

氏名(本籍)	内藤久仁茂(静岡県)
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第239号
学位授与年月日	昭和45年3月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)応用化学専攻
学位論文題目	Formation of Ammonium Sulfamate in the Oxidation of Low Valence Sulfur Compounds. (スルファミン酸アンモニウムの製造に 関する研究)
	(主査)
論文審査委員	教授 岡部泰二郎 教授 村上 恵一 教授 沢谷 次男

論文内容要旨

スルファミン酸およびスルファミン酸アンモニウムは、人工甘味料シクロヘキシルスルファミン酸ナトリウムの製造原料、除草剤、繊維の柔軟剤および防炎剤、硫酸エステル化剤、スルホン化剤、塩素安定化剤等の広い用途を有し、工業的にも魅力ある物質と考えられる。当研究室では、元素イオウのアンモニア水中における加圧酸素酸化により、硫酸以外に多量のスルファミン酸アンモニウムが生成することを見出し、この反応を利用するスルファミン酸アンモニウムの工業的製造の可能性を示唆している。

本研究は、上記研究により得た知見に基づき、原料を硫化アンモニウム、チオ硫酸アンモニウム、亜硫酸アンモニウム等の低原子価イオウ化合物に拡張、アンモニア水中における加圧酸素酸化によるスルファミン酸アンモニウムの生成条件の探索を主目的とし、あわせて従来不明な点の多かった反

応機構の解明および本法の工業化の可能性についての検討を目的とするものである。

論文は全5章から成立している。

1 緒 論

本章では、我国のイオウ業界を概観し、スルファミン酸およびスルファミン酸アンモニウムの性質、用途、これまでに提唱された製造法等について述べ、本研究全般の構想を示している。

2 低原子価イオウ化合物の薄層クロマトグラフ法による分離および比色定量

本章は、反応途中に生成する数種のポリチオン酸イオンおよびチオ硫酸イオンの迅速で簡便な分析法を確立し、反応機構の解明に役立てる目的で、シリカゲルを吸着剤とする薄層クロマトグラフ法と強リン酸—スズ(Ⅱ)溶液を用いる硫黄の比色定量法について検討したものである。薄層クロマトグラフ法では、展開溶媒の組成が上記の各イオンの分離性に与える影響について検討し、*n*-ブチルアルコール、エチルアルコール、濃アンモニア水、酢酸アンモニウム、水の混合溶液が展開溶媒として適当であることを明らかにした。また強リン酸—スズ(Ⅱ)溶液を用いる硫黄の比色定量法では還元時間、メチレンブルーの安定性および最大吸収波長等について検討し、直接定量法と内部標準法による定量を行ない、±20%以内で分離した各イオンを定量し得ることが判明し、本法がこれらイオンの半定量法として用いることができることを示している。

3 低原子価イオウ化合物の酸化

本章は、工業的見地からチオ硫酸アンモニウム、硫化アンモニウム、亜硫酸アンモニウムの主としてアンモニア水中における加圧酸素酸化について検討し、触媒濃度、酸素圧、アンモニア濃度、原料初濃度、反応温度等のスルファミン酸アンモニウムの生成率に与える影響について調べ、また関連研究として、チオ硫酸アンモニウムのアンモニア水に対する溶解度の測定およびチオ硫酸アンモニウムを原料としたスルファミン酸アンモニウムの製造プロセス試案について述べている。

3-1 チオ硫酸アンモニウムの酸化によるスルファミン酸アンモニウムの製造

本節では、チオ硫酸アンモニウムのアンモニア水中での加圧酸素酸化、電解酸化、過酸化水素酸化、オゾン酸化について検討した。加圧酸素酸化では、銅イオン濃度 10^{-3} — 1.0 M、酸素圧 2.5 — 7.5 気圧、アンモニア濃度 4 — 16 M、反応温度 80 — 120 °Cの条件下で反応を検討した。その結果、最終生成物としてスルファミン酸イオン、硫酸イオンの他に、少量のイミドスルホン酸イオンと亜硝酸イオンが生成することを見出し、更に原料中の硫黄分の 60 mol%をスルファミン酸アンモニウムに転化し得る次の条件を得た。

