常圧のアンモニアガス中におけるイミド二硫酸アンモニウムのアンモノリシスと平衡 および $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ -(NH_4SO_3) $_2$ NH 間混合物の融点図

(昭和 44 年 2 月 8 日 受理)

伊 藤 幸 夫^{*1}

常圧のアンモニアガス中でイミド二硫酸アンモニウムを 250~300°C に加熱すると、その 30~50% がスルファミン酸アンモニウムに変化する。

この反応は、スルファミン酸アンモニウムの熱分解反応の逆反応であり、両者の間には次の平衡がある。

160~310°C 間におけるその平衡組成を測定した結果、スルファミン酸アンモニウムの含量はつぎのとおりであった。

160°C : 96.0%, 180°C : 78.4%, 200°C : 66.8%, 250°C : 54.0%, 280°C : 40.4%, 310°C : 33.7%

また、空気中あるいはアンモニアガス中における $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ -(NH_4SO_3) $_2$ NH 間混合物の凝固点または融点を測定して融点図をつくった。その結果、スルファミン酸アンモニウムおよびイミド二硫酸アンモニウムの融点は、それぞれ 132.8°C および 325°C で、共融点は 124.2°C、イミド二硫酸アンモニウム 12% であり、両者の間には化合物も固溶体も生じないことがわかった。

これらの結果に基づいて、既報のスルファミン酸アンモニウム加圧合成の工業的実施において、原料の反応器への供給法として考案した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の溶液の中に懸濁または溶解させて加圧反応器へ供給する方法を検討した。

1 緒 言

スルファミン酸アンモニウムを空気中で加熱すると、160°C 付近からアンモニアを放出してイミド二硫酸アンモニウム¹⁾に変化する

るスルファミン酸アンモニウムの熱分解が始まり、この反応は 200°C 付近からかなり激しくなる。そして 300°C ではスルファミン酸アンモニウムの大部分がイミド二硫酸アンモニウムに分解する。これはイミド二硫酸アンモニウムの実験室的製法として用いられている²⁾ものである。

著者はさきにイミド二硫酸アンモニウムをアンモニア加圧下で 230°C 付近に加熱すると、この逆反応

が起こってスルファミン酸アンモニウムに変化することを見いだしたが³⁾、この反応は常圧のアンモニアガス中でも起こり、また、(1)、(2) 間の反応には平衡があることを新たに見いだした。

ところですでに報告したように、上記のアンモニア加圧法は、アンモニアの圧 30 atm、温度 230°C の条件では、(2) の反応によって容易に約 90% のスルファミン酸アンモニウムを含む生成物が得られるので、スルファミン酸アンモニウムの有利な工業的製法として期待ができるが、この方法の工業的実施にあたっては、固体のイミド二硫酸アンモニウムを高温、加圧下の反応器へどのようにして供給していくかが問題点となっていた。

著者はこれについてスルファミン酸アンモニウムの溶液の中にイミド二硫酸アンモニウム (NH_3 - SO_3 間反応生成物) を懸濁または溶解させて加圧反応器へ供給することを考え、これを基礎的に検討するため、常圧のアンモニアガス中におけるイミド二硫酸ア

ンモニウムのアンモノリシス、160~310°C 間における (1)、(2) の反応における平衡組成および $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ -(NH_4SO_3) $_2$ NH 間混合物の融点などについて研究した。

2 実験方法

2.1 試 料

イミド二硫酸アンモニウムは、アンモニアと三酸化イオウとの反応で作った粗製品を微アンモニア性の水で 2 回再結晶して作った。純度 99.9%。また、スルファミン酸アンモニウムは、純スルファミン酸をアンモニアで中和³⁾して作った。

2.2 実験方法

2.2.1 常圧のアンモニアガス中におけるイミド二硫酸アンモニウムのアンモノリシス 約 5 g のイミド二硫酸アンモニウムをガスの導入、排気管の付いた内容 300 ml のガラスセン付三角フラスコにとり、これをマントルヒーターまたはソルトバス中に入れ、フラスコ中の空気をアンモニアガスで置換し、加熱して所定の温度とし、所定の時間その温度に保った後、ただちに冷却して生成物を分析した。

