

## 明 細 書

発明の名称：エチレンオキシドの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、エチレンオキシド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、特開昭62-103072号公報を参照）。

[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、精留工程、脱水工程、軽質分分離工程、重質分分離工程などからなっている。

[0004] なお、エチレンオキシド吸収塔の塔頂部から排出される未反応エチレン、副生した炭酸ガス（二酸化炭素； $\text{CO}_2$ ）や水、さらには不活性ガス（窒素、アルゴン、メタン、エタン等）を含む排出ガスについては、そのままエチレン酸化工程に循環させるか、またはその一部を抜き出し、炭酸ガス吸収塔に導きアルカリ性吸収液により炭酸ガスを選択的に吸収させ、この吸収液を炭酸ガス放散塔に供給して炭酸ガスを放散回収することが通常行われている（例えば、特開昭60-131817号公報を参照）。

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] ここで、エチレンオキシド精製系から排出される未凝縮ガスはエチレンオ

キシドを含有していることから、当該未凝縮ガスについてはエチレンオキシド再吸収塔へ供給することでエチレンオキシドを再度吸収し、得られた吸収液をエチレンオキシド精製系へ再循環させることでエチレンオキシドを回収することが行われている。

[0006] しかしながら、このようにエチレンオキシド再吸収塔においてエチレンオキシドを回収しようとする、エチレンオキシドを吸収した後の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送る過程やエチレンオキシド放散塔において、エチレンオキシドの一部に水分子が付加してエチレングリコールが生成する反応が起こる。このようなエチレングリコールの副生は、より高純度のエチレンオキシドをより高い取得率で製造するための障害となる。したがって、かようなエチレングリコールの副生を抑制する手段の開発が望まれている。なお、エチレンオキシド製造プロセスの系内でのエチレングリコールの濃縮を防止する目的で、エチレングリコールの一部を系外へ排出したりエチレングリコール製造プラントへ送ったりするという対処が従来採られているが、これらの対処ではエチレンオキシドの取得率が低下してしまうという問題がある。

[0007] そこで本発明は、エチレンオキシドの製造プロセスにおけるエチレングリコールの副生量を低減させ、エチレンオキシドの取得率を向上させうる手段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

[0008] 本発明者らは、上述した課題の解決を図るべく、鋭意研究を行った。その結果、エチレンオキシド再吸収塔の運転圧力を従来よりも小さくすることにより、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。

[0009] すなわち、本発明の一形態は、エチレンオキシド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精製系へ供給し、前記エチレンオキシド精製系から排出されるエチレンオキシド含有未凝縮ガスをエチレンオキシド再吸収塔へ供給する工程を含む。そして、当該製造方法は、エチレンオキシド再吸収塔の運転圧力を3～50kPa gaugeとする点に特徴がある。

### 発明の効果

[0010] 本発明によれば、エチレンオキシドの製造プロセスにおけるエチレングリコールの副生量が低減され、エチレンオキシドの取得率が向上する。また、副次的な効果として、エチレンオキシド製造プロセスの系外へ排出すべき副生エチレングリコールの濃縮に要する蒸気量や、副生エチレングリコール系外へ排出する際に必要になる投入水量が削減されるという、工業的に見てきわめて有利な効果が奏される。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の一実施形態に係るエチレンオキシドの製造方法を実施するエチレンオキシドの製造プロセスの構成例を示すブロック図である。

[図2]図2は、本発明の一実施形態に係るエチレンオキシドの製造プロセスを実施するためのプロセスの構成例を示すブロック図である。図2は、後述する実施例で採用された放散工程に対応している。

[図3]放散されたエチレンオキシドが最終的に精製されるまでの精留工程の構成例を示すブロック図である。

### 発明を実施するための形態

[0012] 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。

[0013] 《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

は、本発明の一実施形態に係るエチレンオキシドの製造方法を実施するエチレンオキシドの製造プロセスの構成例を示すブロック図である。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、および精製系の3つの系から構成されている。

