

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3832533号
(P3832533)

(45) 発行日 平成18年10月11日(2006.10.11)

(24) 登録日 平成18年7月28日(2006.7.28)

(51) Int.Cl. F I
C 2 5 B 1/28 (2006.01)
C O 1 B 15/08 (2006.01)

請求項の数 5 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平10-94700	(73) 特許権者	000004466
(22) 出願日	平成10年4月7日(1998.4.7)		三菱瓦斯化学株式会社
(65) 公開番号	特開平11-293484		東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(43) 公開日	平成11年10月26日(1999.10.26)	(72) 発明者	君塚 健一
審査請求日	平成17年3月1日(2005.3.1)		神奈川県足柄上郡山北町950番地 三菱
			瓦斯化学株式会社 山北工場内
		(72) 発明者	梶原 庄一郎
			神奈川県足柄上郡山北町950番地 三菱
			瓦斯化学株式会社 山北工場内
		(72) 発明者	敦賀 貴光
			神奈川県足柄上郡山北町950番地 三菱
			瓦斯化学株式会社 山北工場内
		審査官	瀬良 聡機
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 過硫酸アンモニウムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫酸アンモニウム水溶液を陽極原料として用い、電解することにより過硫酸アンモニウムを製造する方法において、電解後の陽極液を晶析・分離し、分離された晶析母液と陰極生成液を混合し、該混合液をアンモニアで中和して陽極原料に再利用することにより、陽極原料の硫酸イオンとして硫酸アンモニウムのみを用いることを特徴とする過硫酸アンモニウムの製造方法。

【請求項2】

硫酸アンモニウムの濃度が30～44重量%である請求項1記載の過硫酸アンモニウムの製造方法。

【請求項3】

電解の陽極が白金である請求項1記載の過硫酸アンモニウムの製造方法。

【請求項4】

電解の陽極の電流密度が少なくとも40 A/dm²である請求項1記載の過硫酸アンモニウムの製造方法。

【請求項5】

電解の温度が15～40℃である請求項1記載の過硫酸アンモニウムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、過硫酸アンモニウムの製造方法に関する。過硫酸アンモニウムはポリ塩化ビニルや、ポリアクリロニトリルの重合開始剤として、或いはプリント配線板処理剤として広く工業的に用いられている。

【0002】

【従来の技術】

過硫酸アンモニウムの一般的な製造方法としては、硫酸及び硫酸アンモニウムを含有した水溶液、即ち硫酸水素アンモニウム水溶液を原料とした電解製法が知られている。この方法では、硫酸水素アンモニウムを原料とし過硫酸アンモニウムを電解法によって製造し、生成した過硫酸アンモニウムを真空晶析・遠心分離等により濃縮・分離・乾燥し、製品化している。この時、結晶を含有していた溶液（通常晶析母液と呼ばれる）は、陰極の生成液と混合され、陽極原料として使用される。

10

【0003】

例えば、特開昭55-34700号公報には、プロトン、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンを伴った硫酸イオンの水溶液を隔膜電解槽中で陽極酸化することによる過硫酸アルカリ塩またはアンモニウム塩の製造方法が記載されているが、この方法では、最終的な電流効率は約80%にとどまり経済的な製法ではない。また、特開昭57-198275号公報には硫酸水素アンモニウムと電解促進剤を原料とする過硫酸アンモニウムの製造方法が記載されているが、この方法でも電流効率は約80%であり経済的に有利な方法とは言えない。

【0004】

20

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来技術に述べられた過硫酸アンモニウムの製造方法に於ける問題点を解決し、且つ工業的に有利な方法で過硫酸アンモニウムを製造する方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、これらの欠点を克服するため鋭意研究を行った結果、陽極原料の硫酸イオンとして硫酸アンモニウムのみを用いることにより過硫酸アンモニウム製造時の電流効率が著しく向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、硫酸アンモニウムを陽極原料として用い、電解することにより過硫酸アンモニウムを製造する方法において、陽極原料の硫酸イオンとして硫酸アンモニウムのみを用いることを特徴とする過硫酸アンモニウムの製造方法に関するものである。

30

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の電解工程は、陽極原料として、硫酸アンモニウム30～44重量%、好ましくは硫酸アンモニウム40～44重量%の水溶液を用いる。この陽極原料は、必要量の分極剤を含むが、分極剤としては、チオシアン酸塩、シアン化物、シアン酸塩、フッ化物などが用いられる。陰極原料として、0～35重量%の濃度の硫酸アンモニウムを含有する10～80重量%の硫酸水溶液が用いられる。上述した濃度範囲以外では、低い電流効率しか得られず、得策ではない。

【0007】

40

電解槽は、アルミナ隔膜等で仕切られた広く工業的に用いられている箱型電槽、または、イオン交換膜等で仕切られたフィルタープレス型電槽でも良い。陽極は、好ましくは白金であるが炭素電極等の化学的に耐性を持つ材料も用いることができる。陰極は、鉛或いはジルコニウムが好ましいが、ステンレス等酸耐性のある金属電極も用いることができる。陽極の電流密度は、少なくとも 40 A/dm^2 である。電解槽内温度は、 $15\sim 40^\circ\text{C}$ である。これより低いと溶液中の塩類が析出する恐れがあり、また、溶液の温度が高くなるほど塩類の溶解度は上昇するが、高温では生成した過硫酸塩の加水分解反応が起こりやすく好ましくない。

