

明 細 書

発明の名称：

エチレンオキシドおよびエチレングリコールの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エチレンオキシドおよびエチレングリコールの製造方法に関する。

背景技術

[0002] エチレンオキシドは、今日ではエチレンを銀触媒の存在下で分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して製造される。そして、エチレンオキシドの製造プロセスにおける精製方法は、大略以下のとおりである（例えば、特許文献 1 を参照）。

[0003] まず、エチレンと分子状酸素含有ガスとを銀触媒上で接触気相酸化して、エチレンオキシドを含む反応生成ガスを得る（反応工程）。次いで、得られた反応生成ガスをエチレンオキシド吸収塔へ導き、水を主成分とする吸収液と接触させて、エチレンオキシドを水溶液として回収する（吸収工程）。次いで、回収されたエチレンオキシド水溶液をエチレンオキシドの精製系へと送り、いくつかの段階を経て高純度エチレンオキシドが得られる。このエチレンオキシドの精製系は通常、放散工程、脱水工程、軽質分分離工程、重質分分離（精製）工程などからなっている。

[0004] 上記のように、エチレンオキシドの製造プロセスにおいては、反応工程で生成したエチレンオキシドを含む反応生成ガスを吸収液に吸収する吸収工程を経て、放散させる放散工程を含む。ここで、この吸収工程および放散工程において、吸収液中に不純物が蓄積することを防ぐため、通常、吸収液を一部抜出す工程を含む（例えば、特許文献 1 を参照）。この抜出した吸収液には、副生するエチレングリコール（以下、副生エチレングリコール）が多量に含まれるため、副生エチレングリコールを回収し、濃縮する、エチレングリコール濃縮工程がさらに含まれる。一方、不純物として同時に副生する 1

， 4－ジオキサンは、排水中に含有されて系外に放出される。またエチレンオキシド反応工程で副生した二酸化炭素（ CO_2 ）の処理設備が併設されるのが一般的である（例えば、非特許文献1を参照）が、 CO_2 処理設備からも同様に1， 4－ジオキサンを含んだ排水が発生する。

[0005] 1， 4－ジオキサンは、環境中では分解しにくく除去も困難であるとされており、動物に対する急性毒性や、ヒトに対しても刺激性があり、臓器への障害が起こる可能性があると考えられている。そのため、エチレンオキシドおよびエチレングリコールの製造プロセスにおいては、例えば、副生した1， 4－ジオキサンを蒸留により分離し、大量の水で希釈し、排水として活性汚泥設備に導入し汚泥菌で処理する方法や活性炭に吸着させる方法等が採用されている。

[0006] しかしながら、1， 4－ジオキサンは、生物学的難分解性物質であるため、従来の排水処理施設で用いられる活性汚泥法、活性炭吸着法などでは、1， 4－ジオキサンを十分に除去できない場合がある。上記のように汚泥菌で処理する方法では、大量の1， 4－ジオキサンが発生すると活性汚泥の処理能力を超える場合があるため、エチレンオキシドおよびエチレングリコールの製造プロセスにおいては、有効な1， 4－ジオキサンの処理方法が確立されていないという状況にある。

[0007] 近年、1， 4－ジオキサンの人の健康の保護に関する知見の集積等を踏まえて環境基準が強化され、 0.5 mg/L を許容限度とする一般排水基準が設定（平成24年5月25日施行）されている。この基準に直ちに対応することが困難なエチレンオキシドおよびエチレングリコール製造業においては平成27年5月25日から2～3年間の期限で暫定排水基準が設定され、その後一般排水基準が適用される状況下にある。そのため、簡便により効率的に1， 4－ジオキサンを処理する方法が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭62－103072号公報

非特許文献

- [0009] 非特許文献1：化学工学会編「化学プロセス」121～128頁（東京化学同人、1998年）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 1, 4-ジオキサンを除去する技術としては、活性汚泥法や活性炭吸着法の他には、一般に、オゾン処理やオゾン処理と過酸化水素処理との組み合わせ等の促成酸化処理が知られている。しかしながら、この処理方法では、エチレングリコール濃縮工程で生じる排水のように1, 4-ジオキサン以外の有機物が存在する条件下ではそれらの有機物も分解されるため、必要オゾン量や薬注量が多くなり、処理コストが高くなる。また、エチレングリコール濃縮工程で生じる排水を蒸留することで1, 4-ジオキサンを分離することも可能ではあるが、この場合、塔本体だけでなく付帯機器を含めた設備の新設が必要となり、建設コストや設置面積が増大する。加えて、エチレングリコール濃縮工程で生じる排水から1, 4-ジオキサンを分離するに当たっては、例えば蒸気等の加熱源が必要となるためやはり処理コストが高くなる。また近年、1, 4-ジオキサンの分解能に優れた菌について報告されている（特開2018-57356号公報）ものの、定量性や安定処理の観点から従来排水処理施設で用いられるような活性汚泥法、活性炭吸着法への適用には至っていない。

- [0011] そこで本発明は、エチレンオキシドおよびエチレングリコールの製造工程において発生する1, 4-ジオキサンの排水中の濃度を新たな排水基準値（ 0.5 mg/L ）以下に低減しうる、エチレンオキシドおよびエチレングリコールの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者らは、エチレンオキシド製造プロセスにおいて生じる1, 4-ジオキサンの排水中の濃度の低減を図るべく鋭意研究を行った。その結果、副

生エチレングリコール濃縮塔として、垂直分割型蒸留塔を用いることで、上記課題が解決されうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

- [0013] すなわち、本発明の一形態は、エチレンオキシドおよびエチレングリコールの製造方法に関する。当該製造方法は、エチレンを銀触媒の存在下、分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化させるエチレン酸化反応工程において生成したエチレンオキシドを含有する反応生成ガスをエチレンオキシド吸収塔へ供給し、前記エチレンオキシド吸収塔へ供給された吸収液と接触させ、エチレンオキシドを含有する前記エチレンオキシド吸収塔の塔底液をエチレンオキシド放散塔へ供給して、前記エチレンオキシド放散塔の塔底部を加熱することによって前記エチレンオキシド放散塔の塔頂部よりエチレンオキシドを含む蒸気を得ることを含む、エチレンオキシドを製造する工程と、前記エチレンオキシド放散塔の塔底液の一部を抜き出して副生エチレングリコール濃縮塔に供給して、前記エチレンオキシドを製造する工程において副生するエチレングリコールを濃縮し、前記エチレンオキシドを製造する工程において副生する1, 4-ジオキサンを蒸留分離する工程と、を含む。そして、本形態に係る製造方法において、前記副生エチレングリコール濃縮塔は、垂直分割型蒸留塔である点に特徴を有する。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]本発明の一実施形態に係るエチレンオキシドおよびエチレングリコールの製造方法を実施する製造プロセスの構成例を示すブロック図である。
- [図2]エチレングリコール濃縮塔の概略を示す図である。
- [図3]実施例および比較例で採用された製造プロセスの構成を示すブロック図である。

発明を実施するための形態

- [0015] 本発明の一形態は、エチレンを銀触媒の存在下、分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化させるエチレン酸化反応工程において生成したエチレンオキシドを含有する反応生成ガスをエチレンオキシド吸収塔へ供給し、前記エチレンオキシド吸収塔へ供給された吸収液と接触させ、エチレンオキシドを含

有する前記エチレンオキシド吸収塔の塔底液をエチレンオキシド放散塔へ供給して、前記エチレンオキシド放散塔の塔底部を加熱することによって前記エチレンオキシド放散塔の塔頂部よりエチレンオキシドを含む蒸気を得ることを含む、エチレンオキシドを製造する工程と、

