



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114057669 B

(45) 授权公告日 2023.12.08

(21) 申请号 202010743456.2

(22) 申请日 2020.07.29

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114057669 A

(43) 申请公布日 2022.02.18

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司  
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号  
专利权人 中国石油化工股份有限公司北京  
化工研究院

(72) 发明人 蒋赛 廉括 屈进 汤之强  
蒋文贞 崔宝林 王金秋 霍建强

(74) 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所  
11218  
专利代理师 孙向民 廉莉莉

(51) Int.Cl.

C07D 301/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102666515 A, 2012.09.12  
CN 1599732 A, 2005.03.23  
CN 106311233 A, 2017.01.11  
CN 106311232 A, 2017.01.11  
CN 110357837 A, 2019.10.22  
CN 103547365 A, 2014.01.29  
US 2011152548 A1, 2011.06.23  
US 2014024846 A1, 2014.01.23  
US 8742146 B2, 2014.06.03

审查员 岳蓓蓓

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种乙烯环氧化恒温开车方法

(57) 摘要

本发明属于环氧乙烷制备领域,涉及一种乙烯环氧化恒温开车方法。包括:在200℃-230℃的恒定反应温度下,在乙烯环氧化反应高选择性银催化剂的存在下,通入含有乙烯、氧气和调节剂的进料气体,启动乙烯环氧化反应,生成环氧乙烷;整个反应启动过程包括三个阶段,第一阶段为0-T<sub>1</sub>时间段,第二阶段为T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>时间段,第三阶段为T<sub>2</sub>至反应启动过程结束,其中,T<sub>1</sub>为第12-24小时,T<sub>2</sub>为第72-96小时;在整个反应启动过程中,所述调节剂的加入量范围在0.1ppm至10ppm之间。选择采用恒温开车的方式,对于反应启动过程中的温度操作要求大大降低,既可以充分利用反应所产生的反应热,又可以有效避免由于高选择性催化剂初期活性过高带来的飞温问题。

1. 一种乙烯环氧化恒温开车方法,包括:

在200°C-230°C的恒定反应温度下,在乙烯环氧化反应高选择性银催化剂的存在下,通入含有乙烯、氧气和调节剂的进料气体,启动乙烯环氧化反应,生成环氧乙烷;

整个反应启动过程包括三个阶段,第一阶段为0-T<sub>1</sub>时间段,第二阶段为T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>时间段,第三阶段为T<sub>2</sub>至反应启动过程结束,其中,T<sub>1</sub>为第12-24小时,T<sub>2</sub>为第72-96小时;在整个反应启动过程中,所述调节剂的加入量范围在0.1 ppm至10 ppm之间;

所述调节剂在第一阶段的加入量C<sub>T1</sub>高于第二阶段的加入量C<sub>T2</sub>;所述调节剂在第二阶段和第三阶段的加入量使得催化剂选择性S保持大于等于80%;

在第一阶段和第二阶段,所述乙烯在所述进料气体中的含量保持在1mol%-15mol%,以进料气体的总摩尔量为基准;在第三阶段,所述乙烯在所述进料气体中的含量逐步升高至设定值;

在第一阶段,所述氧气在所述进料气体中的含量由0逐步升高至C<sub>O1</sub>,在第二阶段进一步升高至C<sub>O2</sub>,在第三阶段更进一步升高至或维持在设定值,C<sub>O1</sub>为1mol%-1.5mol%,C<sub>O2</sub>为5mol%-7.5mol%,以进料气体的总摩尔量为基准;

在整个反应启动过程中,二氧化碳的浓度保持小于3mol%,且在第二阶段和第三阶段的波动幅度不超过1mol%,以进料气体的总摩尔量为基准。

2. 根据权利要求1所述的乙烯环氧化恒温开车方法,其中,C<sub>T2</sub>与C<sub>T1</sub>的差值 $\Delta C_T$ 为0.1-1ppm。

