合物と推定される。

3・5・3 赤外吸収スペクトル 生成繊維状晶を 800°C で 4 時間加熱して β -SiC を酸化した試料について、KBr 法によってえたスペクトル線および Si_4O_{11} と Si_2O_5 を構造単位とする代表的石綿である青石綿と温石綿のスペクトル線を図 8 に示した。

Launer ら⁶⁾によるとケイ酸四面体のいろいろの結合を構造単位にもつ結晶の赤外吸収スペクトルは、Si/O の原子比が増加するとともに最強吸収ピークは低波長側にシフトし、かつその範囲がせまくなる。このとき、 Si_4O_{11} と Si_2O_5 の構造単位の吸収の位置の範囲は大体同等であり、Si-O 振動ピークは 660~1250 cm^{-1} 波

数間を考えればよい。図 8 から、石綿状晶の最強ピーク範囲は同一条件下では両構造単位間に存在し、かつ最強ピーク位置の 1090 cm^{-1} はかなり低波長側にあるので、これからも Si_2O_5 を構造単位とする結晶の存在が推定される。また、820 cm^{-1} 付近のピークがかなり強く、880 cm^{-1} 付近のピークは認められず、かつ 1400~1600 cm^{-1} 間の吸収の様相を考えると、 Si_4O_{11} を構造単位とする結晶の存在も推定されよう。

(昭和 40 年 11 月、第 10 回人工鉱物討論会講演)

本研究遂行に当り実験に協力された高橋匡司君に謝意を表す。なお、本研究は文部省機関研究費の一部により行なわれた。

6) P. J. Launer, *Am. Mineral.*, 37, 764 (1952).

硫酸水溶液中におけるスルファミン酸と硫酸アンモニウムとの溶解度と スルファミン酸製造における副生硫安の分離

(昭和 42 年 9 月 19 日 受理)

伊 藤 幸 夫^{*1}

アンモニアと三酸化イオウとの反応でイミド二硫酸アンモニウムをつくり、これを硫酸水溶液で加水分解してスルファミン酸を製造する方法において、使用硫酸量をなるべく少なくし、廃酸、全副生硫安の量を少なくする条件を見いだすため、0, 40, 70°C の種々の濃度の硫酸水溶液中におけるスルファミン酸と硫酸アンモニウムとの溶解度を測定して NH_4^+ , H^+ || SO_3NH_2^- , SO_4^{2-} - H_2O 系の溶解度図をつくり、スルファミン酸製造における硫酸の最適濃度および温度を再検討した。

その結果、従来の方法では 60~80%, 10~40°C とくに 75~80%, 40°C の条件が適当で、このとき廃酸をアンモニアで中和すると 1 kg のスルファミン酸の製造に対して約 7 kg の硫安(全副生硫安)が生じる。また硫酸の使用量を少なくする方法として濃硫酸中に直接原料を加える方法、および原料を約 40% の硫酸水溶液中で加水分解して HSO_3NH_2 と $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ を析出させ、この複塩のみ濃硫酸で溶かしさせてスルファミン酸を得る方法を考案した。全副生硫安はそれぞれ 6 kg および 5 kg。

なお原料のイミド二硫酸アンモニウムの代わりにスルファミン酸アンモニウムを用いると、全副生硫安量は約 1/2 になる。

1 緒 言

わが国ではスルファミン酸は合成甘味剤シクロヘキシルスルファミン酸ナトリウムの製造原料を始め金属の酸洗い、高級アルコールのスルホン化剤、メッキ用、脱亜硝酸剤、パルプ漂白などの需要があり、その生産高は現在年間 1 万 t を越え、また輸出もされている。

製造法は従来著者らの研究したアンモニアと三酸化イオウからつくる方法に主としてよってきた。

この方法は接触式硫酸製造法の転化ガスにアンモニアを作用させてイミド二硫酸アンモニウムをつくり、これに水と硫酸を加えて硫酸濃度を約 70% として加水分解するとともに生成したスルファミン酸を析出させて分離し、母液の硫安を含む硫酸水溶液は硫安製造原料として使用するものである。