分析は既報の方法に準じ、a: NH_3 を酸アルカリ滴定法、b: NH を加水分解法、c: $\text{NH} + \text{NH}_2$ を亜硝酸塩滴定法で測定し、各成分のモル数を次のようにして求め、

これらを重量に換算して試料中の重量 % を出した。またこれらの合計を 100% から差し引いたものを硫酸アンモニウムとした^{*2)}。

2.2.2 常圧のアンモニアガス中における $2 \text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2 \rightleftharpoons (\text{NH}_4\text{SO}_3)_2\text{NH} + \text{NH}_3$ の平衡組成の測定 イミド二硫酸アンモニウム側からの反応は 250°C 以下ではほとんど進行しないので、平衡組成の測定はスルファミン酸アンモニウム側からの反応によった。

デシケーター中で十分乾燥した純スルファミン酸アンモニウム

3) 伊藤幸夫, 工化, 63, 1685 (1960).

*2) これには微量の組成不明のイオウ-窒素化合物が含まれる可能性がある。

*1 Yukio ITO 工業技術院東京工業試験所: 東京都渋谷区本町.

1) W. Fernelius, "Inorganic Syntheses Vol. II", McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1946) p. 180.

2) 伊藤幸夫, 工化, 57, 797, 800 (1954).

5 g を 2・2・1 で述べた三角フラスコ中にとり、恒温浴 ($\pm 0.5^\circ\text{C}$) 中に入れ、フラスコ内の空気をアンモニアガスで置換した後、加熱して所定の温度とし、平衡に達するまでその温度に保った。浴は 250°C まではシリコン油を用い、それ以上の温度の場合はソルトバスを用いた。平衡点への到達は、スルファミン酸アンモニウムの熱分解によって発生するアンモニアガスの気泡が、熔融液から出なくなることによって判定した。(実際にはその点よりさらに長時間その温度に保った)。生成物はただちに冷却して取り出し、2・2・1 に述べた分析方法によって分析した。なお、生成物中の NH_3 は、反応後冷却の際イミド二硫酸アンモニウムに吸収されたものであるため、結果の計算にはこれを除いて各成分の % を求めた。

2・2・3 $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2 \cdot (\text{NH}_4\text{SO}_3)_2\text{NH}$ 間混合物の凝固点または融点の測定 装置および測定方法は Thelin らの方法⁴⁾に準じた。しかしこの場合は、外管が融着された測定管を用いると都合が悪いので、測定管と外管とを別々にし、測定管を数多く作って、スルファミン酸アンモニウムとイミド二硫酸アンモニウムとをいろいろの比に混ぜたものをそれらに入れ、これを濃硫酸入りデシケーター中で減圧下で二週間放置して十分乾燥し、測定の際にはこれらに外管をつけて測定した。これはスルファミン酸アンモニウムが吸湿性があるため、両者を空気中ではかき混ぜて測定管に入れて測定すると、どうしても試料中に水分が入り、加熱の際イミド二硫酸アンモニウムが加水分解して測定値が低く出ることがわかったからである。

なお、測定管には温度計および先に白金線を付けたかきませ用ガラス棒のそう入孔のあるセンをし、また、アンモニアガス中で測定する場合は、さらにアンモニアガスの導入管および排気管の付いたセンをした。また、加熱浴は 250°C まではシリコン油、それ以上の温度ではソルトバスを用いた。

一方、 $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2 \cdot (\text{NH}_4\text{SO}_3)_2\text{NH}$ 間の存在物質については凝固点または融点測定後の試料を X 線回折によって調べた。