前記エチレンオキシド放散塔の塔底液の一部を抜き出して副生エチレングリコール濃縮塔に供給して、前記エチレンオキシドを製造する工程において副生するエチレングリコールを濃縮し、前記エチレンオキシドを製造する工程において副生する 1, 4-ジオキサンを蒸留分離する工程と、
を含み、

前記副生エチレングリコール濃縮塔は、垂直分割型蒸留塔である、エチレンオキシドおよびエチレングリコールの製造方法である。

[0016] 本発明によれば、エチレンオキシドの製造プロセスにおいて副生する 1, 4-ジオキサンを同時に副生するエチレングリコールの濃縮工程で分離する際に、垂直分割型蒸留塔を用いることで、1, 4-ジオキサンが効率的に分離除去できる。その結果、エチレンオキシドおよびエチレングリコールの製造プロセスにおいて排出される排水中の 1, 4-ジオキサンの濃度を低減させることができる。

[0017] 以下、図面を参照しながら、本発明を実施するための具体的な形態について詳細に説明するが、本発明の技術的範囲は特許請求の範囲の記載に基づいて定められるべきであり、下記の形態のみに限定されない。

[0018] 《反応系》

まず、図 1 を参照しつつ、エチレンの酸化反応によってエチレンオキシドを製造する系（以下、単に「反応系」とも称する）について説明する。図 1 に示すエチレンオキシドの製造プロセスは、大きく分けて反応系、炭酸ガス系、精製系、およびエチレングリコール系の 4 つの系から構成されている。

[0019] 本発明で用いられる「エチレンオキシドを含有する反応生成ガス」は、エチレンを銀触媒の存在下、分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化させる工程（以下、「エチレン酸化反応工程」とも称する）で生成したものであれば

よい。この接触気相酸化反応の技術自体は広く知られたものであり、本発明の実施にあたっては、従来公知の知見が適宜参照されうる。なお、反応生成ガスの組成等の具体的な形態に特に制限はない。一例として、反応生成ガスは、通常0.5～5容量%のエチレンオキシドの他、未反応酸素、未反応エチレン、生成水、二酸化炭素、窒素、アルゴン、メタン、エタン等のガスに加えて、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドのアルデヒド類、酢酸等の有機酸類を微量含有している。

[0020] 図1を参照すると、まず、エチレンや分子状酸素を含有する原料ガスは、循環ガス圧縮器で昇圧された後、熱交換器で加熱されてエチレン酸化反応器（反応器）に供給される。エチレン酸化反応器は通常、銀触媒が充填された反応管を多数備えた多管式反応器である。エチレン酸化反応工程で生成した反応生成ガスは、熱交換器を通過することで冷却された後、エチレンオキシド吸収塔（以下、単に「吸収塔」とも称する）に供給される。具体的には、反応生成ガスは吸収塔の塔底部から供給される。一方、吸収塔の塔頂部からは、水を主成分とする吸収液が供給される。これにより、吸収塔の内部において気液の向流接触が行われ、反応生成ガスに含まれるエチレンオキシド（通常は99質量%以上）が吸収液に吸収される。また、エチレンオキシドの他にも、エチレン、酸素、二酸化炭素、不活性ガス（窒素、アルゴン、メタン、エタン等）、並びにエチレン酸化反応工程で生成したホルムアルデヒド等の低沸点不純物、アセトアルデヒド、酢酸等の高沸点不純物、さらには、1,4-ジオキサンもその実質量が同時に吸収される。なお、吸収塔に供給される反応生成ガスの温度は、好ましくは約20～80℃である。また、吸収液の組成について特に制限はなく、水を主成分とするもののほか、特開平8-127573号公報に開示されているようなプロピレンカーボネートが吸収液として用いられてもよい。また、必要に応じて、吸収液には添加剤が添加されうる。吸収液に添加されうる添加剤としては、例えば、消泡剤やpH調整剤が挙げられる。消泡剤としては、エチレンオキシドおよび副生エチレングリコール等に対して不活性であり、吸収液の消泡効果を有するもので

あればいかなる消泡剤も使用されうるが、代表的な例としては、水溶性シリコンエマルションが吸収液への分散性、希釈安定性、熱安定性が優れているため、効果的である。また、pH調整剤としては、例えば、カリウム、ナトリウムといったアルカリ金属の水酸化物や炭酸塩等の、吸収液に溶解しうる化合物が挙げられ、水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムが好ましい。なお、吸収液のpHは、好ましくは4～12であり、より好ましくは6～11である。

[0021] 吸収塔としては、通常、棚段塔形式または充填塔形式の吸収塔が用いられる。吸収塔の操作条件としては、反応生成ガス中のエチレンオキシド濃度が0.5～5容量%、好ましくは1.0～4容量%であり、吸収塔の操作圧は0.2～4.0MPa gauge、好ましくは1.0～3.0MPa gaugeである。吸収操作は、高圧ほど有利であるが、そのとりうる値は酸化反応器の運転圧力に応じて決定されうる。また、反応生成ガスに対する吸収液のモル流量比(L/V)は、通常0.30～2.00である。また、反応生成ガスの標準状態における空間線速度(GHSV [NTP])は、通常400～6000h⁻¹である。

[0022] 吸収塔において吸収されなかったエチレン、酸素、二酸化炭素、不活性ガス（窒素、アルゴン、メタン、エタン）、アルデヒド、酸性物質等を含有するガスは、吸収塔の塔頂部から導管を通じて排出される。そして、この排出ガスは、循環ガス圧縮器によって圧力を高められた後、導管を通じてエチレン酸化反応器へと循環される。なお、エチレン酸化反応工程の詳細については上述したとおりである。ここで、エチレン酸化反応工程は通常、銀触媒が充填された反応管を多数備えた酸化反応器中で、加圧（1.0～3.0MPa gauge程度の圧力）条件下にて行われる。このため、吸収塔の塔頂部からの排出ガスをエチレン酸化反応工程へと循環する前に、例えば循環ガス圧縮器等の昇圧手段を用いて昇圧する。

[0023] 《炭酸ガス系》

好ましい実施形態においては、図1に示すように、吸収塔の塔頂部から排

出されるガス（炭酸ガス含有ガス）の少なくとも一部を、循環ガス圧縮器等の昇圧手段により昇圧し、導管を通じて炭酸ガス吸収塔（ CO_2 吸収塔）へ供給する。以下、図1を参照しつつ、炭酸ガス吸収塔へのガスの導入に始まる炭酸ガス回収系（以下、単に「炭酸ガス系」とも称する）について説明する。

[0024] 上述したように吸収塔の塔頂部から排出されるガスが加圧され、導管を通じて炭酸ガス吸収塔へ導入される場合、その際のガス圧力は0.5～4.0 MPa gauge程度に調節され、ガス温度は80～120℃程度に調節される。炭酸ガス吸収塔の後段には炭酸ガス放散塔（ CO_2 放散塔）が設置されており、この炭酸ガス放散塔の塔底部からはアルカリ性吸収液が炭酸ガス吸収塔の上部へ供給される。そして、このアルカリ性吸収液との向流接触により、炭酸ガス吸収塔へ導入されたガスに含まれる炭酸ガスや、少量の不活性ガス（例えば、エチレン、メタン、エタン、酸素、窒素、アルゴン等）が吸収される。炭酸ガス吸収塔の塔頂部から排出される未吸収ガスは導管へ循環され、上述の炭酸ガス吸収塔へ導入されるガスと熱交換した後に、新たに補充される酸素、エチレン、メタン等と混合された後、エチレン酸化反応器へ循環される。熱交換時に炭酸ガス吸収塔の塔頂部から排出されたガスは温度が低下するため、通常、水分が微量の有機物（例えば1,4-ジオキサンやエチレングリコール等）を含有した状態で凝縮され、有機物含有水となる。この有機物含有水の大部分は導管を通じて炭酸ガス放散塔に供給され、一部は炭酸ガス系内の不純物濃縮防止のため CO_2 系排水として副生エチレングリコール濃縮塔に供給される。