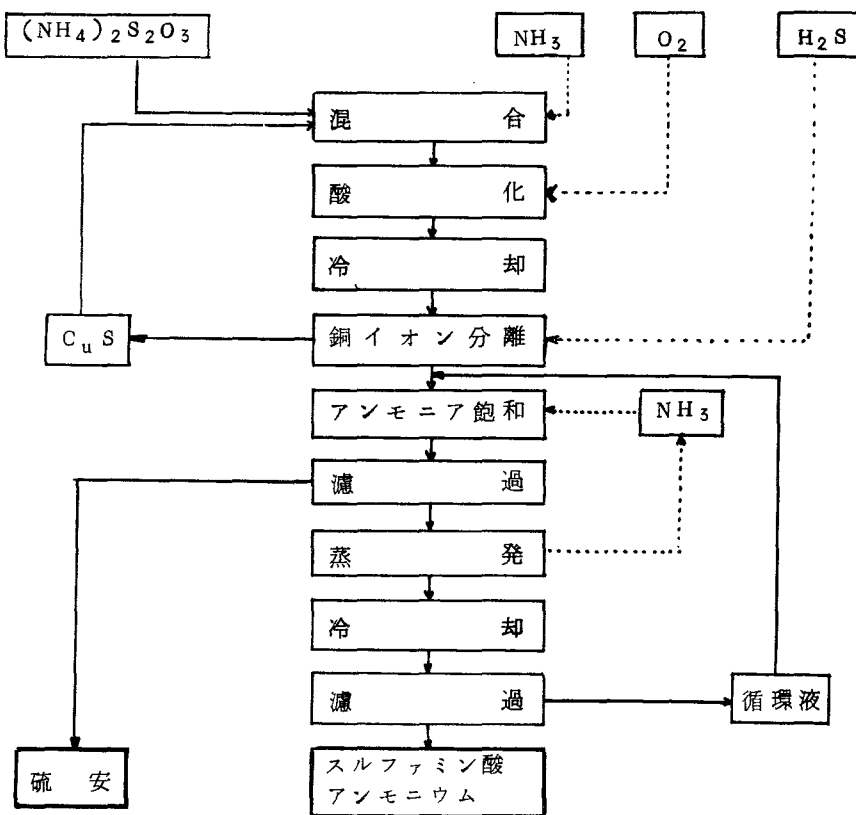
銅イオン濃度	0.1 - 0.2 M
酸素圧	50 気圧
アンモニア濃度	16 M
温度	100 °C

他の酸化法は、いずれも高アンモニア濃度で行なったが、加圧酸素酸化の場合よりスルファミン酸イオンの生成率は低く、工業的な可能性は小さいものと考えられる。

3-2 チオ硫酸アンモニウムのアンモニア水に対する溶解度

本節では、チオ硫酸アンモニウムの酸化によるスルファミン酸アンモニウムの製造に関する基礎研究として、反応器の設計に必要なチオ硫酸アンモニウムのアンモニア水に対する溶解度をクラウド法により測定した。測定はアンモニア濃度 0-40 g/100 g H₂O、温度 0-80 °C の範囲で行なった。

3-3 チオ硫酸アンモニウムを原料としたスルファミン酸アンモニウムの製造プロセス試案
チオ硫酸アンモニウムのアンモニア水中加圧酸素酸化の結果に基づき、大略のプロセス試案を検討した。本プロセス試案は次の三工程から成立つ。



