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂的脱硫过程, 操作步骤如下:

将上述催化剂装填于固定床反应器中, 使含有 H₂S 的气田水与其进行充分接触反应, 接触条件为: 温度为 35℃、压力 0.2MPa 和体积空速 10000h⁻¹, 气田水脱硫后的催化剂废剂即为本申请的以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂的废剂;

上述废剂的再生方法, 包括如下步骤:

1) 将上述废剂分散于水中, 形成浆液;

2) 将上述浆液在常压下加热至 45℃, 然后采用蠕动泵向浆液中加入双氧水, 并通入空气, 双氧水流量控制为 500mL/min, 空气流量控制为 100mL/min, 磁力搅拌以促进反应进行, 反应时间为 5min;

3) 反应完成后, 过滤反应液, 将得到的沉淀用水洗涤 3 次, 自然凉干, 得到上述废剂的再生物; 加入硫磺: 向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4, 从而保证

反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4;

加氢催化剂:

所述加氢催化剂由二氧化硅和负载其上的 MoO 和 CoO 组成,以所述加氢催化剂的总重计,MoO 的负载量为 5%,CoO 的负载量为 2%,加氢催化剂的粒径为 500 μm ;

一级转化反应:

将合成气直接加压至 20MPa、加温至 450℃后,由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内,并与进入其中的上述浆液发生反应,控制一级转化反应的反应压力为 20MPa、反应温度为 400℃、反应时间为 30min、合成气与上述浆液的体积比为 2000:1,收集转化产物;

二级转化反应:

将转化产物与上述加氢催化剂配制成含水浆液,含水浆液中铁系催化剂的含量为 5wt%,将氢气加压 16MPa、加温至 410℃后,由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内,并与进入其中的含水浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应,控制二级转化反应的反应压力为 15MPa、反应温度为 380℃、反应时间为 25min、氢气与含水浆液的体积比为 2000:1,制得二级转化产物。

将所述二级转化产物在压力为 21MPa 下的热高压分离器 8 中进行第一次分离,收集轻组分 9 和重组分 10;

将重组分 10 经高压差减压阀 11 降压后进入蒸馏塔 12 中,于温度为 330℃下进行蒸馏分离,收集轻质馏分,即塔顶油 13、以及蒸馏塔 12 中的侧线馏分油 14,并从蒸馏塔 12 的塔底回收残渣 25;

将轻组分 9 与塔顶油 13 混合进入固定床加氢反应器 16 中进行加氢反应,收集固定床加氢产物 16,其中的加氢反应的条件如下:反应温度为 430℃、反应压力为 20MPa、氢油体积比为 1000、空速为 0.3h⁻¹;

固定床加氢产物 16 进入分离器 17 中进行第二次分离,分离得到氢气 18、气相轻烃 19,以及液相、即馏分油 20,氢气 18 可用于上述二级转化反应和加氢反应中,气相轻烃 19 回收利用;

馏分油 20 进入分馏塔 21 中,并于 280℃下进行分馏,从塔顶分离出石脑油,从塔的中上部分离出柴油,从塔底外排出塔底油 24,即重质馏分。

实施例 73

本实施例提供了一种生物质二级转化产轻质油的工艺,包括如下步骤:

生物质浆液的配制:

收集玉米秸秆和棉花秸秆 100kg,其含水率为 5-20wt%,与催化剂混合,然后采用超微粉碎机粉

碎至粒径为 0.2 μm -5cm;

将粉碎后的物料采用压条机进行压缩成型, 压缩压力为 4MPa, 压缩温度为 40℃, 压缩至真密度为 0.9kg/m³;

将压缩成型后的混合物料采用气流粉碎机再次粉碎处理, 过 100 目筛, 得秸秆和催化剂的混合粉末;

将 70kg 的酸败油与混合粉末、2kg 的水混合, 采用胶体磨进行研磨制浆, 研磨制浆的时间为 15 分钟, 得到生物质浆液。

所用催化剂为铁系催化剂, 其中, 以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物含量为浆液的 0.3wt%, 所投加的以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物的平均粒径为 20 μm 。

铁系催化剂:

铁系催化剂为以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物, 其中, 每 68g 以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的总质量计, $\alpha\text{-FeOOH}$ 为 30 g, 无定形羟基氧化铁为 20g, 氧化钾 8g, 粘结剂高岭土 10g;

上述以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂用于工业中中低温煤焦油加氢提质后产生的尾气的脱硫过程如下:

- 1) 收集中低温煤焦油经固定床加氢催化后产生的尾气;
- 2) 将本实施例的脱硫剂制成直径为 1mm、长度为 15mm 柱状催化剂颗粒, 并填充于脱硫塔内, 形成脱硫层;
- 3) 将上述尾气以 2000h⁻¹ 的空速通过脱硫层, 并与脱硫层内的脱硫剂于 50℃ 下发生脱硫反应, 脱除尾气中硫化氢, 待反应结束, 取出反应后的脱硫剂的废剂, 冷却至室温, 即为本申请中的活性组分的脱硫剂的废剂;

上述废剂的再生方法, 包括如下步骤:

- 1) 将上述废剂与氢氧化钠的水溶液在浆液箱中搅拌配制成浆液, 维持浆液的 pH 值为 8.0, 所述浆液的固含量为 4wt%;
- 2) 向上述浆液中通入空气, 并于 90℃、0.1MPa 下进行氧化反应, 以氧化再生;
- 3) 再向氧化后的所述浆液中通入硫化氢, 并于 10℃、5MPa 下进行硫化反应;
- 4) 向硫化后的所述浆液中通入空气, 并于 90℃、0.1MPa 下进行氧化反应, 以氧化再生;
- 5) 重复步骤 3) 和 4) 一次, 使所述氧化反应后的浆液中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2;
- 6) 对所述氧化反应后的浆液进行固液分离, 得到上述废剂的再生物;
- 7) 加入硫磺: 向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2.5, 从

而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2.5。

一级转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气（CO 占比 80% 和 H₂ 占比为 20%）中部分加压至 19.5MPa、加温至 300℃ 后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 19.3MPa、加温至 480℃ 后，由浆态床反应器底部和侧壁上的 3 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 19MPa、反应温度为 460℃，反应时间为 20min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 800: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

先向转化产物中添加加氢催化剂，所述加氢催化剂由沸石和负载其上的 MoO、NiO 和 CoO 组成，以所述加氢催化剂的总重计，MoO 的负载量为 2%，NiO 的负载量为 6%，MoO 的负载量为 3%，所述加氢催化剂的投加量为转化产物质量的 2wt%；

再将氢气分成两部分，其中一部分加压至 20MPa、加温至 380℃ 后，通入输送转化产物的管道中，剩余部分加压至 20MPa、加温至 480℃ 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 15MPa、反应温度为 390℃、反应时间为 30min、氢气与转化产物的体积比为 4000: 1，制得二级转化产物。

将所述二级转化产物在压力为 21MPa 下的热高压分离器 8 中进行第一次分离，收集轻组分 9 和重组分 10；

将重组分 10 经高压差减压阀 11 降压后进入蒸馏塔 12 中，于温度为 330℃ 下进行蒸馏分离，收集轻质馏分，即塔顶油 13、以及蒸馏塔 12 中的侧线馏分油 14，并从蒸馏塔 12 的塔底回收残渣 25；

将轻组分 9 与塔顶油 13 混合进入固定床加氢反应器 16 中进行加氢反应，收集固定床加氢产物 16，其中的加氢反应的条件如下：反应温度为 350℃、反应压力为 5MPa、氢油体积比为 1000、空速为 1.5h⁻¹；

固定床加氢产物 16 进入分馏塔 21 中，并于 280℃ 下进行分馏，从塔顶分离出石脑油，从塔的中上部分离出柴油，从塔底外排出塔底油 24，即重质馏分。

实施例 74

本实施例提供了一种生物质二级转化产轻质油的工艺，包括如下步骤：

生物质浆液的配制：

收集花生油渣 100kg，其含水率为 5-15wt%，与催化剂混合，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为

0.2 μ m-5cm;

将粉碎后的物料采用压条机进行压缩成型, 压缩压力为 2.5MPa, 压缩温度为 50℃, 压缩至真密度为 1.2kg/m³;

将压缩成型后的混合物料采用气流粉碎机再次粉碎处理, 过 100 目筛, 得花生油渣和催化剂的混合粉末;

将 60kg 的地沟油与混合粉末、8kg 水混合, 采用胶体磨进行研磨制浆, 研磨制浆的时间为 16 分钟, 得生物质浆液。

该浆液中所用催化剂为铁系催化剂, 含量为 0.2wt%, 平均粒径为 2 μ m;

铁系催化剂:

铁系催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物, 其中, 每 80g 所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中, 立方晶系的四氧化三铁 12g、无定形 Fe₂O₃ 24g、无定形 Fe₂O₃·H₂O 39g 和 NiO 为 5g;

上述脱硫剂脱除废气中 H₂S 的基体过程, 包括如下步骤: 将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段, 于 30℃ 下进行脱硫反应, 在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量 $\leq$ 0.01ppm 时, 收集所述脱硫段内的废弃物;

上述以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生方法, 包括如下步骤:

上述废剂的再生方法, 包括如下步骤:

- 1) 将上述废剂用水洗涤后, 在湿式球磨机中带水研磨成 200 目的颗粒得到废剂粉;
- 2) 将所述废剂粉配成固体质量百分含量为 7 % 的水悬浮液, 通入压缩空气, 进行反应;
- 3) 对反应后的水悬浮液进行过滤, 将所述固体物料置于浮选槽中, 加入水, 然后通入空气, 容器下部的沉淀物烘干后即成为上述废剂的再生物;

加入硫磺: 向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.9, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2;

一级转化反应:

将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 60% 和 H₂ 占比为 40%) 加压 20.4MPa、加温至 500℃ 后, 由浆态床反应器侧壁上的 3 个注入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制反应压力为 20MPa、反应温度为 440℃, 反应时间为 30min, 所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 650: 1, 收集转化产物;

二级转化反应:

先向转化产物中添加本实施例中的铁系催化剂, 铁系催化剂的投加量为转化产物质量的

1.9wt%;

再将氢气加压 19MPa、加温至 490℃后,由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内,并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应,控制二级转化反应的反应压力为 18MPa、反应温度为 410℃、反应时间为 30min、氢气与转化产物的体积比为 1000: 1,制得二级转化产物。