3 結果と考察

3・1 イミド二硫酸アンモニウムよりスルファミン酸アンモニウムへの変化

実験結果を表 1 に示す。これよりアンモニアガス中でイミド二硫酸アンモニウムを $250 \sim 290^\circ\text{C}$ に加熱すると、常圧でも (2) の反応が進行し、30~50% のスルファミン酸アンモニウムを含む生成物が得られることがわかる。

表 1 イミド二硫酸アンモニウムの常圧アンモノリシス

番号	反 応 条 件		生 成 物 の 組 成			Y (%)
	温 度 ($^\circ\text{C}$)	時 間 (min)	$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ (%)	$(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2\text{NH}$ (%)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (%)	
1	250	60	30.5	65.6	3.9	56.1
2	280~250 ^{a)}	90	51.1	44.0	4.9	63.7
3	275~285	5	22.3	74.5	3.2	53.2
4	255~285	15	35.0	58.6	6.4	56.7
5	275~290	30	36.3	59.6	4.1	58.3
6	245~275	60	36.4	58.2	5.4	57.7
7	280	60	40.9	54.2	4.9	59.7

a) 280°C で 30 分間反応させて完全に溶融させたのち、徐々に 250°C まで温度を下げて反応させた。

b) 反応生成物 100 g を加水分解したときに生じるスルファミン酸の g 数。

4) J. H. Thelin, P. A. van der Meulen, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1796 (1948).

280°C において固体のイミド二硫酸アンモニウムにアンモニアガスを通じる (番号 7) と、比較的すみやかに熔融液となる。これを冷却して分析してみると、約 40% のスルファミン酸アンモニウムが含まれ、また、 280°C で溶融させ、ついで徐々に冷却して 250°C に下げると、スルファミン酸アンモニウムの含量が約 50% になる (番号 2)。これはあとで述べるように、図 1 から説明できる。

常圧のアンモニアガス中におけるイミド二硫酸アンモニウムのアンモノリシスは、 250°C 以下ではほとんど認められないが、 250°C 付近から次第に反応速度が増大し、 280°C ではかなりすみやかになる。

ところで、従来のスルファミン酸製造法では、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主成分とする反応生成物を作り、これを硫酸水溶液で処理して加水分解するとともにスルファミン酸を析出させて分離した。

この際スルファミン酸アンモニウムも同様に硫酸水溶液で処理すると、スルファミン酸が得られる。

(3), (4) 式を比べてみると、スルファミン酸アンモニウムの場合は、約同量の原料から 2 倍量のスルファミン酸が得られる。

そこで、 $\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3$ 間の反応生成物をアンモニアガス中で $250 \sim 280^\circ\text{C}$ に加熱してイミド二硫酸アンモニウムをなるべくスルファミン酸アンモニウムに変化させると、表 1 の最後の欄に示した Y の値のように、原料 100 部から生じるスルファミン酸の量は約 60 部になる。これは $\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3$ 間反応生成物そのままの場合の 45~48 部に比べてかなりの増加である。

3・2 $2 \text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2 \rightleftharpoons (\text{NH}_4\text{SO}_3)_2\text{NH} + \text{NH}_3$ の平衡

各温度における平衡組成の測定結果を表 2 に示す。

これより常圧のアンモニアガス中における上記の平衡は、温度の低い方がスルファミン酸アンモニウム側に有利であることが明らかである。また、アンモニアガス中でスルファミン酸アンモニウムを加熱すれば、 160°C : 96.0%, 200°C : 66.8%, 250°C : 54.0%, 310°C : 33.7% もスルファミン酸アンモニウムが分解せずに残ることがわかる。

このことは、スルファミン酸アンモニウムの加熱分解によってイミド二硫酸アンモニウムを作り、場合、乾燥空気を送って発生したアンモニアガスをなるべく追い出し、平衡をイミド二硫酸アンモニウム側に有利になるようにする必要があることを示すものである。