3. 根据权利要求1所述的乙烯环氧化恒温开车方法,其中,所述调节剂选自有机卤代烃类化合物。

4. 根据权利要求3所述的乙烯环氧化恒温开车方法,其中,所述调节剂选自氯甲烷、氯乙烷和氯乙烯中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的乙烯环氧化恒温开车方法,其中,所述设定值为28mol%-30mol%,以进料气体的总摩尔量为基准。

6. 根据权利要求1所述的乙烯环氧化恒温开车方法,其中,所述乙烯在第三阶段的含量提升速度为每4小时提高1-2mol%。

7. 根据权利要求1所述的乙烯环氧化恒温开车方法,其中,所述氧气的含量提升速度为每4小时提高0.2-0.8mol%。

8. 根据权利要求1所述的乙烯环氧化恒温开车方法,其中,在第二阶段和第三阶段,保持选择性为85%-90%。

9. 根据权利要求1所述的乙烯环氧化恒温开车方法,其中,整个反应启动过程的总时长为120-144小时。

10. 根据权利要求1-9中任意一项所述的乙烯环氧化恒温开车方法,其中,所述高选择性银催化剂包括 $\alpha$ -氧化铝载体以及负载其上的以下组分:银、碱金属助剂、碱土金属助剂、铈助剂以及任选的铈的协同助剂。

11. 根据权利要求10所述的乙烯环氧化恒温开车方法,其中,基于催化剂的总重量,所述银的含量为1-35wt%;所述碱金属的含量为5-2000ppm;所述碱土金属的含量为5-2200ppm;所述铈助剂的含量为5-1500ppm;所述铈的协同助剂元素的含量为0-1000ppm。

12. 根据权利要求11所述的乙烯环氧化恒温开车方法,其中,基于催化剂的总重量,所

述银的含量为15-30wt%；所述碱金属的含量为10-1500ppm；所述碱土金属的含量为10-1500ppm；所述铈助剂的含量为10-1000ppm；所述铈的协同助剂元素的含量为10-500ppm。

## 一种乙烯环氧化恒温开车方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于环氧乙烷制备领域,更具体地,涉及一种乙烯环氧化恒温开车方法。

### 背景技术

[0002] 环氧乙烷作为乙烯的衍生单体是一种重要的有机化工产品,在乙烯衍生物中所占全世界乙烯的消费分配仅次于聚乙烯和聚氯乙烯。工业上乙烯环氧化生产环氧乙烷的过程中,含有乙烯和氧气等组分的原料气在银催化剂的作用下在一定反应条件下生产环氧乙烷,同时产生二氧化碳、水等副产物。其中所使用的银催化剂的活性、选择性和稳定性是三个主要的性能指标,决定了反应的成本,对经济效益构成直接影响。

[0003] 乙烯氧化过程可分为选择氧化(部分氧化)和深度氧化(完全氧化)两种,乙烯分子中碳碳双键(C=C)具有突出的不饱和性,在一定的氧化条件下可实现碳碳双键的选择氧化生成环氧乙烷,而在通常条件下易发生深度氧化而生成二氧化碳和水,其中副反应是主要副反应,由于它的反应热是主反应的十几倍,因此应予以控制,一方面防止强放热引起反应的失控,危及装置的安全生产,同时降低产品的单耗。为此,制备合格的高性能催化剂和严格控制一定的工艺条件是防止副反应增加的关键。

[0004] 工业EO/EG生产装置主要采用的银催化剂共有三种不同类型:一是高活性银催化剂,这类催化剂活性高、稳定性好,选择性80-82%;二是高选择性银催化剂,这类催化剂最高选择性达88%以上;三是中等选择性银催化剂(活性和选择性均介于前二者之间)。采用选择性更高的银催化剂是大势所趋,选择性更高意味着碳原子的有效利用率越高,二氧化碳排放越少,装置生产成本越低,市场竞争力和社会效益越高。

[0005] 催化剂制备的不断创新优化是一个方面,另一方面,工艺条件的优化也是研究的重点方向。催化剂的反应开车启动,是整个反应工艺的第一步,也是最重要的一道工序。