[0014] 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。

[0015] 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、昇圧ブロワ4で昇圧された後、熱交換器（図示せず）で加熱されてエチレン酸化反応器1に供給される。エチレン酸化反応器1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（図示せず）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）2に供給される。具体的には、反応生成ガスは吸収塔2の塔底部から供給される。一方、吸収塔2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2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もその実質量が同時に吸収される。なお、吸収塔2に供給され

る反応生成ガスの温度は、好ましくは約 $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ 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シ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 $5\sim 12$ であり、より好ましくは $6\sim 11$ である。

[0016] 吸収塔2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2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 $0.5\sim 5$ 容量%、好ましくは $1.0\sim 4$ 容量%であり、吸収塔2の操作圧は $0.2\sim 4.0\text{MPa gauge}$ 、好ましくは $1.0\sim 3.0\text{MPa gauge}$ 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( $\text{L/V}$ )は、通常 $0.30\sim 2.00$ 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( $\text{GHSV [NTP]}$ )は、通常 $400\sim 6000\text{h}^{-1}$ である。

[0017] 吸収塔2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2の塔頂部から導管3を通じて排出される。そして、この排出ガスは、昇圧プロワ4によって圧力を高められた後、導管5を通じてエチレン酸化反応器1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（1.0～3.0 MPa gauge程度の圧力）条件下にて行われる。このため、吸収塔2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、昇圧ブロワ4等の昇圧手段を用いて昇圧する必要があるのである。

[0018] 《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2の塔頂部から排出されるガスの少なくとも一部を、昇圧ブロワ4等の昇圧手段により昇圧し、導管6を通じて炭酸ガス吸収塔7へ供給する。以下、図1を参照しつつ、炭酸ガス吸収塔7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。

[0019] 上述したように吸収塔2の塔頂部から排出されるガスが加圧されて炭酸ガス吸収塔7へ導入される場合、その際のガス圧力は0.2～4.0 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7の後段には炭酸ガス放散塔8が設置されており、この炭酸ガス放散塔8の塔底部からはアルカリ性吸収液が炭酸ガス吸収塔7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7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7の塔頂部から排出される未吸収ガスは導管3へ循環され、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1へ循環される。

[0020] 炭酸ガス吸収塔7において炭酸ガスを吸収した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、塔底部にリボイラー9を備えた炭酸ガス放散塔8の上部に供給される。炭酸ガス放散塔8の上部の供液部において吸収液は、炭酸ガス吸収塔7と炭酸ガス放散塔8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、吸収液中の10～30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 8 の塔頂部から排出される。

[0021] 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吸収液は、供液部の下方に設けられた気液接触部 10 に入り、リボイラー 9 より発生した蒸気および気液接触部 10 以下の部分から発生した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、気液接触部 10 の最上部から下方、好ましくは気液接触に必要な一理論段数以上に相当する気液接触部の下部の炭酸ガス放散塔 8 の内部から、高純度の炭酸ガスが得られる。すなわち、気液接触部 10 で炭酸ガス吸収液中の不活性ガスは、下部から上昇してくるごく微量の不活性ガスを含む炭酸ガスと水蒸気とによって向流気液接触を起こして放散され、これにより不活性ガスの濃度は極めて低くなる。したがって、この放散後のガスを取り出せば高純度の炭酸ガスが得られる。

[0022] 《精製系》

吸収塔 2 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 2 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、精留工程、脱水工程、軽質分分離工程、重質分分離工程などからなっている。以下、図 2 および図 3 を参照しつつ、これらのうちのいくつかの工程からなる精製系について説明する。図 2 は、本発明の一実施形態に係るエチレンオキシドの製造プロセスを実施するためのプロセスの構成例を示すブロック図である。

[0023] 吸収塔 2 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） 11 へ供給される前に、通常は放散塔 11 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、図 2 に示すように、吸収塔 2 の塔底液（吸収液）は導管 12 を通じて熱交換器 13 へ供給される。