ところがこの方法では(2)式よりわかるようにスルファミン酸と大体等モルの硫安が副生し、また 70% 前後の硫酸水溶液に対する硫安の溶解度があまり大きくないので、副生硫安を完全に溶かしスルファミン酸だけを析出させるためにはかなり多量の硫

酸が必要となる。したがって母液(廃酸)をアンモニアで中和して硫安とすると多量の硫安^{*2}が生じる。実際にはスルファミン酸 1 t の生産に対して約 10 t の全副生硫安が生じる。これはスルファミン酸の生産量が少なかった時代にはあまり問題にならなかったが、最近その生産量が著しく増大し、一方肥料生産の合理化から硫安の生産が減少する情勢となつて、なるべく廃酸、全副生硫安を少なくすることが望まれるようになってきた。

このためには使用硫酸の量を減少させる研究が必要となった。使用硫酸の量は硫酸水溶液中におけるスルファミン酸と硫酸アンモニウムとの溶解度によってきまるものであるが、従来は 20°C の場合りだけしか測定していなかったので、本研究では 0, 40, 70°C における溶解度を測定し、これに基づいてスルファミン酸製造における最適硫酸濃度および温度を再検討し、また硫酸使用量を減少させる一、二の方法を考案した。

2 実験と結果

2・1 0, 40, 70°C における種々の濃度の硫酸水溶液中におけるスルファミン酸と硫酸アンモニウムとの溶解度

2・1・1 測定方法 溶解度の測定はさきに本誌に発表した 20°C

^{*2} 原料の加水分解によって生じる副生硫安に対してこれを全副生硫安と呼ぶことにする。

1) 内田章五, 伊藤幸夫, 小林悦郎, 工化, 57, 18 (1954).

^{*1} Yukio ITO 工業技術院東京工業試験所：東京都渋谷区本町。

における NH_4^+ , $\text{H}^+ \parallel \text{SO}_3\text{NH}_2^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 系^{*)}の研究^{*)}において用いた試料, 測定方法, 平衡後の分析方法に準じて行なった。ここに 70°C の場合はスルファミン酸の一部が加水分解するという問題があるが, 硫酸アンモニウムが共存する場合はその緩衝作用のため加水分解の速度がスルファミン酸単独の場合に比べて著しく減少し, またその分解生成物は (3) 式に示すように硫酸と硫酸アンモニウムだけであり, この系に含まれている成分であるので, 実際的には測定が可能である。

2.1.2 測定結果 溶解度の測定結果は表 1 (左) に示す。またこれを既報の 20°C の結果¹⁾とともに図 1 に示す。これよりスルファミン酸および硫酸アンモニウムの溶解度は温度とともに著しく増大し, また硫酸濃度が 70°C: 75%, 40°C: 65%, 20°C: 58%, 0°C: 54%, すなわち液底体として NH_4HSO_4 が安定な領域に至って急激に低下することがわかる。

スルファミン酸の溶解度が小さい硫酸濃度の高い範囲について縦軸の目盛を拡大して示すと図 2 のようになる。

表 1 硫酸水溶液中における HSO_3NH_2 と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ との溶解度