- 1) チオ硫酸アンモニウムの酸化工程
- 2) 反応終了溶液からの銅イオンの分離工程
- 3) 硫酸とスルファミン酸アンモニウムとの分離工程

これらの工程を組合すと図のようなフローシートが考えられる。

3-4 硫化アンモニウムのアンモニア水中加圧酸素酸化

本節では、チオ硫酸アンモニウムの加圧酸素酸化の結果に基づき、硫化アンモニウムのアンモニア水中加圧酸素酸化を銅イオン濃度 0.05 - 0.2 M, 酸素圧 2.5 - 7.5 気圧, 硫化アンモニウム初濃度 1.0 - 2.0 M, アンモニア濃度 1.2 M, 反応温度 100℃ の条件下で検討した。その結果、スルファミン酸アンモニウムの生成最適条件は、次の如くチオ硫酸アンモニウムの加圧酸素酸化の場合と略々同一の結果を得た。

銅イオン濃度	0.1 - 0.2 M
酸素圧	5.0 気圧
硫化アンモニウム初濃度	2.0 M
アンモニア濃度	1.2 M以上
温度	100℃

従って、硫化アンモニウムを原料とした場合にもスルファミン酸アンモニウムの工業的な製造が充分期待できると考えられる。

3-5 亜硫酸アンモニウムのアンモニア水中加圧酸素酸化

本節では、亜硫酸アンモニウムのアンモニア水中加圧酸素酸化を、銅イオン濃度 0 - 0.2 M, 反応温度 60 - 120℃ の条件下で検討した。その結果、銅イオンを触媒として添加した場合にのみスルファミン酸イオンが生成したが、その収率は 10 mol% と他の硫黄化合物の酸化の場合に比較して低く、中間生成物としてチオ硫酸イオンやポリチオン酸イオンは生成しないことが判明した。また反応温度が高い程、スルファミン酸イオンの生成率が高いという他の硫黄化合物の場合とは異なる結果を得た。しかし現在のところスルファミン酸イオンの生成率が低く、工業的な利用は期待できない。

4 低原子価イオウ化合物の酸化機構

本章では、低原子価イオウ化合物の酸化機構を解明する目的で、硫化アンモニウム、チオ硫酸アンモニウムの酸化反応の反応中間生成物である 4-チオン酸および 3-チオン酸のカリウム塩のアンモニア水中における加溶媒分解および加圧酸素酸化を検討し、反応経路について述べている。

4-1 4・チオン酸カリウムの分解および加圧酸素酸化

本節では、4・チオン酸カリウムのアンモニア水中での加溶媒分解をアンモニア濃度 0.02-1.2 M, 温度 60-100 °C で検討し、アンモニア濃度 1.2 M, 酸素圧 7.5 気圧, 温度 90 °C で加圧酸素酸化を検討している。4・チオン酸イオンは5・チオン酸および3・チオン酸イオンを経て分解され、最終的にはチオ硫酸、硫酸、スルファミン酸イオンに分解される。4・チオン酸イオンの分解速度はアンモニア濃度、温度が高い程大きくなるが、チオ硫酸イオンの生成速度はアンモニア濃度 0.4 M 付近で最大となる。またアンモニア濃度により最終生成物の組成が異なり、加溶媒分解の他に部分酸化が進行していることが推定される。一方加圧酸素酸化は、同一条件下でのチオ硫酸アンモニウムの酸化の場合と略々同一の結果を得ている。