[0006] 针对用于高选择性催化剂的开车启动,US 20090281339公开:在反应器内,高选择性环氧化催化剂与原料乙烯,氧气和有机氯(氯乙烯)接触一段时间,检测反应器出口气体,直到在反应器出口气体或循环气体中检测到至少 $1 \times 10^{-5}$ mol%氯乙烯增量,随后调节原料中氯化物的量,使其值足以基本最优选择性生产环氧乙烷。

[0007] 针对乙烯环氧化工艺的启动方法,CN 101711239 B提供了一种用于实现环氧化过程的受控启动温度的方法,该受控的启动温度高于通过利用外部热源所能够达到的最高反应器温度,温度范围约在240℃-290℃。该方法利用在反应器中的内部反应热使床层温度和反应器温度达到适合调整高选催化剂的温度。

[0008] CN 102666514 B介绍了一种用于启动乙烯环氧化的方法。包括以下步骤:通过在180℃-210℃的温度范围内,在环氧化催化剂存在下,通入乙烯和氧气组成的原料气。并向原料气中添加约0.05-2ppm的减速剂;约在12小时至60小时内将所述第一温度升高至240℃-250℃的第二温度,并保持约50小时至150小时。

[0009] CN 102666515 B提供了一种乙烯环氧化工艺的启动方法。包括将含有乙烯和氧气的原料气在180℃-210℃的第一温度下引发反应,保持第一温度6-50小时的一段时间升温

至230℃-290℃的第二温度。此时,加入足量浓度的调节剂使得在达到第二温度以后催化剂上吸附的调节剂的量约为10-50g/m<sup>3</sup>催化剂;继续将第二温度维持约50-350小时的一段时间,同时将原料气中加入0.5%-25%的二氧化碳;将第二温度降至第三温度,同时将调节剂浓度升高。

[0010] CN 103261178 A描述了一种用于启动高效环氧烷催化剂的方法。该方法将包含烯烃、氧气和至少一种有机氯化物的原料气通过高效银催化剂上进行反应,使得在所述反应器首次投产后在不超过0.03kT环氧乙烷/m<sup>3</sup>催化剂的催化剂老化时间段内,所述反应温度为215℃-240℃,并且所述原料气中氧气和乙烯的摩尔比至少为0.2。

[0011] 高选系列银催化剂开车初期需要一定时间的驯化、并且具有初期活性高的特点。并且,在实际工业应用中,针对不同类型的高选择性银催化剂、针对不同工况,开车方法也不尽相同。因此需要针对高选系列银催化剂的特点,在开车初期,设计出一种合适的开车启动方法。在稳定操作的基础上,有效控制催化剂的活性,快速拉升催化剂的选择性。通过对初期工艺条件的优化,为催化剂的长期稳定、高效的运行打下基础。因此,研发出一种可以保护高选系列银催化剂,优化催化剂运行条件的启动开车方法是非常有意义的。

[0012] 乙烯环氧化反应过程中,温度的灵活调节是一项重要的调节手段,但是,对于很多小规模企业或受限于具体反应需求,反应器温度的调节无法实现,因此开车只能在恒温下进行,这为采用高选择性银催化剂的乙烯环氧化工工艺的顺利开车提出了技术难题。因此,需要研发一种针对高选择性银催化剂,并且恒温的开车方法,以满足这些企业的实际工业需求。

## 发明内容

[0013] 针对现有技术中存在的上述问题,本发明的目的是提供一种乙烯环氧化恒温开车方法。

[0014] 具体地,本发明提供一种乙烯环氧化恒温开车方法,包括:

[0015] 在200℃-230℃的恒定反应温度下,在乙烯环氧化反应高选择性银催化剂的存在下,通入含有乙烯、氧气和调节剂的进料气体,启动乙烯环氧化反应,生成环氧乙烷;

[0016] 整个反应启动过程包括三个阶段,第一阶段为0-T<sub>1</sub>时间段,第二阶段为T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>时间段,第三阶段为T<sub>2</sub>至反应启动过程结束,其中,T<sub>1</sub>为第12-24小时,T<sub>2</sub>为第72-96小时;在整个反应启动过程中,所述调节剂的加入量范围在0.1ppm至10ppm之间。