温度 (°C)	H_2SO_4 の濃度 (%)	H_2SO_4 水溶液 100g に対する溶解量 (g)		Jänecke 数 (無水物 100 当量 に対する当量数 (H_2O はモル数))				固 相
		HSO_3NH_2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NH_4	SO_3NH_2	H_2O		
0	40.21	12.09	54.96	46.82	7.01	186.9	B, 3.1D	
"	48.09	8.37	56.37	44.43	4.49	150.1	"	
"	54.54	8.22	61.99	43.93	3.97	118.2	1.1D	
"	53.35	6.74	51.96	40.45	3.57	133.2	B, 1.1D	
"	55.38	1.32	17.70	18.98	0.96	175.5	"	
"	64.94	0.55	11.20	11.31	0.38	129.9	"	
"	72.71	0.39	13.80	12.30	0.20	89.3	"	
"	78.69	0.43	19.67	15.61	0.24	62.0	"	
40	50.67	25.52	93.92	52.30	9.67	100.8	B, 3.1D	
"	58.87	21.54	97.33	50.87	7.66	78.9	"	
"	63.86	19.51	102.21	50.70	6.59	65.8	B, 3.1D, 1.1D	
"	64.38	8.83	61.32	39.78	3.90	84.8	B, 1.1D	
"	66.41	3.15	32.59	26.22	1.73	99.1	"	
"	74.00	1.85	27.83	21.61	0.98	74.0	"	
"	76.58	1.74	28.78	21.60	0.89	64.5	"	
"	80.72	1.64	29.51	21.16	0.80	50.7	"	
"	86.08	2.02	39.01	24.94	0.88	32.6	"	
"	91.20	2.43	47.54	27.62	0.97	18.8	"	
50	72.30	3.27	35.25	26.13	1.65	75.3	B, 1.1D	
"	79.85	2.39	35.69	24.62	1.12	51.0	"	
70	0	165.1	172.9	60.5	39.4	128.6	B, Ds	
"	13.7	125.2	151.1	59.3	33.5	124.2	"	
"	32.3	82.1	133.3	57.3	24.0	106.7	"	
"	52.6	51.7	130.0	55.1	14.9	73.6	B, 3.1D	
"	63.6	36.6	123.7	52.8	10.6	57.0	"	
"	66.9	35.3	126.7	52.6	10.0	50.5	"	
"	75.2	29.5	131.7	52.0	7.9	36.0	B, 3.1D, 1.1D	
"	74.7	14.7	86.3	43.8	5.1	47.2	B, 1.1D	
"	74.5	13.0	78.3	41.7	4.7	49.8	"	
"	75.4	8.2	60.0	35.9	3.3	54.1	"	
"	79.2	5.4	51.8	31.9	2.3	46.9	"	
"	83.2	4.5	49.3	30.0	1.9	37.6	"	
"	90.9	4.4	61.5	32.9	1.6	18.0	"	
"	95.1	4.1	64.0	32.8	1.4	9.1	"	

B: HSO_3NH_2 , Ds: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{HSO}_3\text{NH}_2$, 3.1D: $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, 1.1D: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

2) 伊藤幸夫, 工化, 63, 1685 (1960).

*3 さきの報告では基および元素で表わし $\text{NH}_4\text{H}-\text{SO}_3\text{NH}_2-\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$ 系としたが, 最近では一般に水溶液中における複分解の系 $\text{MA} + \text{NB} \rightleftharpoons \text{NA} + \text{MB}$ は M^+ , $\text{N}^+ \parallel \text{A}^-$, $\text{B}^- - \text{H}_2\text{O}$ 系と表わされるようになってきたので, 著者も今回からこの表わし方に従うことにした。

図 1 硫酸水溶液中における HSO_3NH_2 と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ との溶解度

HSO_3NH_2 の溶解度: S (細線), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の溶解度: A (太線)

図 2 硫酸アンモニウム飽和水溶液中におけるスルファミン酸の溶解度

2.1.3 NH_4^+ , $\text{H}^+ \parallel \text{SO}_3\text{NH}_2^-$, $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ 系の状態図 表 1 (左) に示した溶解度の測定値から Jänecke 数を求め [表 1 (右)], これをさきに本誌に発表した 20°C の状態図²⁾ に表わすと, 図 3 および図 4 のようになる。

図 3 では各温度の結果を全部表わすと互に重なり合ってわかりにくいので, 70°C の場合だけを示し (c', d', e', f')^{*)}, 図 4 に $\text{HSO}_3\text{NH}_2-\text{H}_2\text{SO}_4$ 間の目盛を 5 倍に拡大して示した。また直立図は他の側面からみた図としてわかりやすくした。これでも平面図では重なり合うが, 直立図では温度が上るにしたがって $\text{NH}_4\text{H} \cdot \text{SO}_4$ の溶解度が大きくなり, その領域が次第に小さくなっていく様

*4 20°C の硫酸水溶液中におけるスルファミン酸と硫酸アンモニウムとの溶解度は c, d, e, f.