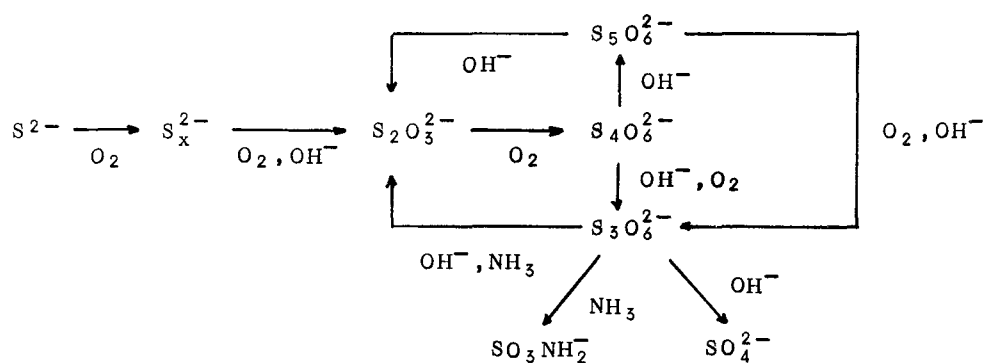
4-2 3・チオン酸カリウムの分解および加圧酸素酸化

本節では、3・チオン酸カリウムの加溶媒分解の反応、すなわち、液安中の分解およびアンモニア水中での加圧酸素酸化について検討している。3・チオン酸イオンのアンモニア水中での分解反応の最終生成物はスルファミン酸、硫酸、チオ硫酸イオンで、これらの生成反応は、3・チオン酸イオンについて1次、アンモニア濃度について1次の2次反応である。またアンモニア濃度を極端に高めた液安中での分解は、液色の変化と結晶析出を伴う興味ある反応で、最終的にはスルファミン酸塩とチオ硫酸塩を略々1:1の割合で生成する。一方加圧酸素酸化は、同一条件下でのチオ硫酸アンモニウムの酸化の場合と略々同一の結果を得た。

4-3 低原子価イオウ化合物の酸化機構

本節では、従来の研究で得た結果と本研究で得た結果を総合して、低原子価イオウ化合物の酸化機構について述べている。

硫化アンモニウム、チオ硫酸アンモニウムの酸化反応は次図に示すような経路で進行するものと考えられる。



一方亜硫酸アンモニウムの酸化機構は，上記経路と異なることが推定されるが，詳細は究明されなかった。

5 結 論

本章は，2～4の総括である。

審 査 結 果 の 要 旨

従来本邦においては、イオウは大部分鉱山より供給され、その用途は繊維工業、紙・パルプ工業、ゴム工業等に限られていた。しかるに近年公害問題がやかましくなり、燃料油の脱イオウが盛んに行なわれるに至り、必然的に多量のイオウが回収されると共に、その効果的な用途開発が望まれるに至った。

本論文はイオウのみならず、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸等広く低原子価のイオウ化合物を原料とし、近年除草剤、防炎剤等として注目されているスルファミン酸アンモニウムの製造プロセスの開発を目的とし、これら化合物の酸化反応を中心に基礎的研究を行なったものである。

論文は5章よりなっている。

第1章は序論であり、本研究の意義、目的についてのべている。

第2章は極めて困難を伴う各種イオウ化合物の混合物の分析法として新しい手段である薄層クロマトグラフィーの利用を研究したもので、このため以後の研究を極めて容易にしている。

第3章はイオウや硫化水素と亜硫酸との反応で容易に得られるチオ硫酸アンモニウムの液相酸化反応について研究し、最適条件下では原料中のイオウ分に対し60%の高収率でスルファミン酸アンモニウムを得ることができた。よってこれを工業化するための基礎研究としてチオ硫酸アンモニウムの溶解度を測定すると共に、プロセス試案を提示している。又硫化アンモニウムおよび亜硫酸アンモニウムについても同様の酸素酸化反応を研究し、初めてスルファミン酸アンモニウムの生成についての知見を得ている。

第4章は上記イオウ化合物の酸素酸化反応において、中間に生成する各種ポリチオン酸の反応挙動につき研究し、イオウ化合物の酸素酸化反応の反応機構を詳細に解明している。

第5章は結論である。

以上要するに本論文は硫酸以外のイオウ化合物を原料とする新しいスルファミン酸アンモニウムの製造法を見出すと共に、実験の極めて困難なイオウ化合物の酸化反応を克明に解明し、その全貌を明らかにしたものであり、無機工業化学および化学工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。