そして、この熱交換器 13 において、放散塔 11 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 14 によって加熱され、吸収塔 2 の塔底液（吸収液）は 70～110℃程度の温度まで加熱される。本実施形態において、放散塔 11 の塔底液との熱交換によって加熱された吸収塔 2 の塔底液（吸収液）は、導管 15 を通じて気液分離タンク 16 に供給される。気液分離タンク 16 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 17 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 18 を通じて放散塔 11 の上部へ供給される。なお、導管 18 のように特に高温条件下でエチレンオキシドが水と共存する部位については、その配設距離を可能な限り短くするように配慮することで、吸収液の滞留時間を短くすることができ、その結果、エチレングリコールの副生の防止に資することができる。

[0024] 続いて、例えば、図 2 に示すように水蒸気等の加熱媒体を加熱器 19 へ供給し、当該加熱器 19 において加熱された加熱媒体を用いて放散塔 11 を加熱するか、または、放散塔 11 の塔底部へ直接水蒸気を供給することによって放散塔 11 を加熱する。このようにして放散塔 11 が加熱されることによって、放散塔 11 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 11 の塔頂部から導管 20 を経て排出される。なお、放散塔 11 の操作条件は、運転圧力（塔頂圧力）が 3～60 kPa gauge であり、好ましくは 3～30 kPa 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 11 の温度条件としては、塔頂温度は好ましくは 101～115℃であり、塔底温度は好ましくは 101～110℃である。

[0025] エチレンオキシドが放散された後の残部の吸収液は、図 2 に示すように、

放散塔 1 1 の塔底液として抜き出され、吸収塔 2 における吸収液として吸収塔 2 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 2 へと供給してもよい。また、吸収塔 2 へ供給される吸収液中の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 2 と放散塔 1 1 との間を循環する吸収液の一部は放散塔 1 1 の塔底部から抜き出される。ここで、放散塔 1 1 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 2 1 および導管 2 2 を通じて抜き出される。抜き出された液は、燃焼処理に供されるか、または、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。さらに、場合によっては、抜き出された液に含まれるエチレングリコールをそのまま、またはエチレングリコール濃縮工程を経た後に、特公昭 4 5 - 9 9 2 6 号公報や特公平 4 - 2 8 2 4 7 号公報等の開示されているような化学的処理のほか、場合によっては物理的処理を施すことによって、繊維グレード製品として回収することも可能である。

[0026] なお、放散塔 1 1 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 2 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。

[0027] 放散塔 1 1 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、導管 2 0 を通じて、導管 2 3 および導管 2 4 に冷却水が通る放散塔凝縮器 2 5 へ送り、凝縮液は導管 2 6 を通じて放散塔 1 1 の塔頂部へ還流し、未凝縮蒸気は導管 2 7 を通じて脱水塔 2 8 (図 3) へ供給される。