図 3 $\text{NH}_4^+, \text{H}^+ \parallel \text{SO}_3\text{NH}_2^-, \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 系の状態図 (20°C)
における硫酸水溶液中におけるスルファミン酸と硫酸
アンモニウムとの溶解度

(NH_4)₂SO₄, H₂SO₄, SO₄ は 1/2 mol

子がわかる。

2.2 スルファミン酸製造に おけるスルファミン酸 の析出過程

イミド二硫酸アンモニウムのかわりにこれを加水分解したときに生じるスルファミン酸と硫酸アンモニウムを用いて実験した。

スルファミン酸 5.5 g と硫酸アンモニウム 7.5 g を水 10.0 ml に溶かし、これに濃硫酸を加え 70°C の恒温槽中で 3 時間かきまぜてスルファミン酸を析出させ、上澄液を採取して分析した。その結果を図 3 に破線で示し、また各硫酸濃度におけるスルファミン酸の析出率を求めて図 5 に示した。

ここに添加硫酸の量は硫酸濃度が 0~72% 間になるようにいろいろ変えて加え、実験はそれぞれ別々に行なった。また温度については硫酸濃度が 72% の場合は 70°C のほか、40°C と 20°C の場合も実験した。

2.3 高濃度の硫酸を使用するスルファミン酸と硫酸アンモニウムとの分離

2.3.1 直接法 (NH_4SO_3)₂NH 91%, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ 6%,

図 4 NH_4HSO_4 の領域
 $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HSO}_3\text{NH}_2$ 間のみ 5 倍に拡大

図 5 スルファミン酸の析出過程

(NH_4)₂SO₄ 3% の組成をもつ $\text{NH}_3 - \text{SO}_3$ 間反応生成物 100 g に水 20 ml を加え、よくかきまぜてかゆ状とし、これを 98% の濃硫酸 150 g 中に少しずつ加えてよくかきまぜる。このさい発熱して液温が上るので、70°C 以上にならないようにときどき容器を水冷する。このようにして全部加え終わったのち、さらに 30 分間 70°C に保ち、冷却して 20°C とする。析出したスルファミン酸はガラスろ過器でこしわけ、70% の硫酸水溶液で洗浄^{*5}、さらにアセトンで洗浄してはかる。44.5 g。

2.3.2 複塩法 スルファミン酸と硫酸アンモニウムとに飽和した 20°C の 40% 硫酸水溶液 240 g に水 8.6 ml と濃硫酸 16 g を加え、前記の $\text{NH}_3 - \text{SO}_3$ 間反応生成物 100 g を加えてよくかきまぜる。液温を 70°C に 30 分間保ったのち冷却して 20°C とし、 HSO_3NH_2 と 3 (NH_4)₂SO₄・H₂SO₄ との混合物を析出させる。これをガラスろ過器でこしわけ、母液をできるだけ除いたのち、濃硫酸 110 g 中に加えてよくかきまぜ複塩だけを溶かし去る。このさい液温が上昇するので冷却して 20~30°C として残留するスルファミン酸をこしわけ。得られた粗スルファミン酸を 70% 硫酸水溶液で洗浄^{*5}、さらにアセトンで洗浄してはかる。45.1 g。

3 スルファミン酸製造における副生硫酸の分離

3.1 従来の方法の再検討

前述のようにアンモニアと三酸化イオウからスルファミン酸をつくる方法では、 $\text{NH}_3 - \text{SO}_3$ 間反応生成物に水と硫酸とを加えて加水分解するとともにスルファミン酸だけを析出させ、副生する硫酸は母液中に溶けた状態として残す。

このさい工業的操作条件はスルファミン酸のよい結晶が析出し、析出率が高く、硫酸の使用量が少なく、操作のしやすい条件が望まれる。また得られた粗スルファミン酸の洗浄水は使用後原料に加えるので硫酸濃度とのバランス^{*6}なども問題となる。そこでこれらを考えに入れ、前記の溶解度の測定結果に基づいてスルファミン酸製造における最適硫酸濃度および温度について検討してみる。