[0025] 炭酸ガス吸収塔において炭酸ガスを吸収した吸収液（炭酸ガス濃厚吸収液）は、炭酸ガス吸収塔の塔底部から抜き出された後、圧力0.01～0.5 MPa gauge、温度80～120℃程度に調節され、炭酸ガス放散塔の上部に供給される。炭酸ガス放散塔の上部の供液部において炭酸ガス濃厚吸収液は、炭酸ガス吸収塔と炭酸ガス放散塔との圧力差によって圧力フラッシュを起こす。これにより、炭酸ガス濃厚吸収液中の10～80容量%の炭

酸ガスおよび大部分の不活性ガスは吸収液から分離され、炭酸ガス放散塔の塔頂部から排ガスとして排出される。

[0026] すなわち、本発明の一実施形態に係る方法においては、前記エチレンオキシド吸収塔の塔頂部から排出される炭酸ガス含有ガスの少なくとも一部を炭酸ガス吸収塔へ供給し、前記炭酸ガス含有ガスを吸収液と接触させて得られる炭酸ガス濃厚吸収液を前記炭酸ガス吸収塔の塔底液として抜き出して炭酸ガス放散塔の上部へ供給し、前記炭酸ガス濃厚吸収液から炭酸ガスを放散させて前記炭酸ガス放散塔の塔頂部から排ガスとして排出させる炭酸ガス回収工程をさらに含み、前記炭酸ガス回収工程から排出される排水を前記副生エチレングリコール濃縮塔に供給する。

[0027] なお、上述した圧力フラッシュにより炭酸ガスの一部を分離された残りの炭酸ガス濃厚吸収液は、供液部の下方に設けられた気液接触部（図示せず）に入り、炭酸ガスを主とするガスと向流接触して吸収液中の炭酸ガスの一部およびその他の不活性ガスの大部分が吸収液から分離される。炭酸ガス系におけるこれら一連のプロセスにより、高純度の炭酸ガスが得られる。

[0028] 《精製系》

エチレンオキシド吸収塔（吸収塔）においてエチレンオキシドを吸収した吸収液は、当該吸収塔の塔底液として、エチレンオキシド精製系（以下、単に「精製系」とも称する）へと送られる。精製系の具体的な形態について特に制限はなく、従来公知の知見が適宜参照されうる。一例として、精製系は通常、放散工程、脱水工程、軽質分分離工程、重質分分離（精製）工程などからなっている。

[0029] 吸収塔の塔底液（吸収液）は、エチレンオキシド放散塔（以下、単に「放散塔」とも称する）へ供給される前に、通常は放散塔における放散に適した温度にまで予め加熱される。具体的には、吸収塔の塔底液（吸収液）は熱交換器へ供給され、この熱交換器において、放散塔の塔底液との間での熱交換が行われ、さらに必要であれば加熱器などによって加熱される。例えば、吸収塔の塔底液（吸収液）は70～110℃程度の温度まで加熱される。好ま

しくは、吸収塔の塔底液（吸収液）は、さらに気液分離タンク（図示せず）に供給され、気液分離タンクにおいては、一部エチレンオキシドおよび水を含む不活性ガスの軽質分ガスが分離され、導管を通じて排出される。一方、軽質分ガスをフラッシュした残部の吸収液は、導管を通じて放散塔の上部へ供給される。

[0030] 続いて、放散塔を加熱することが好ましい。放散塔が加熱されることによって、放散塔の上部から供給された吸収液に含まれるエチレンオキシド（通常はその99質量%以上）が放散し、放散塔の塔頂部から導管を経て排出される。なお、放散塔の操作条件は、塔頂圧力が通常0.01~0.20 MPa gauge、好ましくは0.03~0.06 MPa gaugeである。塔頂圧力は小さいほど塔内の温度が低下し、その結果として塔内におけるエチレンオキシドからのエチレングリコールの副生が抑制される傾向がある。しかしながら、エチレンオキシドは比較的着火しやすい物質であるため、系内への酸素の漏れ込みを防止するという観点から、大気圧以下での運転は通常行われず、上述したように大気圧よりもやや大きい圧力で運転される。なお、放散塔の温度条件としては、塔頂温度は通常85~120℃であり、塔底温度は通常100~130℃である。

[0031] エチレンオキシドが放散された後の残部の吸収液は、放散塔の塔底液として抜き出され、吸収塔における吸収液として吸収塔の上部へ供給され、循環使用されうる。ただし、吸収液の組成を調節する目的で、別途設けた導管を通じて、新鮮な水や、必要に応じて上述した添加剤を吸収塔へと供給してもよい。また、吸収塔へ供給される吸収液中の不純物の濃縮を防止し、エチレングリコール濃度を一定に保持することが好ましい。このため、吸収塔と放散塔との間を循環する吸収液の一部は放散塔の塔底部から抜き出される。ここで、放散塔の塔底液はエチレンオキシドを実質的に含まない。具体的には、当該塔底液中に含まれるエチレンオキシドの濃度は、好ましくは10質量ppm以下であり、より好ましくは0.5質量ppm以下である。この塔底液は、エチレン酸化反応工程とエチレンオキシド放散工程との間で吸収液中

に副生したエチレングリコールを含有しており、その一部は、導管を通じて抜き出される。抜き出された液は、後述するエチレンオキシド（EO）系排水1として、含有するエチレングリコールを濃縮して回収するためのエチレングリコール濃縮工程に供給される。なお、放散塔の塔底液は、ホルムアルデヒド等の低沸点不純物、アセトアルデヒドおよび酢酸等の高沸点不純物をも含有していることから、上述したようにその一部を系外に抜き出すことで、吸収塔に循環される吸収液中へのこれらの不純物の蓄積を防止することができるという利点も得られる。また、上記で一部抜き出した吸収液には、酸化反応工程および吸収放散工程で副生した1,4-ジオキサンが含まれるが、1,4-ジオキサンもエチレングリコール濃縮工程を経て系外に排出される。一方、導管を通じて抜き出されなかった放散塔の塔底液は、熱交換器を通過することで吸収塔の塔底液との熱交換により冷却されて、吸収塔の塔頂部へと循環される。

[0032] 放散塔の塔頂部から放散されたエチレンオキシドを含む放散物は、好ましくは導管を通じて放散塔凝縮器（図示せず）へ送り、凝縮液は導管を通じて放散塔の塔頂部へ還流し、未凝縮蒸気は導管を通じて脱水塔へ供給される。

[0033] 脱水塔に供給されたエチレンオキシドを含む蒸気（未凝縮蒸気）は、導管を通して還流される液と接触してよりエチレンオキシド濃度の高い蒸気となり、塔底からはエチレンオキシド濃度の低い液が抜き出される。