[0017] 所述第一阶段的0时间点是指开始启动反应的时间点,T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>时间点自开始启动反应的时间点起算。

[0018] 本发明所述的恒温开车是指在整个开车过程中,温度始终恒定在200℃至230℃温度区间内某一恒定值。

[0019] 本发明中所称的高选择性银催化剂的概念为本领域技术人员公知,是指选择性85-88%的银催化剂。由于高选系列银催化剂初期活性高,具有一定时间驯化期等特点,因此其开车过程需与其特点相配合。此外,在恒温开车的要求之下,本发明通过调节整个启动开车过程中的氧气、乙烯和调节剂的加入量,以达到最优的工艺条件,从而实现顺利开车。

[0020] 根据本发明的方法,优选地,所述调节剂在第一阶段的加入量C<sub>T1</sub>高于第二阶段的加入量C<sub>T2</sub>,更优选地,C<sub>T2</sub>与C<sub>T1</sub>的差值ΔC<sub>T</sub>为0.1-1ppm;优选地,所述调节剂在第二阶段和第

三阶段的加入量使得催化剂选择性S保持大于等于80%。由于温度需要恒定不变,在逐步提高入口氧气浓度的过程中,需通过调节剂以维持开车的稳定,当催化剂选择性S低于80%时,适当增加调节剂的量,直到选择性 $S \geq 80\%$ ,才能继续逐步提高入口氧气浓度。

[0021] 本发明中所述选择性S的计算采用本领域公知的方法,在线连续测定反应器入口和出口气体组成。测定结果进行体积收缩校正后按以下公式计算选择性(S):

$$[0022] \quad S = \frac{\Delta E O}{\Delta E O + 0.5 \times \Delta C O_2} \times 100\%$$

[0023] 其中 $\Delta E O$ 是反应器出口气与进口气中环氧乙烷的浓度差, $\Delta C O_2$ 是反应器出口气与进口气中二氧化碳的浓度差。

[0024] 本发明方法中的所述调节剂可以为乙烯环氧化反应中常用的各种抑制剂,具体可选自有机卤代烃类化合物;优选地,所述调节剂选自氯甲烷、氯乙烷和氯乙烯中的至少一种。所述氯甲烷例如为一氯甲烷、二氯甲烷,所述氯乙烷例如为一氯乙烷、二氯乙烷,所述氯乙烯例如为一氯乙烯、二氯乙烯。

[0025] 根据本发明的方法,乙烯的用量需根据反应阶段进行调整。优选地,在第一阶段和第二阶段,所述乙烯在所述进料气体中的含量保持在 $1\text{mol}\% - 15\text{mol}\%$ ,以进料气体的总摩尔量为基准;在第三阶段,所述乙烯在所述进料气体中的含量逐步升高至设定值;所述设定值优选为 $28\text{mol}\% - 30\text{mol}\%$ ,以进料气体的总摩尔量为基准。

[0026] 根据本发明的方法,氧气的用量需根据反应阶段进行调整。优选地,在第一阶段,所述氧气在所述进料气体中的含量由0逐步升高至 $C_{O_1}$ ,在第二阶段进一步升高至 $C_{O_2}$ ,在第三阶段更进一步提高至或维持在设定值, $C_{O_1}$ 为 $1\text{mol}\% - 1.5\text{mol}\%$ , $C_{O_2}$ 为 $5\text{mol}\% - 7.5\text{mol}\%$ ,以进料气体的总摩尔量为基准。

[0027] 在整个反应开车启动过程中,首先控制入口氧浓度不超过 $1.5\text{mol}\%$ ,稳定乙烯浓度在 $15\text{mol}\%$ ,通过适当增加EDC的加入量,直至反应器出口有氧浓度;在催化剂选择性S低于80%时,优化上述操作,直到选择性 $S \geq 80\%$ ,才能继续逐步提高入口氧气浓度。氧气浓度提高速度以每4小时提高 $0.2 - 0.8\text{mol}\%$ 为准。逐渐提高至设定值(例如 $7.5\text{mol}\%$ );在氧气浓度达到设定值以后,如果EO浓度达不到设定值,可以逐渐提高入口乙烯浓度,提高速度以每4小时提高 $1 - 2\text{mol}\%$ 为准,逐渐提高至设定值(例如 $28\text{mol}\%$ )。