(1) 硫酸の理論添加量 (使用量) スルファミン酸の製造に

^{*5} これは図 8 に示す実際の操作とは違うが、この場合は得られるスルファミン酸の量をなるべく正確に知るため、硫酸アンモニウムだけを溶かす 70% の硫酸を用い、さらに付着する硫酸水溶液をアセトンで除いてはかった。

^{*6} これは廃酸を原料として硫酸を製造する場合の水バランスにも関連してくる。

において $\text{NH}_3\text{-SO}_3$ 間反応生成物に加える硫酸水溶液の量は、少なくとも原料の加水分解によって生じる副生硫酸を溶かしきりだけの量が必要になる。そこでこれを硫酸の理論添加量とすると、この値は加水分解後の硫酸アンモニウムの総量と表1および図1に示した硫酸アンモニウムの溶解度、あるいは図3の Jänecke 図から求めることができる。

いま、 $\text{NH}_3\text{-SO}_3$ 間反応生成物の組成を簡略化してその主成分をイミド二硫酸アンモニウムとし、前記の(2)式にしたがって硫酸アンモニウムが生成するものとして硫酸の理論添加量(100%硫酸として)を求めてみると、図6のようになる。

この図より硫酸濃度が 60~80% の場合、温度の低い場合の硫酸の添加量は大きくなるがわかる。

(2) スルファミン酸の析出率 一方 50% 以上の硫酸水溶液についてそれぞれ理論添加量を用いたときのスルファミン酸の析

図6 硫酸の理論添加量

A: 1 kg の $(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2\text{NH}$ に対する添加量
B: " HSO_3NH_2 "

図7 スルファミン酸の析出率

出率を求めてみると図7のようになり、硫酸の濃度は高いほど、温度は低いほどスルファミン酸の析出率が高くなる。

(3) スルファミン酸製造における最適硫酸濃度と温度 硫酸濃度は 50% 以下ではスルファミン酸の溶解度が大きいので、その析出率が小さくなるので不適当である。80% 以上ではスルファミン酸の析出率が高く、硫酸の使用量も少なく済むが、従来のような操作法では操作が非常にやりにくく、また微細なスルファミン酸の結晶が析出するので、水洗だけで製品とすることが困難になる。また洗浄水を全部原料に加えると、硫酸濃度が薄くなるので、所定の硫酸濃度にするためにはその一部しか加えられず、洗浄液が余ってくるので、これをいかに処理するかという問題も起こってくる。

一方温度については同濃度の硫酸水溶液では温度が低いほどスルファミン酸の溶解度が小となり、その析出率が大となるが、硫酸アンモニウムの溶解度も小さくなるため、硫酸の使用量が多くなる。また室温以下にするためには、冷却の操作をとくに加えねばならないので適当ではない。また 50°C 以上では硫酸アンモニウムの溶解度が大きいので硫酸の使用量が節約できるが、スルファミン酸の溶解度も大となり、その析出率が低くなるので適当ではない。

以上をまとめて考えると、従来の方法によるスルファミン酸の製造においては、硫酸濃度は 60~80%、温度は 10~40°C が適当であり、硫酸使用量をなるべく少なくするためには、とくに 75~80%、40°C の条件が適当であると考えられる。すなわち従来の 72%、室温の条件よりやや硫酸濃度および温度を高くする方がよいと思われる。このときスルファミン酸の析出率は 91.5~92.5%、硫酸の使用量(理論添加量)および全副生硫酸の量はスルファミン酸 1 kg の製造に対してそれぞれ 4.1 kg、6.7 kg (原料をイミド二硫酸アンモニウムとしたときの計算値)。

なお図5はイミド二硫酸アンモニウム 100 部に 100 部の水を加え、250 部の濃硫酸を少しずつ加え、70°C として加水分解し、最後に硫酸濃度 72%、20°C の状態とすると、すなわち従来の方法におけるスルファミン酸の析出過程に近似するものであり、また図3の破線における矢印はこのときの母液の組成の変化を示すものである。