[0034] なお、脱水塔の塔底液の一部は、エチレングリコール（EG）化処理に付され、その後、エチレングリコール濃縮工程に供給される。EG化処理としては、エチレンオキシドを水と反応させてモノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、およびポリエチレングリコールを含む水溶液を得る工程が挙げられ、後述するEG反応器におけるEG化反応と同様の条件で行うことができる。またEG化処理にて必要となる水には後述するEO系排水1を用いることができ、このためEG化処理によって得られた液もまた1,4-ジオキサンを含有する。この液は後述するEO系排水2として、含有するエチレングリコールを濃

縮して回収するためのエチレングリコール濃縮工程に供給される。脱水塔の塔底液の残部は放散塔に供給され循環使用される。

[0035] 脱水塔の塔頂部から排出された、エチレンオキシドを含む蒸気は、好ましくは導管を通じて脱水塔凝縮器（図示せず）へ送られる。この際、脱水塔凝縮器より排出された凝縮液の一部は導管を通して脱水塔の塔頂部へ還流し、脱水塔凝縮器の未凝縮蒸気（エチレンオキシド含有未凝縮ガス）は導管を通してエチレンオキシド再吸収塔（図示せず）へ供給される。エチレンオキシド再吸収塔では、上述した吸収塔と同様に、吸収液との向流接触によってエチレンオキシドが再吸収される。脱水塔凝縮器の凝縮液の残部は導管を通して軽質分分離塔へ供給される。軽質分分離塔の塔頂部より排出される軽質分を含むエチレンオキシド蒸気はエチレンオキシドを回収するため上記のエチレンオキシド再吸収塔へ供給される。

[0036] 軽質分分離塔の塔底液は導管を通してエチレンオキシド精留塔（以下、単に「精留塔」とも称する）へ供給される。好ましくは、精留塔は加熱のために塔底部にリボイラー（図示せず）を備える。

[0037] 好ましくは、精留塔の塔底温度35～80℃、精留塔の塔底圧力0.10～0.80MPa gaugeで精製を行い、精留塔の塔頂部から、塔頂温度12～75℃、塔頂部圧力0.10～0.80MPa gaugeのエチレンオキシド蒸気が得られる。そして、精留塔凝縮器（図示せず）を用いてエチレンオキシドを液化させ、一部は導管を通して精留塔の塔頂部へ還流液として供給し、製品エチレンオキシド（EO）として抜き出す。

[0038] なお、精留塔の塔底液は、アセトアルデヒド、水、および酢酸等の高沸点不純物の重質分分離のため、必要により導管を通して抜き出される。

[0039] 《エチレングリコール系》

図1に示されるエチレンオキシド／エチレングリコール製造プロセスでは、エチレンを、銀系触媒存在下、分子状酸素で気相酸化して得られる生成ガスを、エチレンオキシド吸収塔に導き、水にて接触吸収処理し、塔底液としてエチレンオキシド水溶液を得る。このエチレンオキシド水溶液には、エチ

レンオキシドの低分子量重合体（ジオキサンなど）、エチレンオキシドと水との反応生成物であるエチレングリコールなどの副生成物、およびエチレンオキシドと不純物との反応生成物が含まれる。上述のように、当該エチレンオキシド水溶液を、エチレンオキシド放散塔に導き、エチレンオキシド放散塔底部を加熱蒸気で加熱することによってエチレンオキシドを水溶液から放散させ、該放散塔の塔頂より、エチレンオキシドを含む放散蒸気を得られる。この放散蒸気は、エチレンオキシド、水、二酸化炭素、不活性ガス（窒素、アルゴン、メタン、エタン等）の他にホルムアルデヒド等の低沸点不純物およびアセトアルデヒド、酢酸等の高沸点不純物を含むため、該放散蒸気が、脱水工程、軽質分分離工程などの各々を経ることで、精製エチレンオキシドが取得される。

[0040] このとき、エチレンオキシド放散塔の塔底部より得られる実質的にエチレンオキシドを含まない水溶液は、エチレンオキシド吸収塔に供給される吸収液として循環使用される。ただし、エチレンオキシド放散塔の塔底部より得られる水溶液（塔底液）の一部は抜き出されてエチレングリコール系に導入される。本明細書中、上記放散塔の塔底液より一部が抜き出されてエチレングリコール系に供給される水溶液をE O系排水1とする。具体的には、エチレンオキシド放散塔の塔底部より得られる水溶液の一部（E O系排水1）は、副生エチレングリコール濃縮塔で濃縮され、その後、好ましくはエチレングリコール系の脱水塔へ導かれる。このエチレンオキシド放散塔の塔底部より得られる水溶液は、モノエチレングリコールを主成分とし、ジエチレングリコールおよびトリエチレングリコール等を含み、ジオキサンなどの上記のエチレンオキシド水溶液に含有されていた不純物も含まれる。

[0041] 一方、軽質分分離塔からの塔底液に水を混合したエチレンオキシド水溶液は、一定温度に保たれているE G反応器に送られる。反応温度は特に制限されないが、例えば、150～180℃である。反応圧力も特に制限されないが、例えば、2.5 MPa以下である。このエチレンオキシド水溶液は、目的とするE Gの比率になるように水で濃度を調節し、反応熱は反応液の温度

上昇によって回収される。反応液中のE O濃度が低いほどモノE Gの比率が大きく、副生するジ、トリE Gが少なくなるが、水を除去するエネルギーが大きくなりすぎないようにする観点から、一般的には、反応液中のE O濃度は、9～13質量%である。大部分の水は多重効用缶で回収して、E G反応器に循環使用する。熱源はエチレンオキシドの反応系におけるエチレン酸化反応器からの蒸気を用いることができる。

[0042] 多重効用缶から取り出される濃縮E G水溶液は、副生エチレングリコール濃縮塔で濃縮した副生E Gと混合されて、脱水塔にて水分を除く。脱水塔の操作条件は特に制限されないが、圧力は、例えば50～500hPaであり、好ましくは90～120hPaである。塔頂温度は、例えば30～80℃であり、好ましくは40～55℃である。塔底温度は、例えば80～120℃であり、好ましくは90～110℃である。

[0043] この際、脱水塔の塔頂より得られる蒸気から水およびエチレングリコールを含む排水を留出させ、E G系排水として副生エチレングリコール濃縮塔に供給する。

[0044] そして、脱水塔の塔底部から実質的に水分を含まないエチレングリコール液を得る。これを、モノエチレングリコール精留塔（モノE G精留塔）、ジエチレングリコール精留塔（ジE G精留塔）、トリエチレングリコール精留塔（トリE G精留塔）で順次精留し、各精製エチレングリコール類が得られる。トリE G精留塔からは、テトラE G以上のポリE Gを塔底から排出する。

[0045] モノエチレングリコール精留塔における蒸留は、好ましくは10～70hPa、さらに好ましくは25～75hPaで、塔頂温度が、好ましくは85～125℃、より好ましくは100～120℃で行われる。ジエチレングリコール精留塔における蒸留は、好ましくは10～550hPa、さらに好ましくは15～70hPaで、塔頂温度が、好ましくは125～225℃、より好ましくは135～195℃で行われる。トリエチレングリコール精留塔における蒸留は、好ましくは10～220hPa、さらに好ましくは10～

22 hPaで、塔頂温度が、好ましくは159～230℃、より好ましくは159～177℃で行われる。

[0046] (副生エチレングリコール濃縮工程)

上述のように、吸収塔と放散塔との間を循環する吸収液の一部は放散塔の塔底部から抜き出される。放散塔の塔底液は導管を通じて抜き出され、副生エチレングリコール濃縮工程に供給される(E O系排水1)。