将所述二级转化产物在压力为 15MPa 下的热高压分离器 8 中进行第一次分离,收集轻组分 9 和重组分 10;

将重组分 10 经高压差减压阀 11 降压后进入蒸馏塔 12 中,于温度为 400℃下进行蒸馏分离,收集轻质馏分,即塔顶油 13、以及蒸馏塔 12 中的侧线馏分油 14,并从蒸馏塔 12 的塔底回收残渣 25;

将轻组分 9 与塔顶油 13 混合进入固定床加氢反应器 16 中进行加氢反应,收集固定床加氢产物 16,其中的加氢反应的条件如下:反应温度为 380℃、反应压力为 16MPa、氢油体积比为 1500、空速为 0.5h^{-1} ;

固定床加氢产物 16 进入分离器 17 中进行第二次分离,分离得到氢气 18、气相轻烃 19,以及液相、即馏分油 20,氢气 18 可用于上述第二转化反应和加氢反应中,气相轻烃 19 回收利用;

馏分油 20 进入分馏塔 21 中,并于 390℃下进行分馏,从塔顶分离出石脑油,从塔的中上部分离出柴油,从塔底外排出塔底油 24,即重质馏分。

实施例 75

本实施例提供了一种生物质二级转化产轻质油的工艺,包括如下步骤:

生物质浆液的配制:

收集花生油渣 100kg,其含水率为 5-15wt%,然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 $0.2\mu\text{m}$ -5cm;

将粉碎后的花生油渣与催化剂混合,采用压条机进行压缩成型,压缩压力为 2.5MPa,压缩温度为 50℃,压缩至真密度为 $1.2\text{kg}/\text{m}^3$;

将压缩成型后的物料采用气流粉碎机再次粉碎处理,过 100 目筛,得花生油渣和催化剂的混合粉末;

将 60kg 的地沟油与混合粉末、8kg 水混合,采用胶体磨进行研磨制浆,研磨制浆的时间为 16 分钟,得生物质浆液。

该浆液中催化剂为铁系催化剂,其中,以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂的含量为生物质浆液的 4wt%,所投加的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂的平均粒径为 $120\mu\text{m}$ 。

铁系催化剂:

铁系催化剂为以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂，其中，每 100g 所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中，无定形羟基氧化铁 70g、Co₂O₃ 为 25g 和 NiO 为 5g；

上述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂脱除废气中 H₂S 的基本过程，包括如下步骤：将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段，于 30℃ 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量 ≤ 0.01ppm 时，收集所述脱硫段内的废弃物，即为本实施例中的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂；

加入硫磺：向上述废剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:3，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:3；

一级转化反应：

将纯 CO 气体中部分加压至 18MPa、加温至 250℃ 后，通入所述浆液中，其余部分加压至 18MPa、加温至 500℃ 后，由浆态床反应器底部和侧壁上的 4 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆料裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 17MPa、反应温度为 410℃，反应时间为 20min，所述纯 CO 气体与所述浆液的体积比为 950: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

将氢气加压 14MPa、加温至 480℃ 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 20MPa、反应温度为 380℃、反应时间为 30min、氢气与转化产物的体积比为 1500: 1，制得二级转化产物。

将所述二级转化产物在压力为 15MPa 下的热高压分离器 8 中进行第一次分离，收集轻组分 9 和重组分 10；

将重组分 10 经高压差减压阀 11 降压后进入蒸馏塔 12 中，于温度为 400℃ 下进行蒸馏分离，收集轻质馏分，即塔顶油 13、以及蒸馏塔 12 中的侧线馏分油 14，并从蒸馏塔 12 的塔底回收残渣 25；

将轻组分 9 与塔顶油 13 混合进入固定床加氢反应器 16 中进行加氢反应，收集固定床加氢产物 16，其中的加氢反应的条件如下：反应温度为 390℃、反应压力为 18MPa、氢油体积比为 1500、空速为 0.5h⁻¹；

固定床加氢产物 16 进入分离器 17 中进行第二次分离，分离得到氢气 18、气相轻烃 19，以及液相、即馏分油 20，氢气 18 可用于上述第二转化反应和加氢反应中，气相轻烃 19 回收利用；

馏分油 20 进入分馏塔 21 中，并于 390℃ 下进行分馏，从塔顶分离出石脑油，从塔的中上部分离出柴油，从塔底外排出塔底油 24，即重质馏分。

实施例 76

本实施例提供了一种生物质二级转化产轻质油的工艺，包括如下步骤：

生物质浆液的配制：

收集红藻 100kg，其含水率为 70-90wt%，风干至其含水率低于 20wt%，粉碎至粒径为 0.2 μ m-5cm；

将粉碎后的红藻采用压片机进行压缩成型，压缩压力为 3MPa，压缩温度为 40℃，压缩至真密度为 0.95kg/m³；

将压缩成型后的红藻与催化剂混合，采用气流粉碎机再次粉碎处理，过 100 目筛，得红藻和催化剂的混合粉末；

将粉碎后的混合粉末与 60kg 的废机油、5kg 的水混合，研磨制浆 12min，得生物质浆液。

采用催化剂为铁系催化剂，其中，以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂含量为浆液的 8wt%，所投加的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的平均粒径为 300 μ m。

铁系催化剂：

铁系催化剂采用以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂，其中，以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的总质量计，所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中无定形羟基氧化铁的含量为 60%，载体硅藻土的含量为 30%，粘结剂纤维素粉的含量为 10%；

加入硫磺：向上述铁系催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4；

一级转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气（其中混合气中 CO 的体积占比为 50%）加压至 18MPa、加温至 380℃后，由浆态床反应器底部和侧壁上的 5 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 17MPa、反应温度为 400℃，反应时间为 50min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 900: 1，收集转化产物；

二级转化反应：

将氢气直接加压 22MPa、加温至 500℃后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 22MPa、反应温度为 380℃、反应时间为 60min、氢气与转化产物的体积比为 4000: 1，制得二级转化产物。

将所述二级转化产物在压力为 15MPa 下的热高压分离器 8 中进行第一次分离，收集轻组分 9 和重组分 10；

将重组分 10 经高压差减压阀 11 降压后进入蒸馏塔 12 中，于温度为 400℃下进行蒸馏分离，收

集轻质馏分，即塔顶油 13、以及蒸馏塔 12 中的侧线馏分油 14，并从蒸馏塔 12 的塔底回收残渣 25；

将轻组分 9 与塔顶油 13 混合进入固定床加氢反应器 16 中进行加氢反应，收集固定床加氢产物 16，其中的加氢反应的条件如下：反应温度为 440℃、反应压力为 26MPa、氢油体积比为 1500、空速为 0.5h⁻¹；

固定床加氢产物 16 进入分离器 17 中进行第二次分离，分离得到氢气 18、气相轻烃 19，以及液相、即馏分油 20，氢气 18 可用于上述第二转化反应和加氢反应中，气相轻烃 19 回收利用；

馏分油 20 进入分馏塔 21 中，并于 390℃下进行分馏，从塔顶分离出石脑油，从塔的中上部分离出柴油，从塔底外排出塔底油 24，即重质馏分。

实施例 77

本实施例提供了一种生物质二级转化产轻质油的工艺，包括如下步骤：

生物质浆液的配制：

收集玉米秸秆，其含水率为 5-20wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2μm-5cm；

将粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 2.5MPa，压缩温度为 45℃，压缩至真密度为 1.0kg/m³；

将压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理，过 100 目筛，得秸秆粉末；

将 80kg 的废润滑油与 100kg 秸秆粉末、催化剂混合，然后与 8kg 的水混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 15 分钟，得到生物质浆液。

所采用的催化剂为铁系催化剂，含量为生物质浆液的 10wt%，所投加的铁系催化剂的平均粒径为 5mm。

铁系催化剂：

铁系催化剂为含有 FeOOH 的脱硫剂废剂的再生物，其中，以含有 FeOOH 的脱硫剂的总质量计，所述含有 FeOOH 的脱硫剂中 γ-FeOOH 的含量为 45%，α-FeOOH 的含量为 35%，载体分子筛的含量为 15%，粘结剂田菁粉的含量为 5%；

上述催化剂脱除废气中 H₂S 的基本过程，包括如下步骤：将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段，于 30℃下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量≤0.01ppm 时，收集所述脱硫段内的废弃物即为脱硫剂废剂；

上述脱硫剂废剂的再生方法为：将所述脱硫剂废剂用水洗涤后，在湿式球磨机中带水研磨成 80 目的颗粒得到废剂粉；将所述废剂粉配成固体质量百分含量为 8%的水悬浮液，通入压缩空气，反应一段时间后取样检验，当取出的样品与盐酸反应不生成 H₂S 时，则废剂中的铁硫化物完全转化为羟

基氧化铁和单质硫，形成含所述羟基氧化铁和单质硫的浆液，过滤所述浆液得到固体物料，用 CCl_4 萃取过滤后得到的固体物料，共萃取三次合并萃取液，用蒸馏的方法回收溶剂同时得到结晶的单质硫，而萃取液分出后剩余的固体与粘结剂田菁粉混合，制得上述脱硫剂废剂的再生物，其中粘结剂田菁粉的用量为所述固体质量的 5%。

加入二硫化碳：向上述铁系催化剂中加入二硫化碳至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

一级转化反应：

将 CO 与 H_2 的混合气（ CO 占比 60% 和 H_2 占比为 40%）中部分加压至 16.8MPa、加温至 250℃ 后，通入输送所述浆液的管道中，其余部分加压至 16.2MPa、加温至 550℃ 后，由沸腾床反应器入口注入沸腾床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 420℃，反应时间为 60min，所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 5000:1，收集转化产物；

二级转化反应：

将氢气直接加压至 19MPa、加温至 410℃ 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的转化产物发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制二级转化反应的反应压力为 18MPa、反应温度为 390℃、反应时间为 30min、 H_2 与转化产物的体积比为 2600:1，制得二级转化产物。

将所述二级转化产物在压力为 15MPa 下的热高压分离器 8 中进行第一次分离，收集轻组分 9 和重组分 10；

将重组分 10 经高压差减压阀 11 降压后进入蒸馏塔 12 中，于温度为 400℃ 下进行蒸馏分离，收集轻质馏分，即塔顶油 13、以及蒸馏塔 12 中的侧线馏分油 14，并从蒸馏塔 12 的塔底回收残渣 25；