図3においてイミド二硫酸アンモニウムを加水分解したときの組成は n 点すなわちちょうど複塩 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot\text{HSO}_3\text{NH}_2$ の組成点になる。これに温度を 70°C に保ちつつ硫酸を加えていくと、o 点に達するまでは不飽和溶液であるので、組成の変化は直線となる。o 点に至るとスルファミン酸の飽和面に達し、スルファミン酸が析出し始め、次第にその量が多くなり(図5のスルファミン酸析出率参照)、組成の変化は曲線となり、最後の p 点において冷却して 20°C とすると q 点の組成になる。

スルファミン酸の溶解度は最終状態の q 点に至って図2に示す 72%、20°C における溶解度にはほぼ等しくなるが、途中では硫酸アンモニウムについて不飽和であるので図1の 70°C S より著しく低くなる。

3.2 高濃度の硫酸を使用するスルファミン酸の製造法

3.1 (3) において述べたようにスルファミン酸製造において硫酸濃度を 80% 以上にするにはいろいろ問題があるが、図6および図7からわかるように硫酸の使用量が少なく、スルファミン酸の析出率の高いことは有利な条件である。また硫酸の大なる希

釈熱に対する冷却が少なく済み、母液をアンモニアで中和して硫酸を製造する場合の水バランスの問題も起こらず、器材の腐蝕の点からも従来より有利になる。とくに濃硫酸あるいはそれに近い濃度の硫酸が使えれば、硫酸の使用量をかなり節減することができる。そこで高濃度の硫酸を用いて実施する一、二の方法を考えた。なおこれらの方法の実施には粗スルファミン酸の洗浄液をできるだけ少なくする工夫が必要である。

3・2・1 直接法 (2・3・1 参照) 析出スルファミン酸の結晶をなるべく大きくするため、原料 $\text{NH}_3\text{-SO}_3$ 間反応生成物に前回の粗スルファミン酸の洗浄液を加え、よくかきまぜてかゆ状とし、これを濃硫酸中に少しずつ加える。これによって操作がしやすくなり、比較的母液と分離しやすいスルファミン酸を析出させることができる。かゆ状原料を濃硫酸に加えるさい、希釈熱と加水分解の発生熱によって液温が上昇するので、 70°C 以上にならぬよう冷却して生じたスルファミン酸の分解を防ぐ。さらに 70°C で 30 分間保って加水分解を完結させたのち、冷却して室温とし、スルファミン酸を析出させ、これをこしわけ母液と分離する。母液は硫酸を含む約 90% の硫酸水溶液となるので硫酸製造に用いる。この方法は 2・3・1 の実験が示すように実施が可能である。得られた粗スルファミン酸は水洗と再結晶を行なったのち空気乾燥して

製品とする。

この方法についてのフローシートを図 8 に示す。ここに粗スルファミン酸の精製工程は、再結晶したスルファミン酸を 1 回水洗し、その洗浄液は再結母液に入れる。再結晶は母液を高温部 ($50\sim 60^\circ\text{C}$) と低温部 (室温) との間を循環させ、粗スルファミン酸を高温部で溶かし、冷却して低温部で析出させ、連続的に再結晶する。そして母液の一部は水洗Ⅱにおける洗浄に用い、さらにその洗液は水洗Ⅰの洗浄に用い、最後の洗液はこれを原料の $\text{NH}_3\text{-SO}_3$ 間反応生成物に加える。こうして洗浄液の量をできるだけ少なくし、硫酸濃度のなるべく高いところでスルファミン酸を析出させる。スルファミン酸 1 kg の製造に対する全副生硫酸は約 6 kg。

3・2・2 複塩法 (2・3・2 参照) この方法は原料のイミド二硫酸アンモニウムをスルファミン酸と硫酸アンモニウムとに飽和した硫酸水溶液に加え、 70°C に加熱して加水分解し、冷却してスルファミン酸と硫酸アンモニウムを析出させ、これを分離して濃硫酸で硫酸アンモニウムだけを溶かし去るものである。