[0047] また、脱水塔の塔底液の一部は、エチレングリコール(E G)化処理に付された後、副生エチレングリコール濃縮工程に供給される(E O系排水2)ことが好ましい。すなわち本発明の好ましい一実施形態においては、エチレンオキシド放散塔の塔頂部より得られたエチレンオキシドを含む蒸気を凝縮させて得られる水溶液を脱水塔に供給し、前記脱水塔の塔頂部から得られるエチレンオキシド濃度の高い蒸気を凝縮させて得られる留分を軽質分分離塔に導き、前記軽質分分離塔の塔底液を加熱して軽質分を分離する工程を含み、前記脱水塔の塔底部から排出される排水の一部を前記副生エチレングリコール濃縮塔に供給する工程を含む。好ましくは、上記脱水塔の塔底部から排出される排水(塔底液)の一部は、E G化処理に付され、その後、エチレングリコール濃縮塔に供給される。E G化処理としては、エチレンオキシドを水と反応させてモノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、およびポリエチレングリコールを含む水溶液を得る工程が挙げられる。

[0048] エチレングリコール濃縮工程においては、好ましくは、放散塔の塔底液(E O系排水1)、E O系排水2、CO₂系排水、およびE G系排水が、副生エチレングリコール濃縮塔に供給される。そして、副生エチレングリコール濃縮塔で濃縮されたエチレングリコールが精製工程を経て回収されるとともに、濃縮により生じた微量有機物含有水は1, 4-ジオキサンを除去して、1, 4-ジオキサンの含有量を十分に低減した上で排水として排出される。

[0049] 本発明のエチレンオキシドおよびエチレングリコールの製造方法においては、副生エチレングリコール濃縮塔として、垂直分割型蒸留塔を用いる。

- [0050] 副生エチレングリコール濃縮塔として棚段塔を用いる場合、副生エチレングリコール濃縮塔に供給するフィード液中のエチレングリコールを棚段塔で濃縮して、濃縮液を塔底から抜き出す。この場合、濃縮操作により生じた微量有機物含有水は塔頂から抜き出すことになる。この微量有機物含有水である塔頂液中の有機物には1, 4-ジオキサンが含まれる。従来は活性汚泥にて上記塔頂液中の有機物濃度の低減を図った後、排水として放流していた。しかしながら、排水中の1, 4-ジオキサン濃度を0.5 mg/L以下にするためには活性汚泥による処理だけでは不十分である。
- [0051] これに対して、垂直分割型蒸留塔を用いることで、塔内にて1, 4-ジオキサンの濃縮を行うことができるため、1, 4-ジオキサンの濃縮液を抜き出して廃液燃焼装置にて燃焼処理をすることができる。そのため、副生エチレングリコール濃縮塔からの排水中の1, 4-ジオキサン濃度を0.5 mg/L以下にすることができる。
- [0052] 垂直分割型蒸留塔の具体的な形態については特に制限されず、公知の形態を適宜採用することができる。
- [0053] 図2に、本発明の一実施形態においてエチレングリコール濃縮塔として用いられる垂直分割型蒸留塔10の概略を示す。
- [0054] 垂直分割型蒸留塔10は、第1の蒸留部A、第2の蒸留部B、第3の蒸留部Cを有する。第1の蒸留部Aは、フィードaよりも上方に低沸点および中沸点成分を濃縮するための濃縮部1を有し、フィードaよりも下方に低沸点および中沸点成分を回収するための回収部2を有する。第2の蒸留部Bは、低沸点成分を濃縮するための濃縮部3と、低沸点成分を回収するための回収部4とを有する。第3の蒸留部Cは、中沸点成分を濃縮するための濃縮部5を有する。
- [0055] 垂直分割型蒸留塔10は、中仕切り6を介して、濃縮部1と回収部4が隣接して縦方向に区画され、回収部2と濃縮部5が隣接して縦方向に区画される。回収部4と濃縮部5は連通して縦方向に接続され、接続部に排出口cが形成される。さらに、濃縮部1の上部に濃縮部3が連通して縦方向に接続さ

れる。

[0056] ここで、各蒸留部A、B、Cは、それぞれ充填物が充填されて充填塔を形成していることが好ましい。

[0057] なお、好ましくは、垂直分割型蒸留塔10、凝縮器7、蒸発器8等によって蒸留装置が構成される。

[0058] このような垂直分割型蒸留塔10のフィードaから、EG、水、1,4-ジオキサンを含むフィード液を導入すると、第1の蒸留部Aで蒸留されて1,4-ジオキサン、水を含む低沸点成分および中沸点成分と、水、EGを含む中沸点成分および高沸点成分に分離される。

[0059] 1,4-ジオキサンを含む低沸点成分は第2の蒸留部Bで蒸留され、塔頂より低沸点成分である1,4-ジオキサンを取り出すことができる。これは1,4-ジオキサンを含む廃液として、例えば廃液処理設備で燃焼処理することができる。そして、排出口cからは1,4-ジオキサン成分が低減された排水を取り出すことができる。このとき、低沸点成分の1,4-ジオキサンは塔頂部より抜き出されることとなり、例えば棚段塔等の非垂直分割塔を用いた蒸留操作と比較して同熱負荷とした場合でも、排水中の1,4-ジオキサン濃度を低減することができ、環境基準値以下の水準にすることができる。

[0060] EGを含む高沸点成分は、第3の蒸留部Cで蒸留され、塔底よりエチレングリコール濃縮液を取り出すことができる。

[0061] なお、副生エチレングリコール濃縮塔に、高沸点成分であるエチレングリコール濃度の異なる複数のフィード液を供給する場合、これらのフィード液の供給箇所を、フィード液のエチレングリコール濃度に応じて異なる箇所にするのが好ましい。例えば、図2に示すように、第1の蒸留部Aの上方であって、第2の蒸留部Bの低沸点成分の濃縮部3の下方に、フィードbを設ける。そして、フィードaへの供給液よりも高沸点成分の少ない供給液をフィードbより供給することで、より効率的に蒸留を行うことができる。その結果、分離に必要な蒸気量を低減することができる。

- [0062] フィード液としては、エチレンオキシド製造設備由来の供給液が用いられる。ここで、エチレンオキシド製造設備由来の供給液としては、エチレンオキシド放散塔の塔底液の一部（E O系排水1）が用いられるが、脱水塔の塔底液の一部がエチレングリコール（E G）化処理に付された後の排水（E O系排水2）も使用されることが好ましい。エチレンオキシド製造設備由来の供給液（E O系排水1およびE O系排水2）は、低沸点成分であるエチレンオキシドおよび1, 4-ジオキサン、中沸点成分である水、および、高沸点成分であるエチレングリコールを含む。一実施形態においては、エチレンオキシド製造設備由来の供給液は、エチレングリコールを10～12質量%含み、1, 4-ジオキサンの含有量が43 mg/L以下である。
- [0063] さらに、上述した炭酸ガス回収工程から排出される排水（CO₂系排水）は、1, 4-ジオキサンを処理するために、活性汚泥に直接フィードしてもよいが、CO₂系排水の一部を副生エチレングリコール濃縮塔に供給する工程を含むことが好ましい。炭酸ガス回収工程において発生するCO₂系排水も1, 4-ジオキサンを含むため、系外に排出する前に1, 4-ジオキサンの濃度を低減する処理が必要になる。そこで、上記のE O系排水1（さらにはE O系排水2）に加えて、CO₂系排水をエチレングリコール濃縮塔に供給してエチレングリコール濃縮工程を行うことで、1, 4-ジオキサンの処理を一元的に行うことができる。CO₂系排水としては、特に制限されないが、エチレングリコールの含有量が1質量%未満であり、1, 4-ジオキサンの含有量が20 mg/L以下であることが好ましい。
- [0064] 同様に、エチレングリコール系において排出される排水、またはこれに由来する排水（E G系排水）についても、1, 4-ジオキサンを処理するために、活性汚泥に直接フィードしてもよいが、E G系排水を副生エチレングリコール濃縮塔に供給する工程を含むことが好ましい。エチレングリコール系において発生するE G系排水も1, 4-ジオキサンを含むため、系外に排出する前に1, 4-ジオキサンの濃度を低減する処理が必要になる。そこで、上記のE O系排水1（さらにはE O系排水2および／またはCO₂系排水）に