将轻组分 9 与塔顶油 13 混合进入固定床加氢反应器 16 中进行加氢反应，收集固定床加氢产物 16，其中的加氢反应的条件如下：反应温度为 460℃、反应压力为 26MPa、氢油体积比为 1500、空速为 0.5h^{-1} ；

固定床加氢产物 16 进入分离器 17 中进行第二次分离，分离得到氢气 18、气相轻烃 19，以及液相、即馏分油 20，氢气 18 可用于上述第二转化反应和加氢反应中，气相轻烃 19 回收利用；

馏分油 20 进入分馏塔 21 中，并于 390℃ 下进行分馏，从塔顶分离出石脑油，从塔的中上部分离出柴油，从塔底外排出塔底油 24，即重质馏分。

对比例 8

本对比例提供了一种生物质与葱油共转化工艺，其转化工艺与实施例 61 相同，不同之处在于：本对比例中小麦秸秆和花生秸秆作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为 80ppm；反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.1。

对比例 9

本对比例提供了一种生物质与葱油共转化工艺，其转化工艺与实施例 71 相同，不同之处在于：本对比例中小麦秸秆和花生秸秆作为生物质固体，以该生物质的总重计，该生物质的含水率为 80ppm；反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.1。

试验例 7

对采用本发明的实施例 58-77 的方法与对比例 8、9 制备的产物的分布进行对比，产物的测试方法如下：

固体有机质转化率% = (原料中固体有机质的总质量 - 反应产物中残存的固体有机质质量) / 原料中固体有机质的总质量，所述固体有机质转化率中的“固体有机质”均指无水、无灰基（以下同）；

固体有机质转化油产率% = 固体有机质转化为产物中常温常压下是液相油品的质量 / 原料中固体有机质总进料质量；

氢气消耗率 (mol/100g 固体有机质) = (加入氢气摩尔数 - 产物气中氢气摩尔数) / 加入固体有机质质量 * 100%；

一氧化碳消耗率 (mol/100g 固体有机质) = (加入一氧化碳摩尔数 - 产物气中一氧化碳摩尔数) / 加入固体有机质质量 * 100%。

相应的测试结果如表 9 所示：

表 9 有机质转化效果对比

转化结果	固体有机质转化率%	固体有机质转化油产率%	固体有机质转化油相碳含量 wt%	固体有机质转化油相氢含量 wt%	固体有机质转化油相氧含量 wt%	氢气消耗量 (mol/100g)	一氧化碳消耗量 (mol/100g)
实施例 58	99.3	50.6	85.7	13.4	0.1	0.9	0.7
实施例 59	99.0	49.0	86.8	13.0	0.2	1.8	1.25
实施例 60	99.5	50.1	86.7	12.9	0.07	1.6	0.53
实施例 61	98.9	48.8	85.0	14.6	0.3	1.0	1.0

实施例 62	99.2	47.6	86.7	13.0	0.15	0.6	0.47
实施例 63	99.1	51.0	86.8	12.9	0.16	1.5	1.5
实施例 64	99.7	53.2	87.1	12.8	0.09	1.6	0.7
实施例 65	99.4	53.5	87.0	12.9	0.06	1.8	0.6
实施例 66	98.8	50.9	86.4	13.2	0.18	1.6	0.8
实施例 67	98.9	51.1	86.8	12.9	0.13	1.8	0.9
实施例 68	99.0	50.7	86.7	12.4	0.19	0.7	0.9
实施例 69	99.0	50.0	86.8	13.1	0.1	1.8	1.22
实施例 70	99.2	50.1	86.3	12.9	0.08	1.5	0.50
实施例 71	98.3	48.2	85.0	14.6	0.3	1.0	1.0
实施例 72	98.6	47.6	86.5	13.2	0.15	0.7	0.47
实施例 73	99.4	50.0	86.6	12.9	0.16	1.5	1.1
实施例 74	99.1	53.2	87.0	12.8	0.09	1.6	0.7
实施例 75	99.2	53.5	87.3	12.5	0.06	1.6	0.6
实施例 76	98.9	50.4	86.3	13.2	0.18	1.4	0.8
实施例 77	99.1	50.1	86.6	12.9	0.13	1.5	0.8
对比例 8	86.9	38.8	84.2	13.7	1.3	0.7	0.3
对比例 9	88.6	41.2	83.7	12.6	1.9	1.4	0.2

对各实施例和对比例所得轻质油的油品进行测试，结果如下表所示：

表 10 各实施例和对比例油品馏分分布测试

	油品馏分分布 (wt%)			
	<145℃	145~360℃	360~520℃	>520℃
实施例 58	21	46	30	3
实施例 59	26	55	18	1
实施例 60	20	47	29	4
实施例 61	22	50	27	1
实施例 62	18	49	31	2
实施例 63	32	58	9	1

实施例 64	30	59	9	2
实施例 65	32	58	9	1
实施例 66	18	48	32	2
实施例 67	20	46	31	3
实施例 68	21	45	32	2
实施例 69	30	60	9	1
实施例 70	18	49	31	2
实施例 71	29	58	11	2
实施例 72	20	45	34	1
实施例 73	31	60	8	1
实施例 74	29	59	10	2
实施例 75	30	60	9	1
实施例 76	22	44	32	2
实施例 77	21	45	33	1
对比例 8	27	37	30	6
对比例 9	30	47	16	7

实施例 78

本实施例提供了一种生物质和煤的转化工艺，包括如下步骤：

催化剂：

催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂，其中，所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中，碳酸氢钙为 10g，碱式碳酸铜 12g， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 18g， MnO_2 为 8g，NiO 为 5g；

上述以氧化铁为活性组分的脱硫剂的脱硫过程，概述如下：

- 1) 收集中低温煤焦油经固定床加氢催化后产生的尾气；
- 2) 将本实施例的脱硫剂制成直径为 1mm、长度为 15mm 柱状催化剂颗粒，并填充于脱硫塔内，形成脱硫层；
- 3) 将上述尾气以 2000h^{-1} 的空速通过脱硫层，并与脱硫层内的脱硫剂于 50°C 下发生脱硫反应，脱除尾气中硫化氢，待反应结束，取出反应后的脱硫剂的废剂，冷却至室温，即为本申请中的以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂；

加入硫磺：检测本实施例中以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂中铁元素与硫元素的摩尔比，若铁元素与硫元素的摩尔比未达到 1:1，则向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1；

若铁元素与硫元素的摩尔比大于 1:1，可通过溶剂萃取或者加热熔硫等常规方式，脱除多余的硫；

含水浆液的配制：

- (1) 收集玉米秸秆，其含水率为 5-20wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 $0.2\mu\text{m}$ -5cm；
- (2) 将步骤(1)粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 2.5MPa，压缩温度为 45℃，压缩至真密度为 $1.0\text{kg}/\text{m}^3$ ；
- (3) 将步骤(2)压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理，粉碎至粒径为 0.1-500 μm ，得秸秆粉末；
- (4) 收集烟煤，并粉碎至粒径为 0.1-500 μm ，得到煤粉；
- (5) 先将 95kg 秸秆粉末和 5kg 的煤粉混合，然后再与 80kg 的蓖油在 1KPa 的负压下混合；
- (6) 将步骤(5)所得混合物与 8kg 的水混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 15 分钟，然后与 1kg 上述催化剂混合均匀，所投加的催化剂的平均粒径为 10 μm ，得到水含量为 10wt% 的含水浆液。

转化反应：

将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 60% 和 H₂ 占比为 40%) 中部分加压至 22MPa、加温至 350℃ 后，通入输送所述含水浆液的管道中，其余部分加压至 22MPa、加温至 500℃ 后，由浆态床反应器入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述含水浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 22MPa、反应温度为 450℃，反应时间为 60min，所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述含水浆液的体积比为 3000: 1，制得油品。

实施例 79

本实施例提供了一种生物质和煤的转化工艺，包括如下步骤：

催化剂：

催化剂为无定形 FeOOH；加入硫磺：向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1: 2，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

含水浆液的配制：

- (1) 收集玉米秸秆，其含水率为 5-20wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 $0.2\mu\text{m}$ -5cm；
- (2) 将步骤(1)粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 2.5MPa，压缩温度为 45℃，

压缩至真密度为 $1.0\text{kg}/\text{m}^3$;

(3) 将步骤(2)压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理,粉碎至粒径为 $0.1\text{-}500\mu\text{m}$,得秸秆粉末;

(4) 收集瘦煤,并粉碎至粒径为 $0.1\text{-}500\mu\text{m}$,得到煤粉;

(5) 先将 50kg 秸秆粉末和 50kg 的煤粉混合,然后再与 30kg 的废润滑油在 70KPa 的负压下混合;

(6) 将步骤(5)所得混合物与 8kg 的水混合,然后再与 50kg 的废润滑油混合,采用胶体磨进行研磨制浆,研磨制浆的时间为 15 分钟,然后与 6kg 上述催化剂混合均匀,所投加的催化剂的平均粒径为 $10\mu\text{m}$,得到水含量为 $4\text{wt}\%$ 的含水浆液。

转化反应:

将 CO 与 H_2 的混合气(CO 占比 60% 和 H_2 占比为 40%)中部分加压至 19MPa 、加温至 400°C 后,通入输送所述含水浆液的管道中,其余部分加压至 19MPa 、加温至 520°C 后,由悬浮床反应入口注入悬浮床反应器内,并与进入其中的所述含水浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应,控制转化反应的反应压力为 18MPa 、反应温度为 430°C ,反应时间为 30min ,所述 CO 与 H_2 的混合气与所述含水浆液的体积比为 $2000:1$,制得油品。

实施例 80

本实施例提供了一种生物质和煤的转化工艺,包括如下步骤:

催化剂:

催化剂为以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物,其中,以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂的总质量计, $\alpha\text{-FeOOH}$ 为 30g ,无定形羟基氧化铁为 20g ,氧化钾 8g ,粘结剂高岭土 10g ;

上述以羟基氧化铁为活性组分的脱硫剂用于工业中中低温煤焦油加氢提质后产生的尾气的脱硫过程如下:

1) 收集中低温煤焦油经固定床加氢催化后产生的尾气;

2) 将本实施例的脱硫剂制成直径为 1mm 、长度为 15mm 柱状催化剂颗粒,并填充于脱硫塔内,形成脱硫层;