この平衡は (5) 式に示すように気-液 (-固) 間の平衡であり、気相にはアンモニア、液相にはスルファミン酸アンモニウムとイ

表 2 平 衡 組 成

番号	反 応 条 件		平 衡 組 成		
	温 度 ($^\circ\text{C}$)	時 間 (min)	$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ (%)	$(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2\text{NH}$ (%)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (%)
1	160	360	96.0	2.5	1.5
2	180	330	78.4	19.2	2.4
3	200	230	66.8	28.4	4.8
4	220	345	63.5	32.9	3.6
5	250	180	54.0	44.4	1.6
6	280	120	40.4	55.1	4.5
7	310	120	33.7	62.7	3.6

イミド二硫酸アンモニウムが存在する。また、後者は温度によっては固相としても存在する。

イミド二硫酸アンモニウムとアンモニア側の反応は、アンモニアが溶解液中に溶けて反応することが考えられるが、常圧の場合は溶解液中に溶けるアンモニアの量は、測定できないほど微量であるので、溶解液または固体の表面でイミド二硫酸アンモニウムとアンモニアガスが直接反応するものと思われる。

なお、平衡に到達する時間は温度の高いほど小であった。

また、前述のように、イミド二硫酸アンモニウムが 280°C でアンモニアとかなりすみやかに反応することは、表 1 番号 7 の結果 (加熱時間 60 分) が表 2 番号 6 の値に近いことからわかる。

また、スルファミン酸アンモニウムの熱分解およびイミド二硫酸アンモニウムのアンモノリシスにおいては、少量の硫酸が生成するという問題がある。硫酸アンモニウムの生成量は、測定した温度範囲の 160~310°C では比較的短時間にある値となり、それ以上加熱してもほとんど増加しないので、硫酸の生成はこの平衡と何らかの関係がありそうに思われる。しかし、この問題を取り上げることは複雑になるので、今回はその生成量を示すにとどめる。

3.3 $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ -(NH_4SO_3)₂NH 間の融点図

測定結果を表 3、表 4 および図 1 に示す。

図 1 において点 A はスルファミン酸アンモニウム、点 B はイミド二硫酸アンモニウムの空気中における融点で、それぞれ 132.8°C および 325°C。また、点 C は共融点で 124.2°C、イミド二硫酸アンモニウム 12.0% であった。

$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ -(NH_4SO_3)₂NH 間混合物の凝固点または融点の測定は、温度が 160°C 以下では空気中でもスルファミン酸アンモニ

表 3 $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ -(NH_4SO_3)₂NH 間混合物の凝固点

(NH_4SO_3) ₂ NH (%)	凝固点 (融点) (°C)	共融温度 (軟化点) (°C)	固 相
0.0	132.8		$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$
4.4	129.1	(124.5)	"
7.6	128.2	(124.5)	"
11.0	125.8	(124.0)	"
12.0	124.2	124.2 ^{b)}	$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ (NH_4SO_3) ₂ NH
14.8	—	124.6	"
15.0	—	124.0	"
19.1	—	124.6	"
25.4	—	124.6	"
100.0	(325) ^{a)}		"

a) とけると同時に分解し始める。

b) 共融点。

表 4 アンモニアガス中における $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ -(NH_4SO_3)₂NH 間混合物の凝固 (融) 点

(NH_4SO_3) ₂ NH (%)	凝固点 (融点) (°C)	共融温度 (軟化点) (°C)	固 相
0.0	132.8		$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$
3.1	130.5	(124.5)	"
7.3	129.0	(124.5)	"
10.8	126.0	(124.5)	"
13.3	(146)	124.2	(NH_4SO_3) ₂ NH
18.0	(173)	122	"
26.7	(200)	123	"
36.3	(225)	124	"
52.9	(273)	(123)	"
64.7	(282)	(124)	"
79.1	(305)	(125)	"

図 1 $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ と (NH_4SO_3)₂NH との混合物の融点