[0028] 根据本发明,优选地,在整个反应启动过程中,二氧化碳的浓度保持小于 $3\text{mol}\%$ ,且在第二阶段和第三阶段的波动幅度不超过 $1\text{mol}\%$ ,以进料气体的总摩尔量为基准。初期,二氧化碳的浓度随反应进行不断累积,待反应继续进行,二氧化碳的浓度不断升高,可根据需要排出或增加二氧化碳,以使浓度保持在上述范围内。

[0029] 根据本发明,优选地,在第二阶段和第三阶段(保持步骤期间),保持选择性为 $85\% - 90\%$ 。

[0030] 本发明的方法中,整个反应启动过程的总时长可以为120-144小时。

[0031] 本发明的乙烯环氧化恒温开车方法适用于各种高选择性银催化剂,通常地,所述高选择性银催化剂包括 $\alpha$ -氧化铝载体以及负载其上的以下组分:银、碱金属助剂、碱土金属助剂、铈助剂以及任选的铈的协同助剂。

[0032] 进一步地,基于催化剂的总重量,所述银的含量为 $1 - 35\text{wt}\%$ ,优选为 $15 - 30\text{wt}\%$ 。

[0033] 在本发明所采用的高选择性银催化剂中,所述碱金属助剂可以是锂化合物、钠化

合物、钾化合物、铷化合物和铯化合物中的至少一种,如这些碱金属的硝酸盐、硫酸盐或氢氧化物,优选硫酸铯和/或硝酸铯。基于催化剂的总重量,银催化剂中以碱金属元素计的碱金属含量为5-2000ppm,优选为10-1500ppm。

[0034] 在本发明所采用的高选择性银催化剂中,所述碱土金属助剂可以是镁化合物、钙化合物、锶化合物和钡化合物中的至少一种,如这些碱土金属的氧化物、硫酸盐、硝酸盐、草酸盐或乙酸盐,或者是前述化合物的任意两种或多种的组合,优选钡化合物和/或锶化合物,更优选乙酸钡和/或乙酸锶。基于催化剂的总重量,银催化剂中以碱土金属元素计的碱土金属含量为5-2200ppm,优选10-1500ppm。

[0035] 在本发明所采用的高选择性银催化剂中,所述铼助剂可以是铼的氧化物、高铼酸和高铼酸盐中的至少一种,优选高铼酸铵和/或高铼酸铯。基于催化剂的总重量,银催化剂中以铼元素计的铼助剂的含量为5-1500ppm,优选为10-1000ppm。

[0036] 在本发明所采用的高选择性银催化剂中,任选使用的铼助剂的协同助剂可以是元素周期表中任一过渡金属的化合物,或几种过渡金属化合物的混合物,优选为选自下组中的至少一种:VI B族、VII B族过渡金属元素的含氧酸及其盐,例如钨酸、钨酸铯、钼酸、钼酸铵等。基于催化剂的总重量,银催化剂中以所述协同助剂元素计的协同助剂含量为0-1000ppm,优选为10-500ppm。

[0037] 所述高选择性银催化剂可采用本领域常规方法制得。例如,用浸渍液对氧化铝载体进行浸渍。所述氧化铝载体优选为多孔 $\alpha$ -氧化铝载体,进一步优选具有以下特征: $\alpha$ -氧化铝含量 $\geq 90\text{wt}\%$ ,比表面积为 $0.8-3.0\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容为 $0.3-0.8\text{ml}/\text{g}$ ,吸水率为 $30-70\%$ ,以及压碎强度为 $50-200\text{N}/\text{粒}$ 。