3) 将上述尾气以 2000h^{-1} 的空速通过脱硫层,并与脱硫层内的脱硫剂于 50°C 下发生脱硫反应,脱除尾气中硫化氢,待反应结束,取出反应后的脱硫剂的废剂,冷却至室温,即为本申请中的活性组分的脱硫剂的废剂;

上述废剂的再生方法,包括如下步骤:

1) 将上述废剂与氢氧化钠的水溶液在浆液箱中搅拌配制成浆液, 维持浆液的 pH 值为 8.0, 所述浆液的固含量为 4wt%;

2) 向上述浆液中通入空气, 并于 90℃、0.1MPa 下进行氧化反应, 以氧化再生;

3) 再向氧化后的所述浆液中通入硫化氢, 并于 10℃、5MPa 下进行硫化反应;

4) 向硫化后的所述浆液中通入空气, 并于 90℃、0.1MPa 下进行氧化反应, 以氧化再生;

5) 重复步骤 3) 和 4) 一次, 使所述氧化反应后的浆液中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2;

6) 对所述氧化反应后的浆液进行固液分离, 得到上述废剂的再生物;

含水浆液的配制:

(1) 收集红藻, 其含水率为 70-90wt%, 风干至其含水率低于 20wt%, 粉碎至粒径为 0.2μm-5cm;

(2) 将步骤(1)粉碎后的红藻采用压片机进行压缩成型, 压缩压力为 3MPa, 压缩温度为 40℃, 压缩至真密度为 0.95kg/m³;

(3) 将步骤(2)压缩成型后的红藻采用气流粉碎机再次粉碎处理, 粉碎至粒径为 0.1-500μm, 将 56kg 红藻粉末与 1kg 催化剂混合, 得红藻混合粉末;

(4) 收集长焰煤, 并粉碎至粒径为 0.1-500μm, 得到煤粉;

(5) 先将红藻混合粉末和 4kg 的煤粉混合, 然后再与 10kg 的废机油在 50KPa 的负压下混合;

(6) 将步骤(5)所得混合物与 5kg 的水混合, 然后与 40kg 废机油混合, 采用胶体磨进行研磨制浆, 研磨制浆的时间为 12 分钟, 得到水含量为 15wt% 的含水浆液。

加入硫磺: 向上述废剂的再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2.5, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2.5;

转化反应:

将 CO 与 H₂ 的混合气 (CO 占比 60% 和 H₂ 占比为 40%) 中部分加压至 17MPa、加温至 250℃ 后, 通入输送所述含水浆液的管道中, 其余部分加压至 17MPa、加温至 550℃ 后, 由沸腾床反应器入口注入沸腾床反应器内, 并与进入其中的所述含水浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制转化反应的反应压力为 16MPa、反应温度为 420℃, 反应时间为 40min, 所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述含水浆液的体积比为 1000: 1, 制得油品。

实施例 81

本实施例提供了一种生物质和煤的转化工艺, 包括如下步骤:

催化剂:

催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物, 其中, 所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中, 立方晶系的四氧化三铁 12g、无定形 Fe₂O₃ 24g、无定形 Fe₂O₃·H₂O 39g 和 NiO 为 5g;

上述脱硫剂脱除废气中 H_2S 的基体过程，包括如下步骤：将 H_2S 含量为 $5500\text{mg}/\text{cm}^3$ 的废气以 3000 h^{-1} 的空速通入脱硫段，于 30°C 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H_2S 的含量 $\leq 0.01\text{ppm}$ 时，收集所述脱硫段内的废弃物；

上述以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生方法，包括如下步骤：

上述废剂的再生方法，包括如下步骤：

- 1) 将上述废剂用水洗涤后，在湿式球磨机中带水研磨成 200 目的颗粒得到废剂粉；
- 2) 将所述废剂粉配成固体质量百分含量为 7 % 的水悬浮液，通入压缩空气，进行反应；
- 3) 对反应后的水悬浮液进行过滤，将所述固体物料置于浮选槽中，加入水，然后通入空气，容器下部的沉淀物烘干后即成为上述废剂的再生物；

加入硫磺：向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.9，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

含水浆液的配制：

- (1) 收集玉米秸秆，其含水率为 5-20wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 $0.2\mu\text{m}$ - 5cm ；
- (2) 将步骤(1)粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 2.5MPa，压缩温度为 45°C ，压缩至真密度为 $1.0\text{kg}/\text{m}^3$ ；
- (3) 将步骤(2)压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理，粉碎至粒径为 0.1 - $500\mu\text{m}$ ，得秸秆粉末；
- (4) 收集烟煤，并粉碎至粒径为 0.1 - $500\mu\text{m}$ ，得到煤粉；
- (5) 先将 5kg 催化剂和 10kg 的煤粉混合，然后与 80kg 的蓖油混合，最后与 90kg 秸秆粉末在 1KPa 的负压下混合；
- (6) 将步骤(5)所得混合物与 8kg 的水混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 15 分钟，得水含量为 8wt% 的含水浆液。

转化反应：

将合成气（其中 CO 的体积占比为 20%）加压至 18.2MPa、加温至 450°C 后，由鼓泡床反应器侧壁和底部上的 4 个注入口注入鼓泡床反应器内，并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制转化反应的反应压力为 18MPa、反应温度为 380°C ，反应时间为 100min，所述合成气与所述含水浆液的体积比为 950: 1，制得油品。

实施例 82

本实施例提供了一种生物质和煤的转化工艺，包括如下步骤：

催化剂：

催化剂为以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂, 其中, 所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中, 无定形羟基氧化铁 70g、Co₂O₃ 为 25g 和 NiO 为 5g;

上述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂脱除废气中 H₂S 的基本过程, 包括如下步骤: 将 H₂S 含量为 5500mg/cm³ 的废气以 3000 h⁻¹ 的空速通入脱硫段, 于 30℃ 下进行脱硫反应, 在所述脱硫段出口气中 H₂S 的含量 ≤ 0.01ppm 时, 收集所述脱硫段内的废弃物, 即为本实施例中的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂;

加入硫磺: 向上述废剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:3, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:3;

含水浆液的配制:

- (1) 收集玉米秸秆, 其含水率为 5-20wt%, 然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 0.2μm-5cm;
- (2) 将步骤(1)粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型, 压缩压力为 2.5MPa, 压缩温度为 45℃, 压缩至真密度为 1.0kg/m³;
- (3) 将步骤(2)压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理, 粉碎至粒径为 0.1-500μm, 得秸秆粉末;
- (4) 收集烟煤, 并粉碎至粒径为 0.1-500μm, 得到煤粉;
- (5) 先将 5kg 催化剂和 20kg 的煤粉混合, 然后与 80kg 的葱油混合, 最后与 80kg 秸秆粉末在 1kPa 的负压下混合;
- (6) 将步骤(5)所得混合物与 8kg 的水混合, 采用胶体磨进行研磨制浆, 研磨制浆的时间为 15 分钟, 得水含量为 13wt% 的含水浆液。

液化反应:

将 CO 与 H₂ 的混合气 (其中混合气中 CO 的体积占比为 50%) 加压至 17.5MPa、加温至 380℃ 后, 由浆态床反应器底部和侧壁上的 5 个注入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的所述含水浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制反应压力为 17MPa、反应温度为 420℃, 反应时间为 50min, 所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述含水浆液的体积比为 1500: 1, 制得油品。

实施例 83

本实施例提供了一种生物质液化工艺, 包括如下步骤:

催化剂:

催化剂为以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂, 其中, 所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中, 可溶性铁盐 Fe(NO₃)₃·9H₂O 为 6g, 铁盐络合剂三乙醇胺 9g, 无定形羟基氧化铁 15g;

上述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂用于脱除废气中 H₂S 的过程如下: 将 H₂S 含量为 5500mg/cm³

的废气以 3000 h^{-1} 的空速通入脱硫段，于 30°C 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H_2S 的含量 $\leq 0.01\text{ppm}$ 时，收集所述脱硫段内的废弃物，即为本实施例中的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂；

加入硫磺：检测本实施例中以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂中铁元素与硫元素的摩尔比，若铁元素与硫元素的摩尔比未达到 1:2，则向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

若铁元素与硫元素的摩尔比大于 1:2，可通过溶剂萃取或者加热熔硫等常规方式，脱除多余的硫；

含水浆液的配制：

- (1) 收集玉米秸秆，其含水率为 5-20wt%，然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 $0.2\mu\text{m}$ - 5cm ；
- (2) 将步骤(1)粉碎后的秸秆采用压条机进行压缩成型，压缩压力为 2.5MPa，压缩温度为 45°C ，压缩至真密度为 $1.0\text{kg}/\text{m}^3$ ；
- (3) 将步骤(2)压缩成型后的秸秆采用气流粉碎机再次粉碎处理，粉碎至粒径为 0.1 - $500\mu\text{m}$ ，得秸秆粉末；
- (4) 收集烟煤，并粉碎至粒径为 0.1 - $500\mu\text{m}$ ，得到煤粉；
- (5) 先将 5kg 催化剂和 30kg 的煤粉混合，然后与 80kg 的地沟油混合，最后与 70kg 秸秆粉末在 1kPa 的负压下混合；
- (6) 将步骤(5)所得混合物与 8kg 的水混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 15 分钟，得水含量为 18wt% 的含水浆液。

转化反应：

将 CO 与 H_2 的混合气 (CO 占比 80% 和 H_2 占比为 20%) 中部分加压至 19.5MPa、加温至 300°C 后，通入输送所述含水浆液的管道中，其余部分加压至 19.3MPa、加温至 480°C 后，由浆态床反应器底部和侧壁上的 3 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述含水浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 19MPa、反应温度为 390°C ，反应时间为 100min，所述 CO 与 H_2 的混合气与所述含水浆液的体积比为 800: 1，制得油品。

实施例 84

本实施例提供了一种生物质液化工艺，包括如下步骤：

催化剂：

催化剂为含有 FeOOH 的脱硫剂废剂的再生物，其中，以含有 FeOOH 的脱硫剂的总质量计，所述含有 FeOOH 的脱硫剂中 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的含量为 45%， $\alpha\text{-FeOOH}$ 的含量为 35%，载体分子筛的含量为 15%，粘结剂田菁粉的含量为 5%；