○: 空気中で測定, ●: アンモニアガス中で測定

ウムが分解しないので、まず、空気中で 160°C 以下の場合を測定し (表 3)、ついで全般に亘ってアンモニアガス中で測定 (表 4) した。

その結果、160°C 以下では空気中でもアンモニアガス中でも凝固点が変わりなかった。測定法はスルファミン酸アンモニウムの融点から共融点に至る範囲では、凝固点法で特に困難なく測定できたが、共融点よりイミド二硫酸アンモニウムの含量の多い範囲では、凝固点法で測定することが極めて困難であったので、融点を測定した。ここに 180~270°C 間においては、液相線 (図 1 の BC 曲線) が後述の平衡組成線の左側にくるので、測定中スルファミン酸アンモニウムの一部が分解し、また、270°C 以上では液相線が平衡組成線の右側にくるため、イミド二硫酸アンモニウムとアンモニアとが反応して組成が平衡組成線に向かって変化するので、BC 曲線中破線で示した範囲は、正確な値を測定することは困難であった。なお、共融温度は共融点 C のイミド二硫酸アンモニウム 12.0% より約 40% までは、凝固点法で測定できたが、それ以上の範囲では測定が困難であったので、加熱の際の軟化温度を測定した。

一方、 $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ -(NH_4SO_3)₂NH 間の存在物質については、図 2 に示す X 線回折図形においてスルファミン酸アンモニウムとイミド二硫酸アンモニウム以外の回折線が現われないことと、図 1 に示す図形より、両者間には化合物も固溶体も生じないことが明らかである。

図 1 において曲線 BC は、スルファミン酸アンモニウム溶液液に対するイミド二硫酸アンモニウムの溶解度を示す。また、ACB より上の領域は溶解液、ACD の領域では溶解液と固体のスルファミン酸アンモニウム、BCD' の領域では溶解液と固体のイミド二硫酸アンモニウムがそれぞれ共存する領域で、DCD' 線より下の領域は固体のスルファミン酸アンモニウムとイミド二硫酸アンモニウムとが共存する領域である。

一方、図 1 に表 2 の平衡組成の数値を表わしてみると、BC 曲線にやや入り込んだ形の曲線になる。これは、スルファミン酸アンモニウムと、イミド二硫酸アンモニウムの各温度の平衡状態に

図2 X線回折図形 ($\text{CuK}\alpha$ 線)

における含量曲線で、それらの間にはさまれた帯状の部分が硫酸アンモニウムを示すことになる。たとえば 230°C の場合の平衡組成は、図1から $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ 58%, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 4%, $(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2\text{NH}$ 38% と読みとることができる。

次にこれらを基として前述の(5)の平衡式における左辺および右辺の反応を考えてみる。

が存在する領域において平衡組成線の左側の領域では、スルファミン酸アンモニウム単独あるいはこれとイミド二硫酸アンモニウムとのどのような混合液でも不安定であり、上式にしたがってアンモニアを放出しながら平衡組成線に至るまで組成が変化する。例えばスルファミン酸アンモニウム 80%, イミド二硫酸アンモニウム 20% の混合物を加熱して 230°C とすると、点eの熔融液となるが、その組成は時間の経過とともに点f (前記の 230°C の場合の平衡組成) に向かって組成軸に平行に変化する。

$(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2\text{NH} + \text{NH}_3 \longrightarrow 2 \text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ の反応 平衡組成線より右側の領域において 250°C 以下ではかなり熔融液が共存する場合でもすでに述べたようにほとんど反応が起こらない。しかし 250°C 以上ではイミド二硫酸アンモニウムまたはイミド二硫酸アンモニウムとスルファミン酸アンモニウムとの混合物はアンモニアを吸収し、上記の反応にしたがって平衡組成線に至るまで組成が変化する。とくに $289\sim 290^\circ\text{C}$ ではかなりすみやかに反応が進む。