- [0028] 脱水塔 28 に供給されたエチレンオキシドを含む蒸気は、導管 29 を通じ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、塔底から抜き出されるエチレンオキシド濃度の低い液は導管を通して放散塔凝縮器 25 へ送られる。
- [0029] 脱水塔 28 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、導管 30 を通じて、導管 31 および導管 32 に冷却水が通る脱水塔凝縮器 33 へ送り、凝縮液の一部は導管 29 を通じて脱水塔 28 の塔頂部へ還流し、脱水塔凝縮器 33 の未凝縮蒸気（エチレンオキシド含有未凝縮ガス）は導管 34 を通じて図 1 に示すエチレンオキシド再吸収塔（以下、単に「再吸収塔」とも称する）35 へ供給される。
- [0030] 脱水塔凝縮器 33 の凝縮液の残部は導管 36 を通じて軽質分分離塔 37 へ供給される。軽質分分離塔 37 の加熱器 38 により水蒸気等の加熱媒体で導管 39 を通じて加熱する方式により加熱し、軽質分分離塔 37 の塔頂部より軽質分を含むエチレンオキシド蒸気は導管 40 を通じて導管 41 および導管 42 に冷却水が通る軽質分分離塔凝縮器 43 へ送り、凝縮液は導管 44 を通じて軽質分分離塔 37 の塔頂部へ還流し、軽質分分離塔凝縮器 43 の未凝縮蒸気（エチレンオキシド含有未凝縮ガス）は導管 45 を通じてエチレンオキシドを回収するため図 1 に示す再吸収塔 35 へ供給される。
- [0031] 軽質分分離塔 37 の塔底液は導管 46 を通じてエチレンオキシド精留塔（以下、単に「精留塔」とも称する）47 へ供給される。精留塔 47 の加熱器 48 へ圧力 0.05～0.10 MPa gauge 程度の水蒸気を供給し、精留塔 47 の塔底温度 35～80℃、精留塔 47 の塔底圧力 0.10～0.80 MPa gauge で精留を行い、精留塔 47 の塔頂部から、塔頂温度 35～75℃、塔頂部圧力 0.10～0.80 MPa gauge のエチレンオキシド蒸気を、導管 49 および導管 50 に冷却水が通る精留塔凝縮器 51 へ送り、エチレンオキシドを液化させ、一部は導管 52 を通じて精留塔 47 の塔頂部へ還流液として供給し、残部は導管 53 を通じて製品エチレンオキシド（製品 EO）として抜き出す。精留塔凝縮器 51 の未凝縮蒸気（エチ

レンオキシド含有未凝縮ガス）は導管 5 4 を通してエチレンオキシドを回収するため図 1 に示す再吸収塔 3 5 へ供給される。

[0032] なお、精留塔 4 7 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 5 5 を通して抜き出される。

[0033] 上述したように、精製系から排出される未凝縮蒸気（図 3 に示す実施形態では、脱水塔凝縮器 3 3、軽質分分離塔凝縮器 4 3、および精留塔凝縮器 5 1 由来の未凝縮蒸気）はエチレンオキシドを含有している。このため、これらの未凝縮蒸気は、図 1 に示す再吸収塔 3 5 へ供給される。

[0034] 再吸収塔 3 5 では、上述した吸収塔 2 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。ここで、再吸収塔 3 5 においてエチレンオキシドの再吸収に用いられる吸収液の組成や pH、再吸収塔の形態（棚段塔形式または充填塔形式）などについては、吸収塔 2 について上述したのと同様であるため、ここでは詳細な説明を省略する。一方、本発明は、再吸収塔 3 5 の運転圧力に特徴を有するものである。従来、再吸収塔 3 5 の運転圧力は、100～150 kPa gauge 程度に設定されていた（後述する比較例を参照）。これに対し、本発明では、後述する実施例に示すように、再吸収塔 3 5 の運転圧力を 3～50 kPa gauge とする。このような構成とすることによって、驚くべきことに、エチレンオキシドの製造プロセスにおけるエチレングリコールの副生量が低減され、エチレンオキシドの取得率が向上することが本発明者らの検討によって見出された。また、その結果として、エチレンオキシド製造プロセスの系外へ排出すべき副生エチレングリコールの濃縮に要する蒸気量や、副生エチレングリコール系外へ排出する際に必要になる投入水量が削減されるという、工業的に見てきわめて有利な効果も奏されることが判明した。なお、このような優れた効果が奏されるメカニズムとしては、再吸収塔の上流工程である放散塔の運転圧力が低下することで、放散塔の運転温度や吸収塔から放散塔への導管を流れる吸収液の温度が低下し、エチレングリコールの副生が抑制されるものと推定され

ている。なお、エチレンオキシド放散塔 11 から脱水塔 28 経由でエチレンオキシド再吸収塔 35 へ至る導管 20、27、34 には、圧力調節弁を設けないことが好ましい。