[0038] 在本发明中,载体的比表面积采用氮气物理吸附BET方法测定,孔容采用压汞方法测定,吸水率通过密度法测定,侧压强度采用DL II型智能颗粒强度测定仪,选取载体样品,测定径向压碎强度后取平均值得到。

[0039] 本发明使用的 $\alpha$ -氧化铝载体亦可通过本领域常规方法制备。

[0040] 本发明提供的用于启动乙烯环氧化制备环氧乙烷工艺中高选择性银催化剂的开车方法,在催化剂启动开车过程中,装置始终保持在约 $200^\circ\text{C}$ 至约 $230^\circ\text{C}$ 的温度区间内恒温运行。选择采用恒温开车的方式,对于反应启动过程中的温度操作要求大大降低,而且这种采用较低温度下恒温开车的方法,既可以充分利用反应所产生的反应热,又可以有效避免由于高选择性催化剂初期活性过高带来的飞温问题,可谓一举两得。同时,在没有快速拉升负荷的要求下,保持反应温度恒定,更有利于反应温和稳定进行。连续稳定的温度环境,对于催化剂在反应初期的驯化有益。

[0041] 本发明的其它特征和优点将在随后具体实施方式部分予以详细说明。

## 具体实施方式

[0042] 下面将更详细地描述本发明的优选实施方式。

[0043] 以下实施例中,乙烯环氧化反应通过质谱色谱等检测手段,在线连续测定反应器入口和出口气体组成。测定结果进行体积收缩校正后按以下公式计算选择性(S):

$$[0044] \quad S = \frac{\Delta EO}{\Delta EO + 0.5 \times \Delta CO_2} \times 100\%$$

[0045] 其中  $\Delta E0$  是反应器出口气与进口气中环氧乙烷的浓度差,  $\Delta CO_2$  是反应器出口气与进口气中二氧化碳的浓度差。

[0046] 制备例1

[0047] 本制备例用于说明本发明实施例所采用的高选择性银催化剂及其制备方法。

[0048] (1) 高选择性银催化剂载体的制备

[0049] 将50-200目的三水 $\alpha-Al_2O_3$  450g和200-500目的假一水 $Al_2O_3$  100g放入混料器中混合均匀。然后转入捏合机中,将10.5g氟化铵溶解到硝酸与水的质量比为1:3的稀硝酸120毫升溶液中,倒入捏合机,捏合成可挤出成型的膏状物。挤出成型为外径8.0mm、长6.0mm、内径1.0mm的五孔柱状物,在60-120℃下干燥3小时,使游离含水量降低到10wt%以下,得到生坯。然后将生坯放入电炉中,经30小时从室温升高到1410-1450℃,恒温2小时,得到白色多孔 $\alpha-Al_2O_3$ 载体样品。

[0050] 所得多孔 $\alpha-Al_2O_3$ 载体特征如下: $\alpha-Al_2O_3$ 含量为90%以上,压碎强度为20-200N/粒;比表面为0.2-3.0m<sup>2</sup>/g;吸水率不低于30%;孔容为0.30-0.85ml/g。

[0051] (2) 高选择性银催化剂的制备

[0052] 首先使硝酸银的水溶液与草酸铵或草酸水溶液反应,析出草酸银沉淀,过滤后,用去离子水洗涤,直至无硝酸根离子,然后把草酸银溶入乙二胺和乙醇胺的混合溶液中,加入助剂与尿素,配成银氨浸渍溶液。然后用所得浸渍溶液浸渍上述氧化铝载体,沥干,在空气中于400℃的温度范围内保持10分钟,以进行热分解。

[0053] 制得的银催化剂含有基于其总重量为~28%的银,~100ppm的碱金属,~100ppm的碱土金属和~600ppm的铈。

[0054] 实施例1

[0055] 采用制备例1中制备的高选择性银催化剂启动开车反应。步骤如下:

[0056] 1、投氧前准备:投氧前,反应器通入氮气置换,使离开反应器气体中的氧含量<0.5mol%。当离开反应器的置换气体中含氧<0.5mol%后,充氮气把反应器压力升到1.8~1.9MPa。并利用装置加热设备将催化剂床层温度保持在200℃。