上述催化剂脱除废气中 H_2S 的基本过程, 包括如下步骤: 将 H_2S 含量为 $5500\text{mg}/\text{cm}^3$ 的废气以 3000 h^{-1} 的空速通入脱硫段, 于 30°C 下进行脱硫反应, 在所述脱硫段出口气中 H_2S 的含量 $\leq 0.01\text{ppm}$ 时, 收集所述脱硫段内的废弃物即为脱硫剂废剂;

上述脱硫剂废剂的再生方法为: 将所述脱硫剂废剂用水洗涤后, 在湿式球磨机中带水研磨成 80 目的颗粒得到废剂粉; 将所述废剂粉配成固体质量百分含量为 8% 的水悬浮液, 通入压缩空气, 反应一段时间后取样检验, 当取出的样品与盐酸反应不生成 H_2S 时, 则废剂中的铁硫化物完全转化为羟基氧化铁和单质硫, 形成含所述羟基氧化铁和单质硫的浆液, 过滤所述浆液得到固体物料, 用 CCl_4 萃取过滤后得到的固体物料, 共萃取三次合并萃取液, 用蒸馏的方法回收溶剂同时得到结晶的单质硫, 而萃取液分出后剩余的固体与粘结剂田菁粉混合, 制得上述脱硫剂废剂的再生物, 其中粘结剂田菁粉的用量为所述固体质量的 5%。

加入二硫化碳: 向上述催化剂中加入二硫化碳至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2;

含水浆液的配制:

- (1) 收集花生油渣, 其含水率为 5-15wt%, 然后采用超微粉碎机粉碎至粒径为 $0.2\mu\text{m}$ - 5cm ;
- (2) 将步骤 (1) 粉碎后的花生油渣采用压条机进行压缩成型, 压缩压力为 2.5MPa, 压缩温度为 50°C , 压缩至真密度为 $1.2\text{kg}/\text{m}^3$;
- (3) 将步骤 (2) 压缩成型后的花生油渣采用气流粉碎机再次粉碎处理, 粉碎至粒径为 0.1-500 μm , 得花生油渣粉末;
- (4) 收集焦煤, 并粉碎至粒径为 0.1-500 μm , 得到煤粉;
- (5) 先将 30kg 花生油渣粉末和 70kg 的煤粉混合, 然后再与 100kg 的葱油在 30KPa 的负压下混合;
- (6) 将步骤 (5) 所得混合物与 8kg 的水混合, 采用胶体磨进行研磨制浆, 研磨制浆的时间为 16 分钟, 然后与 16kg 上述催化剂混合均匀, 得到含水浆液, 所投加的催化剂的平均粒径为 5mm。

转化反应:

将 CO 与 H_2 的混合气 (CO 占比 60% 和 H_2 占比为 40%) 加压 20.4MPa、加温至 500°C 后, 由浆态床反应器侧壁上的 3 个注入口注入浆态床反应器内, 并与进入其中的所述浆液发生裂解、羰基化、变换和加氢反应, 控制反应压力为 20MPa、反应温度为 430°C , 反应时间为 110min, 所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 650:1, 制得油品。

实施例 85

本实施例提供了一种生物质液化工艺, 包括如下步骤:

催化剂：

催化剂为含有 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 的脱硫剂的废剂的再生物，其中，所述含有 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 的脱硫剂中，磁性氧化铁红 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 为 55g，氧化铜 12g，载体三氧化二铁 21g；

上述催化剂对含硫化氢的煤热解气的脱硫过程如下：

(1) 经压缩后的煤热解气降温至 $30\sim 35^{\circ}\text{C}$ ，与空气泵来的空气混合进入填充上述主要以氧化铁为活性成分的脱硫剂的脱硫塔中，采用下进上出的流程，以避免有液态水进入脱硫剂床层脱除硫化氢；

(2) 上述脱硫剂经多次使用后成为废剂，从脱硫剂床层取出，即为本申请中的含有 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 的脱硫剂的废剂；

上述含有 $\text{Fe}_{21.333}\text{O}_{32}$ 的脱硫剂的废剂的再生方法，包括如下步骤：

1) 将上述废剂分散于水中，形成浆液；

2) 将上述浆液在常压下加热至 60°C ，然后采用蠕动泵向浆液中加入双氧水，流量控制为 500mL/min，磁力搅拌以促进反应进行，反应时间为 10min；

3) 反应完成后，过滤反应液，将得到的沉淀用水洗涤 2 次，自然凉干，得到上述废剂的再生物；

含水浆液的配制：

(1) 收集红藻，其含水率为 70-90wt%，风干至其含水率低于 20wt%，粉碎至粒径为 $0.2\mu\text{m}-5\text{cm}$ ；

(2) 将步骤 (1) 粉碎后的红藻采用压片机进行压缩成型，压缩压力为 3MPa，压缩温度为 40°C ，压缩至真密度为 $0.95\text{kg}/\text{m}^3$ ；

(3) 将步骤 (2) 压缩成型后的 90kg 红藻与 3kg 催化剂混合，采用气流粉碎机再次粉碎处理，粉碎至粒径为 $0.1-500\mu\text{m}$ ，得红藻混合粉末；

(4) 收集长焰煤，并粉碎至粒径为 $0.1-500\mu\text{m}$ ，得到煤粉；

(5) 先将红藻混合粉末和 10kg 的煤粉混合，然后再与 40kg 的废机油在 50KPa 的负压下混合；

(6) 将步骤 (5) 所得混合物与 5kg 的水混合，然后与 60kg 废机油混合，采用胶体磨进行研磨制浆，研磨制浆的时间为 12 分钟，得到含水浆液，所投加的催化剂的平均粒径为 $300\mu\text{m}$ 。

转化反应：

将纯 CO 气体中部分加压至 18MPa、加温至 250°C 后，通入所述含水浆液中，其余部分加压至 18MPa、加温至 500°C 后，由浆态床反应器底部和侧壁上的 4 个注入口注入浆态床反应器内，并与进入其中的所述含水浆液裂解、羰基化、变换和加氢反应，控制反应压力为 17MPa、反应温度为 400°C ，反应时间为 40min，所述纯 CO 气体与所述含水浆液的体积比为 950: 1，制得油品。

对比例 10

本对比例提供了一种生物质和煤的转化工艺，其转化工艺与实施例 79 相同，不同之处在于：本对比例中玉米秸秆和煤进行烘干处理，其含水率为 80ppm；反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:0.1。

试验例 8

对采用本发明的实施例 78-85 的方法与对比例 10 制备的产物的分布进行对比，产物的测试方法如下：

固体有机质转化率%=(原料中固体有机质的总质量-反应产物中残存的固体有机质质量)/原料中固体有机质的总质量，所述固体有机质转化率中的“固体有机质”均指无水、无灰基（以下同）；

固体有机质转化油产率%=固体有机质转化为产物中常温常压下是液相油品的质量/原料中固体有机质总进料质量；

反应生成水率%=(反应产物的水质量-反应起始加入或原料带入的水的总质量)/原料总进料质量。当此值<0 时，记为“无”；

相应的测试结果如表 11 所示：

表 11 固体有机质转化效果对比

转化结果	固体有机质转化率%	固体有机质转化油产率%	固体有机质转化油相碳含量 wt%	固体有机质转化油相氢含量 wt%	固体有机质转化油相氧含量 wt%	固体有机质转化油发热量（标准燃料油热值的倍数）	反应生成水率 wt %
实施例 78	98.3	52.2	85.2	11.7	1.3	0.96	无
实施例 79	98.6	56.4	86.4	12	0.5	0.97	无
实施例 80	98.7	51.2	86.5	12.9	0.3	0.98	无
实施例 81	97.2	50.1	87.0	10.5	1.2	0.97	1.3
实施例 82	99.0	53.1	86.9.3	12.1	0.6	0.98	无
实施例 83	97.7	55.3	84.7	13.6	0.8	0.97	无
实施例 84	96.9	58.2	86.2	12.7	0.6	0.98	无
实施例 85	99.3	51.4	85.1	12.8	1.0	0.97	无
对比例 10	89.8	37.3	80.2	8.3	10.1	0.86	2.4

此外，本发明中，自浆液配制系统来的原料浆液进入原料油缓冲罐（40℃~180℃），为了防止原料浆液中的固体颗粒沉积，原料油缓冲罐内设置搅拌器。自原料油缓冲罐底部出来的浆液经低压泵 2-1 升压到 0.3-0.5MPa 后，一部分进入高压升压泵 3-1 入口继续升压到 5-22MPa，另一部分返回到原料缓冲罐内。设置低压泵一方面为了满足高压泵入口压力要求，另一方面可以防止原料罐内固体颗粒沉积；

升压后的浆液与一部分含 CO 气体混合后介质进入第二换热系统 4-1，再经过第一加热炉 5-1 升温到 150-450℃后，进入悬浮床反应器 8-1；

含 CO 的新鲜气经新鲜气压缩系统 16-1 升压后和系统内的循环气混合，混合后混合气经第一换热系统 6-1 换热，一路送到原料加热炉前与原料浆液混合，另一路进入第二加热炉 7-1 加热，升温到 300~600℃后进入悬浮床反应器 8-1，在反应器内进行反应。反应器上设有冷循环气管线，向反应器中连续注入温度为 30-130℃的循环冷气，确保反应器内的温度为 300-470℃。反应器为冷壁反应器。反应器进出的方式为底进上出。反应器顶部出来的反应产物进入热高压分离器 9-1 进行气、液固分离，自热高压分离器底出来的热高分液经减压系统 11-1 减压后进入悬浮床热低压分离器 12-1，将溶解于热高分液中的氢气以及其他轻组分分离除去，除去氢气以及其他轻组分后的热低分液送至第二分离系统 14-1，第二分离系统主要将热低分液中生物重油和固体残渣分开。第二分离系统的主要产品为气体、生物重油和固体残渣。第二分离系统内设有可将固体残渣分离出来的设备，使得大量催化剂以固体残渣的形式排出。第二分离系统分离出的含催化剂的重油一部分作为产品排出，另一部分要与原料油混合后一起进入原料缓冲罐内进行回炼；

热高压分离器顶部气体热高分气进入换热、冷却系统 10-1 后进入第一分离系统 13-1。第一分离系统中冷高压分离器顶部气体冷高分气送至循环气压缩机系统 15-1 进行升压，升压后的循环气供反应系统循环使用。第一分离系统的目的主要是将循环气、生物轻油分开。第一分离系统的主要产品为气体、生物轻油。