硫酸水溶液中では硫酸アンモニウムは図 3 および図 1 よりわかるように硫酸濃度の低い範囲ではスルファミン酸との複塩 $\text{HSO}_3\cdot\text{NH}_2\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ として析出するので、この複塩が析出しない硫酸濃度の比較的高い範囲で行なわねばならない。このさい硫酸アンモニウムは硫酸との複塩 $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ 、あるいは $(\text{NH}_4)_2\cdot\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ (すなわち NH_4HSO_4) の形で析出するが、濃硫酸で溶かせばその硫酸は溶液中にはいるので、結局硫酸を溶かし去るときに加える硫酸の一部を原料の加水分解のさいに加えればよいことになる。実際には硫酸濃度は $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ の析出する範囲が適当であり、とくに 40% 付近の硫酸濃度が操作しやすい。

2・3・2 の実験が示すようにこの方法の実施は可能である。

粗スルファミン酸の水洗、再結晶は前記直接法の場合に準じて行なう。粗スルファミン酸の洗浄液は原料の加水分解に必要な水と粗スルファミン酸に付着した母液中の水分に相当する量だけを原料に加え、残りは母液に加え、このさい析出する硫酸およびスルファミン酸を分離して原料に加える。この方法で析出するスルファミン酸の結晶の大きさは従来のものと大差がないので、再結晶せずに水洗だけでもよい。

スルファミン酸 1 kg の製造に対する全副生硫酸は約 5 kg。

なお最近わが国ではスルファミン酸の工業品の純度は次第に高いものが要求されるようになってきたので、今後はなるべく再結晶した方がよいと思われる。

4 スルファミン酸製造原料としてのスルファミン酸アンモニウムの利用

従来はアンモニアと三酸化イオウとの反応でイミド二硫酸アンモニウムをつくり、これを硫酸水溶液で加水分解してスルファミン酸をつくっていた。しかしスルファミン酸アンモニウムをこれと同様に硫酸水溶液で処理してもスルファミン酸がつくれる。この場合スルファミン酸の生成反応は加水分解ではなくて (3) 式に示すように硫酸との複分解によるものであり、前述の (2) 式と比べると、ほぼ同量の原料から 2 倍量のスルファミン酸が生成する。したがってスルファミン酸の単位生産あたりの全副生硫酸

図 8 直接法による高濃度の硫酸を使用するスルファミン酸の製造工程図

量はイミド二硫酸アンモニウムを原料とした場合の約 1/2 に減少する。

既報のようにイミド二硫酸アンモニウムは約 30 atm のアンモニア加圧下で 230°C 付近に加熱すると容易にスルファミン酸アンモニウムに変化する⁹⁾。最近この方法は工業的実施が可能になっ

3) 伊藤幸夫, 工化, 57, 797, 800 (1954)。

たので, 将来スルファミン酸アンモニウムがこの方法によってつくられるようになれば, スルファミン酸の製造もイミド二硫酸アンモニウムをスルファミン酸アンモニウムに変えて行なった方が有利であると思われる。

本研究のうち溶解度の測定および従来の方法の検討については昭和 37 年 4 月, 日化第 15 年会で講演した。

化成肥料中の尿素複塩類の生成

(昭和 42 年 7 月 28 日 受理)

安藤 淳平・秋山 堯^{*1}

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ 2 成分系では, 尿素塩化アンモニウム複塩 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ (UN) は包晶反応によって 116°C 以下で生成する。UN は 116°C 以上で尿素と塩化アンモニウムとに分解する。116°C 以下では, UN の生成速度は温度が低いほど, また原料, 特に塩化アンモニウムの粉末度が粗いほど遅い。水分の存在は生成速度を増す。

化成肥料中では, 塩化カリウムは硫酸アンモニウムと容易に反応して塩化アンモニウムが生成し, 塩化アンモニウムは速やかに尿素と結合して UN を生成する。塩化カリウムとリン酸一アンモニウムから塩化アンモニウムとリン酸一カリウムとを生成する反応は部分的に起こり, 平衡に達する。この反応は尿素が存在すると UN を生成するので促進される。UN は塩化カリウム, リン酸二アンモニウム, 尿素的混合物中では生成しない。