[0057] 2、投氧准备:将装置温度恒定于218℃,系统压力约2.1MPa、 $C_2H_4$ 浓度15.0mol%,并保持稳定。

[0058] 3、投氧反应,具体条件如中试装置启动开车时刻表(表1)所示:

[0059] 第一阶段:在温度、压力及乙烯浓度基本稳定的情况下向循环气中加入抑制剂EDC,10分钟后投氧。投氧速度要慢,逐步使入口气 $O_2$ 浓度达到0.5-1.0mol%之间,并保持1-2小时。然后提高氧气浓度并调整抑制剂加入量使反应器出口有氧气出现。

[0060] 第二阶段:保持乙烯浓度不变,逐步提高氧气浓度,在催化剂选择性S低于80%时,调节抑制剂含量,直到选择性 $S \geq 80\%$ ,再继续逐步提高入口氧气浓度至7.5mol%。氧气浓度提高速度以每4小时提高0.5mol%为准。

[0061] 第三阶段:当系统氧气浓度达到7.5%时,在反应稳定的状况下,逐步提高乙烯浓度至设定值28mol%,提高速度以每4小时提高1.5mol%为准,从而将出口E0浓度提至设定值(1%-3%)。

[0062] 表1中试装置启动开车操作参考时刻表

时间 (小时)	EDC (ppm)	温度 (°C)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (mol%)	O <sub>2</sub> (mol%)	EO (%)	入口 CO <sub>2</sub> (mol%)	
0 (投氧)	1.5	218	15	0	累积	累积	
1	~2.0	218	15	≤1.5	累积	累积	
2			15			累积	
4			15			累积	
8			15			累积	
12			15			累积	
24	~1.5	218	15	~1.5	累积	2	
48			15	~3.0	累积	2	
72			15	~5.0	~1.8	2	
96			在~1.2ppm处优化	15	6.5~7.5	~2.0	2
120			在~1.0ppm处优化	15~28	6.5~7.5	~2.2	2
144	在~1.2ppm处优化	218	15~28	~7.5	~2.5	2	

## [0063] 实施例2

[0065] 某工厂应用YS系列高选择性银催化剂。装置开车前反应器充氮置换,使离开反应器的置换气中含氧<0.5%;反应器温度升至218℃,具备投料开车条件。

[0066] 装置系统中首先投乙烯至15mol%;在装置投氧前10分钟以1500g/h的加入量向系统中加入调节剂二氯乙烷(EDC)。在投氧准备工作完成后开小分布器,用最小投氧量向系统中加氧,投氧后反应一次成功。反应初期0-24小时内催化剂活性较高,此时大量EDC的加入可以有效控制催化剂活性,此时系统总氯约为5.0ppm。24-72小时内对系统优化,逐渐减少调节剂的加入量,控制系统中总氯在约4.0ppm;逐步提高装置负荷,增加投氧量,将氧气浓度逐渐升至约5mol%,此时催化剂选择性开始逐渐升高,平均选择性超过83%。72-120小时后,随着负荷的提升,装置切换大分布器投氧并切换为甲烷制稳。将系统负荷氧气浓度升至7.5%,乙烯负荷升至28%;此时系统总氯控制在约2.0-3.0ppm。120小时后催化剂完成驯化工作,保持氧气和乙烯浓度,汽包温度维持恒定,继续优化氯化物的加入量至约2.5ppm。

[0067] 最终,催化剂反应温度恒定控制在约218℃,总氯维持在约2.5ppm。乙烯进料3.6吨/小时,氧气进料3.85吨/小时。乙烯浓度27.61%,氧气浓度8.35%,二氧化碳浓度1.82%,出口EO 2.23%。平均选择性85.2%,进料选择性86.47%。

[0068] 以上已经描述了本发明的各实施例,上述说明是示例性的,并非穷尽性的,并且也不限于所披露的各实施例。在不偏离所说明的各实施例的范围和精神的情况下,对于本技术领域的普通技术人员来说许多修改和变更都是显而易见的。