イミド二硫酸アンモニウムをアンモニア気流中で 280°C に保つと、そのアンモノリシスによってスルファミン酸アンモニウムが生じるため固体のイミド二硫酸アンモニウムは次第に熔融し、その組成はgから点jに向かって変化する。途中の状態を検討してみると、点hでは熔融液と固体のイミド二硫酸アンモニウムとの重量比は $hg:ih$ となる。そして液相線との交点iに近づくにしたがって熔融液の割合が多くなり、点iでは完全に固体がなくなって均一な熔融液となる。さらに熔融液の組成が変化して平衡組成線との交点jに至る。図1より点jの組成は $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ 41%, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5%, $(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2\text{NH}$ 54% で、その熔融液を急冷すれば、この組成の固体の生成物が得られる。これは表1番号7の実験に相当するものであり、結果も両者がほとんど一致している。

また、その熔融液を徐冷すると、 250°C までは反応が進行するので、組成は平衡組成線に沿って点kまで変化し、スルファミン酸アンモニウムの生成量が増加する。しかし、 250°C 以下の温度ではほとんど反応が進行しないので、これを冷却すればkの組成 $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ 51%, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5%, $(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2\text{NH}$ 44% の固体の生成物が得られる。これは表1番号2の実験に相当する。

これらより既報のアンモニア加圧下における反応起生温度²⁾について考えてみると、30 atm のアンモニア加圧下でイミド二硫酸アンモニウムを加熱した場合、 200°C 以下ではアンモノリシスの反応は生じないが、 $210\sim 220^\circ\text{C}$ で急に反応が進むのは、従来はイミド二硫酸アンモニウムがこの温度で熔融するため反応速度が急に増大するものと考えていたが、これはまずこの温度になると反応速度が急に大となるためであり、次に生じたスルファミン酸アンモニウムの熔融液中にイミド二硫酸アンモニウムの一部が溶け、アンモニア加圧下ではこの熔融液中にアンモニアが溶けこむため、さらに反応が促進されるものと思われる。すなわち、温度と熔融状態との相乗作用によって急速に反応が進むものと考えるのが妥当であろう。

図1の平衡組成線からわかるように(5)式の平衡は温度の低い方がスルファミン酸アンモニウム側に有利であるが、常圧のアンモニアガス中における反応では、 250°C 以下では熔融液がかなり存在する状態でもほとんど反応が進まないで、50% 以上のスルファミン酸アンモニウムを含む生成物を得ることは困難である。これはアンモニア加圧下の場合に比べて、熔融液中に溶ける

アンモニアの量が微量であるため、反応が気液の接触面においてのみ起こるためであると思われる。

次に図 1 より高温における溶解液を冷却していく場合の変化を、前述の常圧 280°C の場合の生成物 j の組成の溶解液を例にとって検討してみよう。

急冷した場合は組成軸に垂直に変化するので、全組成には変化がないが、BCD' の領域内に入ると、固体のイミド二硫酸アンモニウムが析出し始め、温度が下がるにしたがってその量が次第に多くなる。一方、溶解液の組成は BC 線に沿って共融点 C に向かって変化する。たとえば 180°C まで冷却すれば、溶解液の組成は l となり、溶解液と固体イミド二硫酸アンモニウムとの重量比は mn : lm となる*3。このようにして温度が下がるにしたがってますます固体のイミド二硫酸アンモニウムの析出量が増加し、共融温度 124°C に達すると、液が全部固化するまで温度が一定となる。ここに共融点 C においては、溶解液から析出する固体はイミド二硫酸アンモニウム 12%、スルファミン酸アンモニウム 88% の混合物であって、次第に液から固体が析出していくと、析出物の全組成は D' → O に変化し、最後に液がなくなって点 O で固化する。ここに途中点 P では析出固体の全組成は $(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2\text{NH}$ 80%、 $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ 20% であり、C の組成の溶解液と析出固体との比は OP : CO となる。