另外，如图 3 所示，在催化剂与第一溶剂油进行混合，并进行湿磨之前，还包括对催化剂进行粗磨的步骤。

实施例 86

本实施例提供了一种固体生物质转化工艺，如图 2 和图 3 所示，包括如下步骤：

生物质的预处理：

水稻秸秆和芦苇秸秆作为固体生物质，将该水稻秸秆和芦苇秸秆送入超细微粉碎机进行初粉碎，初粉碎后的平均粒径为 100μm，而后将初粉碎后的水稻秸秆和芦苇秸秆送入压块机中进行压缩，挤

压成型至其直径 8mm、长度 25mm、视密度不小于 0.4 g/cm^3 ，含水率不大于 15%，之后通过辊式粉碎机进行二次粉碎，经二次粉碎后，得到平均粒度为 3 mm 的生物质粉末，储存于生物质粉末储罐备用；

催化剂及其预处理：

1、催化剂：催化剂为以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂，其中，所述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂中，可溶性铁盐 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为 6g，铁盐络合剂三乙醇胺 9g，无定形羟基氧化铁 15g；

上述以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂用于脱除废气中 H_2S 的过程如下：将 H_2S 含量为 5500 mg/cm^3 的废气以 3000 h^{-1} 的空速通入脱硫段，于 30°C 下进行脱硫反应，在所述脱硫段出口气中 H_2S 的含量 $\leq 0.01 \text{ ppm}$ 时，收集所述脱硫段内的废弃物，即为本实施例中的以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂；

加入硫磺：检测本实施例中以 FeOOH 为活性组分的脱硫剂的废剂中铁元素与硫元素的摩尔比，若铁元素与硫元素的摩尔比未达到 1:5，则向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:5，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:5；

若铁元素与硫元素的摩尔比大于 1:5，则可通过溶剂萃取或者加热熔硫等方式，脱除多余的硫；

2、催化剂预处理：将上述催化剂与渣油进行混合，并通过胶体磨进行湿磨，得到含催化剂的预混浆液，所述含催化剂的预混浆液中催化剂的含量为 20wt%；

含有催化剂和生物质的浆液的配制：

将所述生物质粉末、渣油和含催化剂的预混浆液依次经过预混合器和搅拌罐进行混合，采用抽真空系统维持预混合器和搅拌罐中的真空度为 40kpa，温度为 150°C ，制得含有催化剂和生物质的浆液，经检测，该浆液中水稻秸秆和芦苇秸秆的总含量为 60wt%，水含量为 12wt%，催化剂的含量为 5wt%，催化剂的平均粒径为 $5 \mu\text{m}$ ；

转化反应：

自浆液配制系统来的含有催化剂和生物质的浆液进入缓冲罐 1-1 (50°C)，为了防止含有催化剂和生物质的浆液中的固体颗粒沉积，缓冲罐 1-1 内设置搅拌器，自缓冲罐 1-1 底部出来的浆液经低压泵 2-1 升压到 0.4MPa 后，一部分进入高压升压泵 3-1 入口继续升压到 21MPa，另一部分返回到缓冲罐 1-1 内；

升压后的浆液与一部分含 CO 气体混合后进入第二换热系统 4-1，再经过第一加热炉 5-1 升温到 380°C 后，进入悬浮床反应器 8-1；控制悬浮床反应器 8-1 中转化反应的反应压力为 20.5MPa、反应温度为 450°C ，反应时间为 60min，所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 3000: 1；

含 CO 的气体经新鲜气压缩系统 16-1 升压后和系统内的循环气混合，混合后混合气经第一换热

系统 6-1 换热，一路送到第一加热炉 5-1 前与原料浆液混合，另一路进入第二加热炉 7-1 加热，升温到 420℃后进入悬浮床反应器 8-1，在反应器内进行反应，反应器上设有冷循环气管线，向反应器中连续注入温度为 50℃的循环冷气，确保反应器内的温度为 450℃，反应器为冷壁反应器，反应器进出料的方式为底进上出。反应器顶部出来的反应产物进入热高压分离器 9-1 进行气、液固分离，热高压分离器 9-1 的控制参数为：压力为 15MPa、温度为 400℃，自热高压分离器 9-1 底出来的热高分液经减压系统 11-1 减压后进入热低压分离器 12-1，热低压分离器 12-1 的控制参数为：压力为 1.8MPa、温度为 300℃，将溶解于热高分液中的氢气以及其他轻组分分离除去，除去氢气以及其他轻组分后的热低分液送至第二分离系统 14-1，第二分离系统 14-1 的主要产品为气体、生物重油和固体残渣。第二分离系统 14-1 内设有可将固体残渣分离出来的设备，使得大量催化剂以固体残渣的形式排出。第二分离系统 14-1 分离出的含催化剂的重油一部分作为产品排出，另一部分要与原料油混合后一起进入缓冲罐 1-1 内进行回炼；

热高压分离器 9-1 顶部气体热高分气进入冷却系统 10-1，冷却系统 10-1 的物料出口控制参数为：压力为 11MPa、温度为 100℃；再进入第一分离系统 13-1，第一分离系统 13-1 中冷高压分离器顶部气体冷高分气送至循环气压缩机系统 15-1 进行升压，升压后的循环气供反应系统循环使用，第一分离系统 13-1 的主要产品为气体、生物质轻油。

其中，所述减压系统包括设置在管道上的一个高压三通角阀（V1）、两个高压切断角阀（第一高压切断阀 V2、第二高压切断阀 V3）、两个高压调节降压角阀（第一高压调节降压角阀 V4、第二高压调节降压角阀 V5）、两个高压切断直通阀（第一高压切断直通阀 V6、第二高压切断直通阀 V7）及上述四种阀门之间的连接管线，所述高压三通角阀入口管线与热高压分离器底部管线连接，所述高压三通角阀出口分为两路管线，每路管线分别与一个高压切断角阀的入口管线连接，所述高压切断角阀的出口管线与高压调节降压角阀的入口管线连接，所述高压调节降压角阀的出口管线与高压切断直通阀的入口管线连接，所述高压切断直通阀的出口管线分别于热低压分离器连接。

实施例 87

本实施例提供了一种固体生物质转化工艺，包括如下步骤：

生物质的预处理：

麦子秸秆和玉米秸秆作为固体生物质，将该麦子秸秆和玉米秸秆送入超细微粉碎机进行初粉碎，初粉碎后的平均粒径为 5cm，而后将初粉碎后的麦子秸秆和玉米秸秆送入压块机中进行压缩，挤压成型至其直径 2mm、长度 50mm、视密度不小于 0.4 g/cm³，含水率不大于 15%，之后通过辊式粉碎机进行二次粉碎，经二次粉碎后，得到平均粒度为 5 mm 的生物质粉末，储存于生物质粉末储罐备用；

催化剂及其预处理：

1、催化剂：催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂，其中，所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中，碳酸氢钙为 10g，碱式碳酸铜 12g， $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 18g， MnO_2 为 8g，NiO 为 5g；

上述以氧化铁为活性组分的脱硫剂的脱硫过程，概述如下：

1) 收集中低温煤焦油经固定床加氢催化后产生的尾气；

2) 将本实施例的脱硫剂制成直径为 1mm、长度为 15mm 柱状催化剂颗粒，并填充于脱硫塔内，形成脱硫层；

3) 将上述尾气以 2000h^{-1} 的空速通过脱硫层，并与脱硫层内的脱硫剂于 50°C 下发生脱硫反应，脱除尾气中硫化氢，待反应结束，取出反应后的脱硫剂的废剂，冷却至室温，即为本申请中的以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂；

加入硫磺：检测本实施例中以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂中铁元素与硫元素的摩尔比，若铁元素与硫元素的摩尔比未达到 1:1，则向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1；

若铁元素与硫元素的摩尔比大于 1:1，可通过溶剂萃取或者加热熔硫等常规方式，脱除多余的硫；

2、催化剂预处理：将上述催化剂与矿物油进行混合，并通过胶体磨进行湿磨，得到含催化剂的预混浆液，所述含催化剂的预混浆液中催化剂的含量为 15wt%；

含有催化剂和生物质的浆液的配制：

将所述生物质粉末、煤焦油和含催化剂的预混浆液依次经过预混合器和搅拌罐进行混合，采用抽真空系统维持预混合器和搅拌罐中的真空度为 1kpa，温度为 200°C ，制得含有催化剂和生物质的浆液，经检测，该浆液中秸秆的总含量为 35wt%，水含量为 5wt%，催化剂的含量为 10wt%，催化剂的平均粒径为 $100\mu\text{m}$ ；

转化反应：

自浆液配制系统来的含有催化剂和生物质的浆液进入缓冲罐 1-1 (150°C)，为了防止含有催化剂和生物质的浆液中的固体颗粒沉积，缓冲罐 1-1 内设置搅拌器。自缓冲罐 1-1 底部出来的浆液经低压泵 2-1 升压到 0.3MPa 后，一部分进入高压升压泵 3-1 入口继续升压到 18.3MPa，另一部分返回到缓冲罐 1-1 内；

升压后的浆液与一部分含 CO 气体混合后介质进入第二换热系统 4-1，再经过第一加热炉 5-1 升温到 380°C 后，进入悬浮床反应器 8-1；控制悬浮床反应器 8-1 中转化反应的反应压力为 18MPa、反应温度为 420°C ，反应时间为 30min，所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 6000: 1；

含 CO 的气体经新鲜气压缩系统 16-1 升压后和系统内的循环气混合，混合后混合气经第一换热

系统 6-1 换热,一路送到第一加热炉前与原料浆液混合,另一路进入第二加热炉 7 加热,升温到 420℃后进入悬浮床反应器 8-1,在反应器内进行反应。反应器上设有冷循环气管线,向反应器中连续注入温度为 100℃的循环冷气,确保反应器内的温度为 420℃。反应器为冷壁反应器。反应器进出料的方式为底进上出。反应器顶部出来的反应产物进入热高压分离器 9-1 进行气、液固分离,热高压分离器 9-1 的控制参数为:压力为 10MPa、温度为 300℃,自热高压分离器 9-1 底出来的热高分液经减压系统 11-1 减压后进入热低压分离器 12-1,热低压分离器 12-1 的控制参数为:压力为 2.5MPa、温度为 280℃,将溶解于热高分液中的氢气以及其他轻组分分离除去,除去氢气以及其他轻组分后的热低分液送至第二分离系统 14-1,第二分离系统的主要产品为气体、生物重油和固体残渣。第二分离系统内设有可将固体残渣分离出来的设备,使得大量催化剂以固体残渣的形式排出。第二分离系统分离出的含催化剂的重油一部分作为产品排出,另一部分要与原料油混合后一起进入缓冲罐内进行回炼;