加えて、E G系排水をエチレングリコール濃縮塔に供給してエチレングリコール濃縮工程を行うことで、1, 4-ジオキサンの処理を一元的に行うことができる。さらに、副生エチレングリコールをより効率的に回収することができる。E G系排水としては、特に制限されないが、エチレングリコールの含有量が1質量%未満であり、1, 4-ジオキサンの含有量が20 mg/L以下であることが好ましい。この際、エチレングリコール系において排出される排水（E G系排水）としては濃縮されたエチレングリコールを精製するエチレングリコール精製工程において発生する排水を用いることが好ましい。上記濃縮されたエチレングリコールを精製するエチレングリコール精製工程としては、上記したE G反応器、多重効用缶、脱水塔、モノE G精留塔、ジE G精留塔、トリE G精留塔などを用いた精製工程が挙げられ、これらの1以上の工程で得られた排水を組み合わせる用いることができる。好ましくは、上記濃縮されたエチレングリコールを脱水塔に導き、上記脱水塔の塔頂より得られる蒸気から留出させた水およびエチレングリコールを含む排水をE G系排水として用いる。

[0065] このように、本発明の一実施形態に係る方法は、濃縮されたエチレングリコールを精製するエチレングリコール精製工程をさらに含み、前記エチレングリコール精製工程において発生する排水の一部を前記副生エチレングリコール濃縮塔に供給する。

[0066] 副生エチレングリコール濃縮塔における操作条件については特に制限されない。例えば、塔頂圧力は、 $-0.076 \sim 0.15 \text{ MPa gauge}$ であり、好ましくは $-0.070 \sim 0.11 \text{ MPa gauge}$ である。塔頂温度は、例えば、 $65 \sim 130^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $70 \sim 125^\circ\text{C}$ である。また、塔底温度は、例えば、 $83 \sim 170^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $89 \sim 158^\circ\text{C}$ である。塔底エチレングリコール濃度は、例えば、 $80 \sim 90 \text{ 質量\%}$ であり、好ましくは、 $82 \sim 88 \text{ 質量\%}$ である。

[0067] 好ましくは、フィード液は、塔側部である分割部中段のフィードaから副生エチレングリコール濃縮塔10に供給される。複数のフィード液を用いる

場合、少なくとも1種のフィード液をフィードaから供給することが好ましい。

[0068] 塔底液のエチレングリコール濃度は、例えば、80～90質量%であり、好ましくは、82～88質量%である。また、塔底液の1,4-ジオキサン濃度は、例えば、1mg/L以下であり、好ましくは0.1mg/L以下である。

[0069] 副生エチレングリコール濃縮塔の塔底から排出された塔底液は、一部が熱交換器を通過して副生エチレングリコール濃縮塔に循環し、エチレングリコール系の脱水塔に供給される。

[0070] 今回、1,4-ジオキサンを含む排水の組成を調査したところ排水中の組成が異なることが判明したため、垂直分割型蒸留塔への導入場所を変更してもよいことが分かった。特に、上述のエチレングリコール精製工程において発生する排水、または、炭酸ガス系で発生する排水においては、排水中のエチレングリコール含有量が低いため、分割部よりも上部の分配部にフィードすることができ、実際に変更したところ、大幅にランニングコストを削減できることを見出した。

[0071] 副生エチレングリコール濃縮塔の塔頂部からは、塔頂液として1,4-ジオキサンを含む低沸点成分が濃縮されて排出され、導管を通じて熱交換器へ送られ、塔頂液の一部は導管を通して副生エチレングリコール濃縮塔の塔頂部へ還流する。副生エチレングリコール濃縮塔の塔頂部から排出された濃縮液は、必要に応じて他系統の排水と合わせて、廃液燃焼設備にて処理することができる。

[0072] 垂直分割型蒸留塔にエチレンオキシド、エチレングリコール、1,4-ジオキサンを含む排水を供給して蒸留を行うと、低沸点成分であるエチレンオキシドおよび1,4-ジオキサンは濃縮されて塔頂部から、高沸点成分であるエチレングリコールは濃縮されて塔底部から抜き出すことができる。低沸点成分が塔頂部から抜き出されるため、塔側部からの排水における低沸点成分が低減されうる。

- [0073] これに対して、棚段塔を用いると、低沸点成分は中沸点の水とともに排水として塔頂部から抜き出され、高沸点成分は塔底部から抜き出される。例えば、塔頂液から抜き出される排水中の1, 4-ジオキサン(DOX)濃度は31.1 mg/Lである。
- [0074] したがって、同熱負荷とした場合、垂直分割型蒸留塔を用いると、1, 4-ジオキサンを含む低沸点成分は塔頂部より抜き出されるため、排水中に含まれる低沸点成分濃度が低減され、排水中に含まれる1, 4-ジオキサンを0.5 mg/L以下にすることができる。すなわち、本発明の好ましい一実施形態において、副生エチレングリコール濃縮塔の塔側部から排出される排水中の1, 4-ジオキサン濃度は、0.5 mg/L以下である。より好ましくは、当該排水中の1, 4-ジオキサン濃度は、0.2 mg/L以下であり、さらに好ましくは0.12 mg/L以下である。副生エチレングリコール濃縮塔から排出される排水中の1, 4-ジオキサン濃度は、ガスクロマトグラフィー分析で測定することができる。
- [0075] 上記のように得られた1, 4-ジオキサンの含有量が0.5 mg/L以下である排水は、例えば、一部をエチレンオキシド製造工程に返送し、残分を活性汚泥処理を施して有機物濃度を低減した後、他系統の排水と合わせて、最終排水として系外に排出する。ここで、水濁法順守の観点から、最終排水の1, 4-ジオキサン濃度を0.5 mg/L以下とする必要があるが、好ましくは、0.2 mg/L以下であり、さらに好ましくは0.12 mg/L以下であり、特に好ましくは0.1 mg/L以下である。
- [0076] 多量の有機物が海に排出された場合、赤潮などの水質汚濁問題を誘発し、細菌の発生や悪臭の原因になりうるため、工業排水を系外に排出する場合、有機物炭素濃度を許容値以下（水質汚濁法、条例による）にする必要がある。活性汚泥処理は、排水中の有機物を炭酸ガス等に分解して有機物濃度を低減する処理であり、例えば、設楽正雄「公害防止管理者のための公害概論」（オーム社、1971年）に記載される方法などが採用されうる。
- [0077] なお、汚泥菌保護の観点から、副生エチレングリコール濃縮塔の塔側部か

ら排出される排水中の全有機炭素（TOC）濃度は、200質量ppm以下であることが好ましい。副生エチレングリコール濃縮塔から排出される排水中のTOC濃度は、燃焼酸化方式の全有機炭素分析で測定することができる。

実施例

[0078] 以下、実施例を用いて本発明の実施形態をより詳細に説明するが、本発明の技術的範囲は下記の形態のみに限定されない。

[0079] [比較例1]