[0035] 再吸収塔 35 の塔底液は、導管 56 を通じて、上述した吸収塔 2 の塔底液と同様に精製系（本実施形態では、具体的には放散塔 11）へと循環される。より詳細には、図 2 に示す導管 12 へと循環され、予め加熱された後に、放散塔 11 へ導入される。

[0036] 一方、再吸収塔 35 において吸収されなかった未凝縮ガスは、再吸収塔 35 の塔頂部から導管 57 を通じて排出される。一実施形態において、導管 57 を通じて排出された未凝縮ガスは、ガス圧縮機 58 によって圧力を高められた後、吸収塔 2 へと循環される。ただし、再吸収塔 35 の塔頂部から排出される未凝縮ガスには炭酸ガスが多く（通常は 5～60 体積％程度）含まれていることから、当該未凝縮ガスを吸収塔 2 に循環させると、吸収塔 2 から炭酸ガス吸収塔 7 に供給されるガス中の炭酸ガス量が増加する。そうすると、炭酸ガス吸収塔 7 および炭酸ガス放散塔 8 で処理される炭酸ガス量が増加し、炭酸ガス放散塔 8 のリボイラー 9 に投入する蒸気量を増やす必要が生じたり、炭酸ガス吸収促進剤の投入量を増やす必要が生じたりする可能性がある。したがって、再吸収塔 35 の塔頂部から導管 57 を通じて排出された未凝縮ガスは、ガス圧縮機 58 によって圧力を高められた後、炭酸ガス吸収塔 7 へ供給してもよい。このような構成とすることによって炭酸ガス吸収塔 7 へ供給されるガスの流量はわずかに増加するにすぎないが、上述したようにエチレンオキシド再吸収塔の塔頂部から排出される未凝縮ガスには炭酸ガスが多く（通常は 5～60 体積％程度）含まれている。したがって、再吸収塔 35 の塔頂部から排出されるエチレンオキシド含有未凝縮ガスを炭酸ガス吸収塔 7 へ供給すると、炭酸ガス吸収塔 7 へ供給されるガス中の炭酸ガス濃度はわずかに増加することになる。このように、本発明によれば、より高濃度の炭酸ガスを含むガスを炭酸ガス系へ導入することによって、工業的に有利な種々の効果を奏することができるのである。

[0037] なお、再吸収塔 3 5 の塔頂部から導管 5 7 を通じて排出される未凝縮ガスの圧力を高めるためのガス圧縮機 5 8 の吸込圧力は、微加圧であることが好ましい。具体的には、3 ～ 5 k P a g a u g e であることが好ましい。かような構成とすることで、大気からガス圧縮機 5 8 への酸素流入を防ぐことができる。

[0038] また、再吸収塔 3 5 の塔頂部から排出される未凝縮ガス中には反応原料であるエチレンが含まれているが、上述したように炭酸ガス吸収塔 7 の塔頂部から排出される未吸収ガスは導管 3 を経由してエチレン酸化反応器 1 へ循環されるし、エチレンは炭酸ガス吸収塔 7 においてほとんど吸収されないことから、上述のような構成を採ったとしても、反応原料であるエチレンのロスが生じる虞はない。

### 実施例

[0039] 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は限定されない。

[0040] [比較例]

図 1 ～図 3 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た。この際、再吸収塔 3 5 の運転圧力（塔頂圧力）を 1 2 0 k P a g a u g e とした。

[0041] [実施例]

図 1 ～図 3 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た。この際、再吸収塔 3 5 の運転圧力（塔頂圧力）を 1 0 k P a g a u g e とした。

[0042] 上述した比較例および実施例に係る製造プロセスを実施した結果、エチレンオキシド放散塔の各種の運転条件は下記の表 1 に示す通りとなった。

[0043] [表1]

| 運転条件                    | 実施例 | 比較例 |
|-------------------------|-----|-----|
| 再吸収塔運転圧力（塔頂）[kPa gauge] | 10  | 120 |
| 放散塔塔頂圧力 [kPa gauge]     | 30  | 140 |
| 放散塔塔底圧力 [kPa gauge]     | 38  | 148 |
| 放散塔塔底温度 [°C]            | 110 | 128 |