热高压分离器顶部气体热高分气进入冷却系统 10-1,冷却系统 10-1 的物料出口控制参数为:压力为 6MPa、温度为 80℃;再进入第一分离系统 13-1。第一分离系统中冷高压分离器顶部气体冷高分气送至循环气压缩机系统 15-1 进行升压,升压后的循环气供反应系统循环使用,第一分离系统的主要产品为气体、生物质轻油。

其中,所述减压系统包括设置在管道上的一个高压三通角阀(V1)、两个高压切断角阀(第一高压切断阀 V2、第二高压切断阀 V3)、两个高压调节降压角阀(第一高压调节降压角阀 V4、第二高压调节降压角阀 V5)、两个高压切断直通阀(第一高压切断直通阀 V6、第二高压切断直通阀 V7)及上述四种阀门之间的连接管线,所述高压三通角阀入口管线与热高压分离器底部管线连接,所述高压三通角阀出口分为两路管线,每路管线分别与一个高压切断角阀的入口管线连接,所述高压切断角阀的出口管线与高压调节降压角阀的入口管线连接,所述高压调节降压角阀的出口管线与高压切断直通阀的入口管线连接,所述高压切断直通阀的出口管线分别于热低压分离器连接。

实施例 88

本实施例提供了一种固体生物质转化工艺,包括如下步骤:

生物质的预处理:

棉花秸秆作为固体生物质,将该棉花秸秆送入气流粉碎机进行初粉碎,初粉碎后的平均粒径为 1cm,而后将初粉碎后的棉花秸秆送入压块机中进行压缩,挤压成型至其直径 10mm、长度 3mm、视密度不小于 0.4 g/cm³,含水率不大于 15%,之后通过辊式粉碎机进行二次粉碎,经二次粉碎后,得到平均粒度为 200μm 的生物质粉末,储存于生物质粉末储罐备用;

催化剂及其预处理:

1、催化剂：催化剂为无定形 FeOOH ；加入硫磺：向上述催化剂中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1：2，从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2；

2、催化剂预处理：将上述催化剂与渣油进行混合，并通过均质研磨机进行湿磨，得到含催化剂的预混浆液，所述含催化剂的预混浆液中催化剂的含量为 10wt%；

含有催化剂和生物质的浆液的配制：

将所述生物质粉末、棕榈油和含催化剂的预混浆液依次经过预混合器和搅拌罐进行混合，采用抽真空系统维持预混合器和搅拌罐中的真空度为 95kpa，温度为 80℃，制得含有催化剂和生物质的浆液，经检测，该浆液中秸秆的总含量为 40wt%，水含量为 10wt%，催化剂的含量为 3wt%，催化剂的平均粒径为 5 μm ；

转化反应：

自浆液配制系统来的含有催化剂和生物质的浆液进入缓冲罐 1-1（100℃），为了防止含有催化剂和生物质的浆液中的固体颗粒沉积，缓冲罐 1-1 内设置搅拌器。自缓冲罐 1 底部出来的浆液经低压泵 2-1 升压到 0.5MPa 后，一部分进入高压升压泵 3-1 入口继续升压到 12.5MPa，另一部分返回到缓冲罐 1-1 内；

升压后的浆液与一部分含 CO 气体混合后介质进入第二换热系统 4-1，再经过第一加热炉 5-1 升温到 300℃后，进入悬浮床反应器 8-1；控制悬浮床反应器 8-1 中转化反应的反应压力为 12MPa、反应温度为 380℃，反应时间为 120min，所述 CO 与 H_2 的混合气与所述浆液的体积比为 10000：1；

含 CO 的气体经新鲜气压缩系统 16-1 升压后和系统内的循环气混合，混合后混合气经第一换热系统 6-1 换热，一路送到第一加热炉前与原料浆液混合，另一路进入第二加热炉 7-1 加热，升温到 390℃后进入悬浮床反应器 8-1，在反应器内进行反应。反应器上设有冷循环气管线，向反应器中连续注入温度为 120℃的循环冷气，确保反应器内的温度为 380℃。反应器为冷壁反应器。反应器进料的方式为底进上出。反应器顶部出来的反应产物进入热高压分离器 9-1 进行气、液固分离，热高压分离器 9-1 的控制参数为：压力为 5MPa、温度为 330℃，自热高压分离器 9-1 底出来的热高分液经减压系统 11-1 减压后进入悬浮床热低压分离器 12-1，热低压分离器 12-1 的控制参数为：压力为 0.3MPa、温度为 300℃，将溶解于热高分液中的氢气以及其他轻组分分离除去，除去氢气以及其他轻组分后的热低分液送至第二分离系统 14-1，第二分离系统的主要产品为气体、生物重油和固体残渣。第二分离系统内设有可将固体残渣分离出来的设备，使得大量催化剂以固体残渣的形式排出。第二分离系统分离出的含催化剂的重油一部分作为产品排出，另一部分要与原料油混合后一起进入缓冲罐内进行回炼；

热高压分离器顶部气体热高分气进入冷却系统 10-1，冷却系统 10-1 的物料出口控制参数为：压

力为 5MPa、温度为 210℃；再进入第一分离系统 13-1。第一分离系统中冷高压分离器顶部气体冷高分气送至循环气压缩机系统 15-1 进行升压，升压后的循环气供反应系统循环使用，第一分离系统的主要产品为气体、生物质轻油。

其中，所述减压系统包括设置在管道上的一个高压三通角阀（V1）、两个高压切断角阀（第一高压切断阀 V2、第二高压切断阀 V3）、两个高压调节降压角阀（第一高压调节降压角阀 V4、第二高压调节降压角阀 V5）、两个高压切断直通阀（第一高压切断直通阀 V6、第二高压切断直通阀 V7）及上述四种阀门之间的连接管线，所述高压三通角阀入口管线与热高压分离器底部管线连接，所述高压三通角阀出口分为两路管线，每路管线分别与一个高压切断角阀的入口管线连接，所述高压切断角阀的出口管线与高压调节降压角阀的入口管线连接，所述高压调节降压角阀的出口管线与高压切断直通阀的入口管线连接，所述高压切断直通阀的出口管线分别于热低压分离器连接。

实施例 89

本实施例提供了一种固体生物质转化工艺，如图 1 和图 2 所示，包括如下步骤：

生物质的预处理：

木屑和大豆秸秆作为固体生物质，将该木屑和大豆秸秆送入辊式粉碎机进行初粉碎，初粉碎后的平均粒径为 50 μ m，而后将初粉碎后的木屑和大豆秸秆送入压块机中进行压缩，挤压成型至其直径 4mm、长度 38mm、视密度不小于 0.4 g/cm³，含水率不大于 15%，之后通过锤片式磨粉碎机进行二次粉碎，经二次粉碎后，得到平均粒度为 100 μ m 的生物质粉末，储存于生物质粉末储罐备用；

催化剂及其预处理：

1、催化剂：催化剂为以氧化铁为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物，其中，所述以氧化铁为活性组分的脱硫剂中，立方晶系的四氧化三铁 50g、二水硫酸钙 12g、碱式碳酸锌 20g 和羧甲基纤维素钠为 6g；

上述催化剂对含有硫化氢的石油进行脱硫过程，操作步骤如下：

- （1）将本实施例的脱硫剂制成直径为 1.5mm 的催化剂颗粒，并填充于脱硫塔内，形成脱硫层；
- （2）从脱硫塔的顶部通过喷嘴向脱硫层中喷射含有硫化氢的石油，进行淋洗脱硫，收集脱硫后的脱硫剂废剂即为本申请中的含有氧化铁的脱硫剂的废剂；

上述含有氧化铁的脱硫剂的废剂的再生方法，包括如下步骤：

- 1) 将上述废剂与水在浆液箱中搅拌配制成浆液，所述浆液的固含量为 12wt%；
- 2) 向上述浆液中通入次氯酸钠，并于 60℃、1MPa 下进行氧化反应，以氧化再生；
- 3) 再向氧化后的所述浆液中添加 Na₂S，并于 10℃、5MPa 下进行硫化反应；
- 4) 向硫化后的所述浆液中通入双氧水，并于 30℃、1.1MPa 下进行氧化反应，以氧化再生；

5) 重复步骤 3) 和 4) 一次, 使所述氧化反应后的浆液中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:1.8;

6) 对所述氧化反应后的浆液进行固液分离, 得到上述废剂的再生物;

加入硫磺: 向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:2;

2、催化剂预处理: 将上述催化剂与渣油进行混合, 并通过胶体磨进行湿磨, 得到含催化剂的预混浆液, 所述含催化剂的预混浆液中催化剂的含量为 26wt%;

含有催化剂和生物质的浆液的配制:

将所述生物质粉末、菜籽油和含催化剂的预混浆液依次经过预混合器和搅拌罐进行混合, 采用抽真空系统维持预混合器和搅拌罐中的真空度为 28kpa, 温度为 146℃, 制得含有催化剂和生物质的浆液, 经检测, 该浆液中秸秆的总含量为 28wt%, 水含量为 8wt%, 催化剂的含量为 2wt%, 催化剂的平均粒径为 400 μ m;

转化反应:

自浆液配制系统来的含有催化剂和生物质的浆液进入缓冲罐 1-1 (170℃), 为了防止含有催化剂和生物质的浆液中的固体颗粒沉积, 缓冲罐 1-1 内设置搅拌器。自缓冲罐 1 底部出来的浆液经低压泵 2-1 升压到 0.4MPa 后, 一部分进入高压升压泵 3-1 入口继续升压到 22MPa, 另一部分返回到缓冲罐 1-1 内;

升压后的浆液与一部分含 CO 气体混合后介质进入第二换热系统 4-1, 再经过第一加热炉 5-1 升温到 310℃后, 进入悬浮床反应器 8-1; 控制悬浮床反应器 8-1 中转化反应的反应压力为 21.5MPa、反应温度为 350℃, 反应时间为 180min, 所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 1000: 1;