図1に示すエチレンオキシドの製造プロセスによりエチレンオキシドを製造し、図3(a)に示すように副生EGの濃縮を行った。なお、副生EG濃縮塔へのフィード液は4系統が存在する。すなわち、副生EG濃縮塔へのフィード液は、図1中のEO系排水1、2、CO₂系排水、EG系排水である。そして、EO系排水1は放散塔の塔底液を一部抜き出したもの、EO系排水2は脱水塔の塔底液をEG化处理したもの、CO₂系排水はCO₂吸収塔から取り出された液、EG系排水は濃縮されたエチレングリコールを精製するエチレングリコール精製工程において発生する排水である。また、4系統存在する副生EG濃縮塔へのフィード液のうち2系統がEO系由来であり、残りは炭酸ガス系由来、およびEG系由来である。ここで4系統の排水を、高濃度のEGを含む「A」系統（2つのEO系由来排水）と低濃度のEGを含む「B」系統（炭酸ガス系由来排水およびEG系由来排水）の2つに分類して記載する。すなわち、A系統の排水はEO系排水1（A-1）とEO系排水2（A-2）とを合わせたものであり、B系統の排水はCO₂系排水（B-1）とEG系排水（B-2）を合わせたものである。A系統の排水の組成は、1, 4-ジオキサン 0.0023質量%、水 87.4質量%、EG 12.6質量%であり、B系統の排水の組成は、1, 4-ジオキサン 0.0015質量%、水 99.2質量%、EG 0.043質量%であった。組成分析の結果、B系統の排水にも1, 4-ジオキサンが含有されているため、A系統の排水だけでなくB系統の排水中の1, 4-ジオキサンも処理する

ことが必要になったため、A、B両排水を一元化処理することを試みた。

[0080] 副生EG濃縮塔として棚段塔を用いた。運転圧力は0.11MPaG、塔頂温度は122℃、塔底温度は155℃、塔底EG濃度は85質量%であった。フィードA、Bは、いずれも副生EG濃縮塔の塔底部にフィードした。また、塔頂および塔底に抜出ラインを設けており、塔頂より1,4-ジオキサンを含んだ有機物含有水であるEOG排水を、また塔底より副生EG濃縮液を抜出した。このときのEOG排水中の1,4-ジオキサン濃度は31.1mg/Lであった。また、EOG排水中のTOC濃度は190質量ppmであった。なお、EOG排水とは、副生エチレングリコール濃縮塔から排出される排水副生エチレングリコール濃縮塔から排出される排水を指し、具体的には、EO系排水1、EO系排水2、EG系排水、CO₂系排水1を副生エチレングリコール濃縮塔に導入し、副生エチレングリコールや1,4-ジオキサン等をカットした後に活性汚泥に送られる排水を指す。また、A系統、B系統の排水の処理量は、A1系統：一日あたり230m³、A2系統：一日あたり50m³、B1系統：一日あたり30m³、B2系統：一日あたり50m³であった。

[0081] ここで、EOG排水中の1,4-ジオキサン濃度は、1,4-ジオキサン濃度[mg/L] = EOG排水中1,4-ジオキサン質量[mg] / EOG排水体積[L] で求められる。

[0082] 1,4-ジオキサン濃度は、以下の方法・条件で決定した。

[0083]

[表1]

1. 4-ジオキサン測定法

1. 装置、器具

(1) ガスクロマトグラフィー

株式会社島津製作所製 GC-2010Plus+水素炎イオン化検出器(FID検出器)

使用ガス:・Heガス(キャリアー) ・N₂ガス(メイクアップガス)

・水素ガス(FID用) ・Air(FID用)

(2) オートサンプラー 株式会社島津製作所製 AOC-20i

(3) データ処理ソフト 株式会社島津製作所製 LabSolution ver.5.57 SP1

(4) キャピラリーカラム Agilent J&W製 DB-WAXETR 0.32mmI.D.×50m×1μmFilm

2. 試薬

(1) 試薬 特級 1, 4-ジオキサン

(2) 純水 蒸留凝縮水

3. 測定及び装置設定条件

(1) 各供給ガスを規定量、ガスクロマトグラフィーに流す。

水素ガス:40ml/min Air:400ml/min

(2) 測定装置を以下の条件に調整する。

気化室部温度 280℃

カラム恒温部温度 60℃

検出器部(FID)温度 280℃

①サンプル注入量 2.0μL

②カラム流入条件

注入モード スプリットモード

制御モード 線速モード

圧力 141.5kPa

全流量 36.7ml/min

カラム流量 3.06ml/min

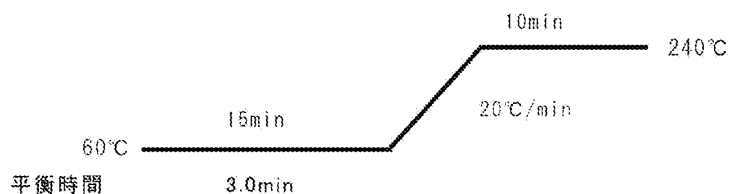
カラム線速度 40cm/sec

セプタムパージ流量 3.0ml/min

スプリット比 10

③カラム昇温条件

測定開始初期60℃にて15分保持後、昇温速度20℃/minで240℃に到着後、10分保持して測定を終了する。



[0084] また、EOG排水中のTOC濃度は、 $\text{TOC濃度 [質量 ppm]} = \text{EOG排水中全有機炭素質量 [kg]} / \text{EOG排水質量 [kg]} \times 1,000,000$ で求められる。

[0085] TOC濃度は、以下の方法・条件で決定した。

[0086]

[表2]

TOC測定法

1. 装置、器具

オンライン全有機体炭素・全窒素計 株式会社島津製作所製 TOCN4100

2. 測定原理

燃焼触媒酸化/NDIR法(CO₂測定)

3. IC処理

前処理(酸性化-通期処理)により除去

[0087] 副生エチレングリコール濃縮塔における必要蒸気量は20.2 t/hであった。必要蒸気量はオリフィス式流量計により得た。

[0088] また、EOG排水を活性汚泥処理した後の最終排水についての1,4-ジオキサン濃度は2.02 mg/Lであった。この結果の通り、1,4-ジオキサン濃度は排出基準である0.5 mg/Lを超えており、A、B両排水を一元化処理することは困難であることが判明した。

[0089] なお、活性汚泥処理は、株式会社日本触媒川崎製造所浮島工場（神奈川県川崎市川崎区浮島町10-12）のフルスケール活性汚泥システムにて行った。汚泥滞留時間（SRT: Solids retention time）を2日、水理学的滞留時間（HRT: Hydraulic retention time）を1日に設定した。また、活性汚泥浮遊物質（MLSS）が3,000～8,000 mg/L程度となるように適宜調整した。溶存酸素量（DO）を2～10 mg/Lに、温度を20～30℃に、pHを6～8に調整した。

[0090] [実施例1]

比較例1において、副生EG濃縮塔の形式を垂直分割型蒸留塔に変更した。（図3（b））そして、処理量、蒸気量は比較例1と同様にしてエチレンオキシドの製造を行い、副生EGの濃縮を行った。運転圧力は0.11 MPa G、塔頂温度は122℃、塔底温度は155℃、塔底EG濃度は85質量%であった。なお、垂直分割型蒸留塔に変更したことによって、EOG排水の抜出箇所は塔頂から塔中腹部に変更し、塔頂からは1,4-ジオキサン濃縮水を抜出す設備構成とした。フィードA、Bは、いずれも副生EG濃縮塔の分割部中段の分配部にフィードした。その他の条件は比較例1と同様であ