他の尿素複塩, すなわち尿素セッコウ, 尿素リン酸一石灰, 尿素シンゲナイトについても試験を行なった。

これらの尿素複塩類の生成が化成肥料の造粒, 乾燥, 吸湿, 固結などにおよぼす影響について論じた。

1 緒 言

最近, 肥料成分の高度化に伴って, 化成肥料の窒素源として尿素が多く使用されている。著者らは 100 種以上の尿素化成製品, 製造中の半成品, 貯蔵中に固結したものおよび実験室試製品について含まれる塩類を X 線で定量した結果, 多くの試料中に尿素セッコウ, 尿素塩化アンモニウム, 尿素リン酸一石灰などの尿素複塩類が認められた。これらの尿素複塩の生成およびその複塩化の度合は製品 (あるいは半成品) の溶解性, 吸湿性, 粘性, 乾燥性などに影響し, 工場での造粒, 乾燥や製品の固結などに影響を及ぼすと思われる。

尿素セッコウは, 尿素アンモニア液を過リン酸石灰に作用させて得られる尿素添加アンモニア化過リン酸石灰中から Whittaker らによって発見された複塩で, わが国でもすでに数多くの研究が行なわれ²⁻⁶⁾, 生成条件や性質はかなり明らかにされている。

一方, 尿素塩化アンモニウム複塩はほとんどの化成肥料中に多量に認められる最も重要な複塩であるが, 従来この複塩については Whittaker らが部分的に言及している程度でその生成機構や生成条件などについては明らかでない。また, 尿素リン酸一石灰複塩は著者らが数年前に初めてその存在を明らかにしたもの

で^{7,8)}, 最近 TVA でも研究が行なわれている⁹⁾。

本報では, 主として尿素塩化アンモニウム複塩についてその生成条件や生成機構を研究した結果を述べ, また, 他の尿素複塩についての研究結果も併わせて述べる。

2 実験方法

試薬および肥料用の尿素, 塩化アンモニウム, 硫酸アンモニウム, リン酸一アンモニウム, リン酸二アンモニウム, 塩化カリウム, 硫酸カリウム, リン酸一カリウム, リン酸一石灰一水塩, セッコウおよび過リン酸石灰を用い, 粉末度, 配合割合, 水分, 温度, 加熱時間を変えて反応させ, 生成する尿素複塩類およびその他の塩類を X 線回折法によって定量した。このさい, 反応速度は粉末相互の接触度合にも影響されるので, 上述の塩類の配合物は約 5 g をガラス製試料ビン (長さ 100 mm, 径 10 mm) に見掛け比重 1.6 程度 (工場製品の場合とはほぼ同じ) になるように入れ, 栓をして反応させた。

X 線回折による定量は内部標準としてスピネルを用いる方法¹⁰⁾で行なった。反応初期でしかも水分の多い試料では, X 線回折図形測定のために試料を粉碎するさいに反応がやや進行する傾向が認められ, したがって反応速度を正確に決定することは困難である。

また, 尿素-塩化アンモニウム系については, 300 メッシュ全通の尿素および塩化アンモニウムをさまざまな割合に配合したも

*1 Jumpei ANDO, Takashi AKIYAMA 中央大学理工学部: 東京都文京区春日。

1) C. W. Whittaker, F. O. Lundstrom, S. B. Hendricks, *Ind. Eng. Chem.*, 25, 1280 (1933)。

2) 永井彰一郎, 原善太郎, 工化, 42, 398 (1939)。

3) 永井彰一郎, 三宅隆三, 工化, 43, 505 (1940)。

4) 宇野昌平, 工化, 43, 638 (1940)。

5) 坂井渡, 工化, 43, 716 (1940)。

6) 永井彰一郎, 黒井徹雄, 工化, 53, 60 (1950)。

7) 安藤淳平, 松野清一, 秋山 堯, 工化, 67, 10 (1964)。

8) 安藤淳平, “化学肥料の研究”, 日新出版 (1965) p. 27。

9) A. W. Frazier, J. R. Lehr, J. P. Smith, *J. Agr. Food Chem.*, 15, 345 (1967)。

10) 安藤淳平, 秋山 堯, 分析化学, 13, 717 (1964)。