[0044] また、上述した比較例および実施例に係る製造プロセスを実施した結果、製造プロセスにおける各部位におけるエチレンオキシド流量は下記の表 2 に示す通りとなった。

[0045] [表2]

| 運転条件                    | 実施例 | 比較例 |
|-------------------------|-----|-----|
| 吸収塔供給エチレンオキシド流量 [kg/hr] | 100 | 100 |
| 吸収塔塔頂エチレンオキシド流量 [kg/hr] | 0   | 0   |
| 放散塔塔頂エチレンオキシド流量 [kg/hr] | 97  | 92  |
| 放散塔塔底エチレンオキシド流量 [kg/hr] | 0   | 0   |
| エチレンオキシド取得率 [%]         | 97  | 92  |

[0046] 表 2 に示す結果から明らかなように、本実施例では、上述した比較例と比べて、エチレンオキシドの取得率が大幅に向上していることがわかる。また、エチレンオキシドの取得率が向上することによりもたらされる副次的な効果として、エチレンオキシド製造プロセスの系外へ排出すべき副生エチレングリコールの濃縮に要する蒸気量や、副生エチレングリコール系外へ排出する際に必要になる投入水量が削減されるという効果も奏される。

[0047] 上述した実施例と比較例との対比から、本発明に係るエチレンオキシドの製造プロセスにおけるエチレンオキシドの製造方法によれば、エチレンオキシドの製造プロセスにおける種々の有利な効果がもたらされることが示された。年産数十万トン規模というエチレンオキシド生産量に鑑みれば、本発明が果たす産業上の貢献には計り知れないものがある。

[0048] 本出願は、2013年3月29日に出願された日本特許出願番号2013-074174号に基づいており、その開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

## 符号の説明

- [0049]
- 1 エチレン酸化反応器
  - 2 エチレンオキシド吸収塔
  - 4 昇圧ブロウ
  - 7 炭酸ガス吸収塔
  - 8 炭酸ガス放散塔

## 9 リボイラー

10 気液接触部

11 エチレンオキシド放散塔

13 熱交換器

14 加熱器

16 気液分離タンク

19 放散塔加熱器

25 放散塔凝縮器

28 脱水塔

33 脱水塔凝縮器

35 エチレンオキシド再吸収塔

37 軽質分分離塔

38 軽質分分離塔加熱器

43 軽質分分離塔凝縮器

47 エチレンオキシド精留塔

48 精留塔加熱器

51 精留塔凝縮器

58 ガス圧縮機

## 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精製系へ供給し、前記エチレンオキシド精製系から排出されるエチレンオキシド含有未凝縮ガスをエチレンオキシド再吸収塔へ供給する工程を含むエチレンオキシドの製造方法であって、
- 前記エチレンオキシド再吸収塔の運転圧力（塔頂圧力）を3～50 kPa gaugeとすることを特徴とする、エチレンオキシドの製造方法。
- [請求項2] 前記エチレンオキシド放散塔の運転圧力（塔頂圧力）を3～60 kPa gaugeとすることを特徴とする、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記エチレンオキシド放散塔から前記エチレンオキシド脱水塔経由で前記エチレンオキシド再吸収塔へ未凝縮ガスを供給するための導管に圧力調節弁を設けない、請求項1または2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記エチレンオキシド再吸収塔の未凝縮ガスを昇圧するために用いられる圧縮機の吸込圧力が3～5 kPa gaugeである、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記エチレンオキシド再吸収塔の塔頂部から排出されるエチレンオキシド含有未凝縮ガスを炭酸ガス吸収塔へ供給して炭酸ガスを回収する工程を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載のエチレンオキシドの製造方法。