った。E O G排水中の1, 4-ジオキサン濃度は0. 11 mg/L以下であった。また、E O G排水中のT O C濃度は190質量ppmであり、副生エチレングリコール濃縮塔における必要蒸気量は20. 2 t/hであった。E O G排水を活性汚泥処理した後の最終排水についての1, 4-ジオキサン濃度は0. 090 mg/L以下であった。

[0091] [実施例2]

実施例1において、副生E G濃縮塔のフィードAおよびフィードBのフィード箇所を異なる位置とした。そして、処理量を実施例1と同様にしてエチレンオキシドの製造を行い、副生E Gの濃縮を行った(図3(c))。E O G排水中の1, 4-ジオキサン濃度は0. 11 mg/L以下であった。また、E O G排水中のT O C濃度は190質量ppmであり、副生エチレングリコール濃縮塔における必要蒸気量は16. 9 t/hであった。E O G排水を活性汚泥処理した後の最終排水についての1, 4-ジオキサン濃度は0. 090 mg/L以下であった。

[0092] [実施例3]

実施例2において、副生エチレングリコール濃縮塔への供給蒸気量を実施例1と同様にした。そして、処理量を実施例2と同様にしてエチレンオキシドの製造を行い、副生E Gの濃縮を行った。E O G排水中の1, 4-ジオキサン濃度は0. 11 mg/L以下であった。また、E O G排水中のT O C濃度は150質量ppmであった。E O G排水を活性汚泥処理した後の最終排水についての1, 4-ジオキサン濃度は0. 09 mg/L以下であった。

[0093] 下記表1に、各実施例および比較例の定常運転時における運転条件、排水中の1, 4-ジオキサン濃度、および運転に必要なとされた水蒸気の量(必要蒸気量、蒸気使用量)を示す。表1中、E O G排水は図2における排出口cからの拔出液(サイドカット液)を指す。

[0094]

[表3]

表1

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3
副生 EG 濃縮塔	棚段塔	垂直分割型 蒸留塔	垂直分割型 蒸留塔	垂直分割型 蒸留塔
フィード A 供給箇所	塔底部	分割部中段	分割部中段	分割部中段
フィード B 供給箇所	塔底部 (フィード A と 同一箇所)	分割部中段 (フィード A と 同一箇所)	分割部中段 (フィード A と 非同一箇所)	分割部中段 (フィード A と 非同一箇所)
排水中 1, 4 – ジオキサン濃度	EOG 排水(mg/L)	≦0.11	≦0.11	≦0.11
	最終排水(mg/L)	≦0.09	≦0.09	≦0.09
	EOG 排水中 TOC (質量 ppm)	190	190	150
必要蒸気量	20.2	20.2	16.9	20.2

- [0095] 表 1 に示す結果から、本発明によれば、排水中の 1, 4 – ジオキサンの濃度を排水基準値を下回る濃度に低減できることがわかった。
- [0096] 比較例 1 と実施例 1 との比較から、副生 EG 濃縮塔のタワーの形式を垂直

分割型蒸留塔に変更したことにより、E O G排水中の1, 4-ジオキサン濃度を、比較例1の31.1 mg/Lに対して実施例1の0.1 mg/L以下まで低減できた。これにあたり、リボイラー・コンデンサーといった高い製作費用が想定される大型付帯機器については比較例1で示した棚段塔から変更を必要としないため、比較的安価な建設コストであり、かつ設置面積は比較例1と同等である。また、実施例1では、必要蒸気量は比較例1より増加することなく、1, 4-ジオキサン濃度の低減を達成できた。

[0097] さらに、実施例1および2の比較から、高濃度のエチレングリコールを含むフィードAと、低濃度のエチレングリコールを含むフィードBとを、異なる位置に供給し、一般には液のフィード箇所としない垂直分割型蒸留塔の分配部にフィードBを供給することで、必要蒸気量すなわちランニングコストを大幅に低減できることがわかった。また、実施例2および3の比較から、ランニングコストをタワーの形式を変更する前と同様にすることで、E O G排水中におけるT O C濃度を低減できることがわかった。

[0098] 本出願は、2018年8月10日に出願された日本国特許出願第2018-151727号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として引用されている。

符号の説明

- [0099] 1、3、5 濃縮部
2、4 回収部
6 中仕切り
7 凝縮器
8 蒸発器
10 垂直分割型蒸留塔
A、B、C 蒸留部
a、b フィード
c 排出口

請求の範囲

- [請求項1] エチレンを銀触媒の存在下、分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化させるエチレン酸化反応工程において生成したエチレンオキシドを含有する反応生成ガスをエチレンオキシド吸収塔へ供給し、前記エチレンオキシド吸収塔へ供給された吸収液と接触させ、エチレンオキシドを含有する前記エチレンオキシド吸収塔の塔底液をエチレンオキシド放散塔へ供給して、前記エチレンオキシド放散塔の塔底部を加熱することによって前記エチレンオキシド放散塔の塔頂部よりエチレンオキシドを含む蒸気を得ることを含む、エチレンオキシドを製造する工程と、
- 前記エチレンオキシド放散塔の塔底液の一部を抜き出して副生エチレングリコール濃縮塔に供給して、前記エチレンオキシドを製造する工程において副生するエチレングリコールを濃縮し、前記エチレンオキシドを製造する工程において副生する 1, 4-ジオキサンを蒸留分離する工程と、
- を含み、
- 前記副生エチレングリコール濃縮塔は、垂直分割型蒸留塔である、エチレンオキシドおよびエチレングリコールの製造方法。
- [請求項2] 前記副生エチレングリコール濃縮塔から排出される排水中の 1, 4-ジオキサン濃度が、0.5 mg/L 以下である、請求項 1 に記載の方法。
- [請求項3] 前記エチレンオキシド放散塔の塔頂部より得られたエチレンオキシドを含む蒸気を凝縮させて得られる水溶液を脱水塔に供給し、前記脱水塔の塔頂部から得られるエチレンオキシド濃度の高い蒸気を凝縮させて得られる留分を軽質分分離塔に導き、前記軽質分分離塔の塔底液を加熱して軽質分を分離する工程を含み、
- 前記脱水塔の塔底部から排出される排水の一部を前記副生エチレングリコール濃縮塔に供給する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

- [請求項4] 前記エチレンオキシド吸収塔の塔頂部から排出される炭酸ガス含有ガスの少なくとも一部を炭酸ガス吸収塔へ供給し、前記炭酸ガス含有ガスを吸収液と接触させて得られる炭酸ガス濃厚吸収液を前記炭酸ガス吸収塔の塔底液として抜き出して炭酸ガス放散塔の上部へ供給し、前記炭酸ガス濃厚吸収液から炭酸ガスを放散させて前記炭酸ガス放散塔の塔頂部から排ガスとして排出させる炭酸ガス回収工程をさらに含み、
- 前記炭酸ガス回収工程から排出される排水を前記副生エチレングリコール濃縮塔に供給する、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項5] 濃縮されたエチレングリコールを精製するエチレングリコール精製工程をさらに含み、
- 前記エチレングリコール精製工程において発生する排水の一部を前記副生エチレングリコール濃縮塔に供給する、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項6] 前記副生エチレングリコール濃縮塔に供給するフィード液の供給箇所が前記フィード液のエチレングリコール濃度に応じて異なる、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項7] 前記副生エチレングリコール濃縮塔において、1, 4-ジオキサンを含む低沸点成分を塔頂部で濃縮し、濃縮液を廃液燃焼設備にて処理する、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。