共融温度で全部固化した時の組成は前述のように $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ 41%、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5%、 $(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2\text{NH}$ 54% であり、さらに温度を下げて相および組成の変化はない。

j の溶解液を徐冷し、250°C で k の組成の生成物を得た場合でも、これを冷却すれば上記に準じる変化をたどる。

4 スルファミン酸アンモニウム加圧合成におけるイミド二硫酸アンモニウムの反応器への供給法

はじめに述べたように、加圧法によるスルファミン酸アンモニウムの製造の工業的实施に当って最も問題となることは、固体のイミド二硫酸アンモニウムをどのようにして加圧反応器へ供給していくかという点である。

著者はこれについて、イミド二硫酸アンモニウムに適当量のスルファミン酸アンモニウムをまぜ、加熱溶解してイミド二硫酸アンモニウムが溶解液に懸濁または溶解状態として供給する方法を考えたので、これを図 1 より検討してみる。

(1) 懸濁法 スルファミン酸アンモニウムは 132.8°C で溶解するが、160°C までは空气中で分解しない。そこで共融温度の

124.2°C から 160°C の間において、溶解液中にイミド二硫酸アンモニウムを懸濁させて反応器へ供給することができる。

いま、原料のイミド二硫酸アンモニウムに 2 倍量のスルファミン酸アンモニウムを混ぜて加熱した場合を考えると、これは、前述の高温における溶解液の冷却過程と逆であり、たとえば、150°C まで加熱すれば、加えたスルファミン酸アンモニウムは、全部溶解液となり、この溶解液にイミド二硫酸アンモニウムの一部が溶けて残りの固体イミド二硫酸アンモニウムが懸濁した状態となる。このとき、溶解液の組成は q であり、溶解液と固体イミド二硫酸アンモニウムとの重量比は rs : qr となる。

工場操作において、このようなスラリーを連続的に反応器へポンプ輸送するには、液の粘度やその他の問題があるので、スルファミン酸アンモニウムとイミド二硫酸アンモニウムとの混合比と温度は実際の操作条件で試験を行なって決める必要がある。

(2) 溶解法 上述の (1) の例において、アンモニアガス中で加熱してさらに温度を上げてゆくと、溶解液の量がますます増大し、液相線 BC との交点 t の温度 223°C になると、固点は完全に溶けて均一な溶解液となる。そこで、これを加圧反応器へ供給する。

しかし、点 t は平衡組成線の左側にくるので、スルファミン酸アンモニウムはその温度における平衡点 u に至るまで分解していくことになる。実際的にもアンモニアの気泡が見られるが、図 1 よりわかるように点 t は点 u に近い位置にあるので、完全溶解に近い状態で供給することができる。

(3) 常圧アンモノリシスによる方法 前述のようにイミド二硫酸アンモニウムをアンモニアガス中で 280°C に加熱すると、かなりすみやかにアンモニアと反応して約 40% のスルファミン酸アンモニウムを含む生成物が得られる。これをそのまま、または 250°C まで徐々に温度を下げて、さらにスルファミン酸アンモニウムの含量を増した後、溶解液または溶解液に固体が懸濁した状態として反応器へ供給する。

これは前述の 3 において述べたように、図 1 より容易に理解することができる。

以上三つの方法において (1) の方法はポンプ輸送が可能であるが、(2) および (3) の方法では温度が高いので困難性があり、ポンプを用いない輸送法によらねばならない。

なお、以上は純イミド二硫酸アンモニウムと純スルファミン酸アンモニウムを用いる場合について述べたが、実際には、前者は $\text{NH}_3\text{-SO}_3$ 間反応生成物をそのまま用い、後者は加圧反応生成物の一部を循環使用する。

(昭和 39 年 4 月 1 日、日本化学会第 17 年会講演)

終わりに本研究に協力された井川文雄君 (当時明治大学工学部学生) に感謝します。

*3 点 j の溶解液を冷却していくと、実際には 220°C 付近で多量の固体が析出して全体が固化するような感じになる。しかし、これは析出結晶中に溶解液が包含されるためであり、よくかきまぜれば多量の液が残っていることがわかる。