含 CO 的气体经新鲜气压缩系统 16-1 升压后和系统内的循环气混合, 混合后混合气经第一换热系统 6-1 换热, 一路送到第一加热炉前与原料浆液混合, 另一路进入第二加热炉 7-1 加热, 升温到 370℃后进入悬浮床反应器 8-1, 在反应器内进行反应。反应器上设有冷循环气管线, 向反应器中连续注入温度为 80℃的循环冷气, 确保反应器内的温度为 350℃。反应器为冷壁反应器。反应器进料的方式为底进上出。反应器顶部出来的反应产物进入热高压分离器 9-1 进行气、液固分离, 热高压分离器 9-1 的控制参数为: 压力为 20MPa、温度为 320℃, 自热高压分离器 9-1 底出来的热高分液经减压系统 11-1 减压后进入悬浮床热低压分离器 12-1, 热低压分离器 12-1 的控制参数为: 压力为 2.5MPa、温度为 290℃, 将溶解于热高分液中的氢气以及其他轻组分分离除去, 除去氢气以及其他轻组分后的热低分液送至第二分离系统 14-1, 第二分离系统的主要产品为气体、生物重油和固体残渣。第二分离系统内设有可将固体残渣分离出来的设备, 使得大量催化剂以固体残渣的形式排出。第二分离系统分离出的含催化剂的重油一部分作为产品排出, 另一部分要与原料油混合后一起进入

缓冲罐内进行回炼；

热高压分离器顶部气体热高分气进入冷却系统 10-1，冷却系统 10-1 的物料出口控制参数为：压力为 18MPa、温度为 200℃；再进入第一分离系统 13-1。第一分离系统中冷高压分离器顶部气体冷高分气送至循环气压缩机系统 15-1 进行升压，升压后的循环气供反应系统循环使用，第一分离系统的主要产品为气体、生物质轻油。

其中，所述减压系统包括设置在管道上的一个高压三通角阀（V1）、两个高压切断角阀（第一高压切断阀 V2、第二高压切断阀 V3）、两个高压调节降压角阀（第一高压调节降压角阀 V4、第二高压调节降压角阀 V5）、两个高压切断直通阀（第一高压切断直通阀 V6、第二高压切断直通阀 V7）及上述四种阀门之间的连接管线，所述高压三通角阀入口管线与热高压分离器底部管线连接，所述高压三通角阀出口分为两路管线，每路管线分别与一个高压切断角阀的入口管线连接，所述高压切断角阀的出口管线与高压调节降压角阀的入口管线连接，所述高压调节降压角阀的出口管线与高压切断直通阀的入口管线连接，所述高压切断直通阀的出口管线分别于热低压分离器连接。

实施例 90

本实施例提供了一种固体生物质转化工艺，包括如下步骤：

生物质的预处理：

豌豆秸秆、高粱秸秆和水稻秸秆作为固体生物质，将该豌豆秸秆、高粱秸秆和水稻秸秆送入棒磨粉碎机进行初粉碎，初粉碎后的平均粒径为 18 μ m，而后将初粉碎后的豌豆秸秆、高粱秸秆和水稻秸秆送入压块机中进行压缩，挤压成型至其直径 6mm、长度 50mm、视密度不小于 0.4 g/cm³，含水率不大于 15%，之后通过辊式粉碎机进行二次粉碎，经二次粉碎后，得到平均粒度为 1mm 的生物质粉末，储存于生物质粉末储罐备用；

催化剂及其预处理：

1、催化剂：催化剂为以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂的废剂的再生物，其中，所述以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂中，Fe_{21.333}O₃₂ 为 55g、锐钛矿型 TiO₂ 22g，膨润土 15g；

上述以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂的脱硫过程，操作步骤如下：

将上述催化剂装填于固定床反应器中，使含有 H₂S 的气田水与其进行充分接触反应，接触条件为：温度为 35℃、压力 0.2MPa 和体积空速 10000h⁻¹，气田水脱硫后的催化剂废剂即为本申请的以 Fe_{21.333}O₃₂ 为活性组分的脱硫剂的废剂；

上述废剂的再生方法，包括如下步骤：

- 1) 将上述废剂分散于水中，形成浆液；
- 2) 将上述浆液在常压下加热至 45℃，然后采用蠕动泵向浆液中加入双氧水，并通入空气，双

氧水流量控制为 500mL/min, 空气流量控制为 100mL/min, 磁力搅拌以促进反应进行, 反应时间为 5min;

3) 反应完成后, 过滤反应液, 将得到的沉淀用水洗涤 3 次, 自然凉干, 得到上述废剂的再生物;

加入硫磺: 向上述再生物中掺入固体硫磺粉末至其中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4, 从而保证反应体系中铁元素与硫元素的摩尔比为 1:4;

2、催化剂预处理: 将上述催化剂与渣油进行混合, 并通过均质研磨机进行湿磨, 得到含催化剂的预混浆液, 所述含催化剂的预混浆液中催化剂的含量为 14wt%;

含有催化剂和生物质的浆液的配制:

将所述生物质粉末、猪油和含催化剂的预混浆液依次经过预混合器和搅拌罐进行混合, 采用抽真空系统维持预混合器和搅拌罐中的真空度为 20kpa, 温度为 130℃, 制得含有催化剂和生物质的浆液, 经检测, 该浆液中秸秆的总含量为 33wt%, 水含量为 12wt%, 催化剂的含量为 2wt%, 催化剂的平均粒径为 36μm;

转化反应:

自浆液配制系统来的含有催化剂和生物质的浆液进入缓冲罐 1-1 (120℃), 为了防止含有催化剂和生物质的浆液中的固体颗粒沉积, 缓冲罐 1-1 内设置搅拌器。自缓冲罐 1 底部出来的浆液经低压泵 2-1 升压到 0.5MPa 后, 一部分进入高压升压泵 3-1 入口继续升压到 19MPa, 另一部分返回到缓冲罐 1-1 内;

升压后的浆液与一部分含 CO 气体混合后介质进入第二换热系统 4-1, 再经过第一加热炉 5-1 升温到 350℃后, 进入悬浮床反应器 8-1; 控制悬浮床反应器 8-1 中转化反应的反应压力为 18.7MPa、反应温度为 400℃, 反应时间为 90min, 所述 CO 与 H₂ 的混合气与所述浆液的体积比为 600: 1;

含 CO 的气体经新鲜气压缩系统 16-1 升压后和系统内的循环气混合, 混合后混合气经第一换热系统 6-1 换热, 一路送到第一加热炉前与原料浆液混合, 另一路进入第二加热炉 7 加热, 升温到 420℃后进入悬浮床反应器 8-1, 在反应器内进行反应。反应器上设有冷循环气管线, 向反应器中连续注入温度为 60℃的循环冷气, 确保反应器内的温度为 400℃。反应器为冷壁反应器。反应器进出料的方式为底进上出。反应器顶部出来的反应产物进入热高压分离器 9-1 进行气、液固分离, 热高压分离器 9-1 的控制参数为: 压力为 16MPa、温度为 390℃, 自热高压分离器 9-1 底出来的热高分液经减压系统 11-1 减压后进入悬浮床热低压分离器 12-1, 热低压分离器 12-1 的控制参数为: 压力为 2MPa、温度为 320℃, 将溶解于热高分液中的氢气以及其他轻组分分离除去, 除去氢气以及其他轻组分后的热低分液送至第二分离系统 14-1, 第二分离系统的主要产品为气体、生物重油和固体残渣。第二分离系统内设有可将固体残渣分离出来的设备, 使得大量催化剂以固体残渣的形式排出。第二分离

系统分离出的含催化剂的重油一部分作为产品排出，另一部分要与原料油混合后一起进入缓冲罐内进行回炼；

热高压分离器顶部气体热高分气进入冷却系统 10-1，冷却系统 10-1 的物料出口控制参数为：压力为 12MPa、温度为 200℃；再进入第一分离系统 13-1。第一分离系统中冷高压分离器顶部气体冷高分气送至循环气压缩机系统 15-1 进行升压，升压后的循环气供反应系统循环使用，第一分离系统的主要产品为气体、生物质轻油。

其中，所述减压系统包括设置在管道上的一个高压三通角阀（V1）、两个高压切断角阀（第一高压切断阀 V2、第二高压切断阀 V3）、两个高压调节降压角阀（第一高压调节降压角阀 V4、第二高压调节降压角阀 V5）、两个高压切断直通阀（第一高压切断直通阀 V6、第二高压切断直通阀 V7）及上述四种阀门之间的连接管线，所述高压三通角阀入口管线与热高压分离器底部管线连接，所述高压三通角阀出口分为两路管线，每路管线分别与一个高压切断角阀的入口管线连接，所述高压切断角阀的出口管线与高压调节降压角阀的入口管线连接，所述高压调节降压角阀的出口管线与高压切断直通阀的入口管线连接，所述高压切断直通阀的出口管线分别于热低压分离器连接。

试验例 9

对采用本发明的实施例 86-90 中的转化工艺制备的产物的分布，产物的测试方法如下：

固体生物质转化率%=(原料中固体生物质的总质量-反应产物中残存的固体生物质质量)/原料中固体生物质的总质量，所述固体生物质转化率中的“固体生物质”均指无水、无灰基（以下同）；

固体生物质转化油产率%=固体生物质转化为产物中常温常压下是液相油品的质量/原料中固体生物质总进料质量；

反应生成水率%=(反应产物的水质量-反应起始加入或原料带入的水的总质量)/原料总进料质量。当此值<0 时，记为“无”；

固体生物质轻油收率=固体生物质转化油中馏程不大于 360℃的轻质油占比；

相应的测试结果如表 12 所示：

表 12、固体生物质转化效果对比

转化结果	固体生物质转化率%	固体生物质转化油产率%	固体生物质转化油相碳含量 wt%	固体生物质转化油相氢含量 wt%	固体生物质转化油相氧含量 wt%	固体生物质转化油发热量（标准燃料油热值	反应生成水率 wt %	固体生物质轻质油收率 wt%
------	-----------	-------------	------------------	------------------	------------------	---------------------	-------------	----------------

						的倍数)		
实施例 86	99.2	50.1	82.1	12.0	4.6	0.93	3.0	56
实施例 87	98.0	51.3	82.8	12.0	3.1	0.924	无	64
实施例 88	99.5	52.4	83.0	12.5	2.7	0.93	1.0	59
实施例 89	98.8	51.7	83.4	11.2	4.3	0.93	无	51
实施例 90	99.2	51.5	82.7	12.3	3.0	0.918	0.8	63

显然，上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例，而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。