【0008】

電解後の陽極液は、濃縮晶析される。濃縮晶析処理する時の晶析槽は、広く一般に使用さ

50

れる晶析槽が用いられる。晶析温度は、15～60℃好ましくは20～50℃である。これ以下の温度では、コンデンサー部の温度が低くなり過ぎ経済的に得策ではなくなるし、これ以上の温度では、過硫酸アンモニウムが分解し、結果的に低収率となる。晶析圧力は、先の温度範囲に於いて、水が沸騰するような圧力が適用される。晶析後の過硫酸アンモニウム含有スラリーは、遠心分離器等の固液分離器により結晶と晶析母液とに分離される。得られた結晶は、粉体乾燥機を用いて乾燥・製品化される。分離された晶析母液及び陰極生成液は、アンモニアにより中和された後、電解原料として再利用される。

【0009】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中の電流効率は（生成した過硫酸イオン（mol）×2）／通電量（F）×100％で表され、単位通電量あたりに生成した過硫酸イオンの割合を表す。また、電解電圧は、電極間の電位差であり、濃度の表示は全て重量％である。

【0010】

実施例1

電解槽は、透明塩化ビニル製を使用した。槽の陽極室と陰極室はシリコンゴムシール剤を用いて固定した多孔質中性アルミナ隔膜板で仕切った。各室には、バッファータンク兼冷却タンクを設け、バッファータンクから電解室へチューブポンプにより送液を行い、電解室出口よりバッファータンクへの液戻りは、オーバーフローにより行った。バッファータンク内には、ガラス冷却管を挿入し冷却水を循環させた。陽極は、幅1.8cm×長さ16cm（面積28.8cm²）の白金箔2枚を用いた。陰極は、鉛板を用いた。陽極と陰極は隔膜よりそれぞれ約0.5cm離してセットした。電解用の直流は、可変整流器より得た。

【0011】

陽極原料1395.2gは、硫酸アンモニウム43.0％（600.0g）、チオシアン酸アンモニウム0.03％（0.42g）の水溶液であった。陰極原料1333.6gは、硫酸18.9％（252.4g）、硫酸アンモニウム28.4％（378.8g）の水溶液であった。電解は、電流値34.5Aにて4時間行った。

【0012】

電解後、陽極生成液1333.8g、陰極生成液1391.0gを得た。液組成を滴定により分析したところ、陽極生成液組成は、過硫酸アンモニウム38.3％（511.2g）、硫酸アンモニウム7.50％（100.0g）、硫酸1.51％（20.2g）であった。また、陰極生成液組成は、硫酸アンモニウム41.9％（583.2g）、硫酸0.91％（12.6g）であった。この時の電流効率は87.0％であり、電解電圧は6.0V、陽極液平均温度28.7℃、陰極液平均温度29.2℃であった。

【0013】

実施例2

実施例1と同じ電解槽を用いた。陽極原料1677.5gは、過硫酸アンモニウム3.25％（54.5g）、硫酸アンモニウム37.0％（621.2g）、チオシアン酸アンモニウム0.03％（0.50g）の水溶液であった。陰極原料953.4gは、硫酸26.5％（252.5g）の水溶液であった。電解は、電流値34.5Aにて4時間行った。

【0014】

電解後、陽極生成液1615.9g、陰極生成液1010.4gを得た。液組成を滴定により分析したところ、陽極生成液組成は、過硫酸アンモニウム35.0％（565.6g）、硫酸アンモニウム7.50％（121.2g）、硫酸1.25％（20.2g）であった。また、陰極生成液組成は、硫酸アンモニウム20.2％（204.1g）、硫酸1.25％（12.6g）であった。この時の電流効率は87.0％であり、電解電圧は6.0V、陽極液平均温度28.9℃、陰極液平均温度29.7℃であった。

【0015】

10

20

30

40

50

陽極生成液の全量を攪拌機、コンデンサーを付した晶析槽へ導き、真空度 20 mmHg、温度 30℃にて真空晶析を行い、過硫酸アンモニウムを析出させた。得られたスラリーを遠心分離器に導き結晶と晶析母液を分離した。得られた結晶 526.8 g を完全に乾燥したところ、純度 99.9% の過硫酸アンモニウム結晶 511.0 g が得られた。晶析工程での過硫酸アンモニウム結晶の回収率は 99.9% であった。

【0016】

また、結晶と分離された晶析母液は 403.9 g であり、その組成は、過硫酸アンモニウム 13.5% (54.5 g)、硫酸アンモニウム 30.0% (121.2 g)、硫酸 5.00% (20.2 g) であった。この晶析母液と先の電解で得られた陰極生成液を混合し、更に硫酸アンモニウム 251.7 g、チオシアン酸アンモニウム 0.50 g を溶解した。その後、混合液中の硫酸をアンモニアガス 11.4 g で中和し、陽極原料として使用した。陰極原料は別途調製した。

10

【0017】

晶析母液及び陰極生成液のリサイクルにより調製された陽極原料 1677.9 g は、過硫酸アンモニウム 3.25% (54.5 g)、硫酸アンモニウム 37.0% (621.2 g)、チオシアン酸アンモニウム 0.03% (0.50 g) の水溶液であった。陰極原料 953.4 g は、硫酸 26.5% (252.5 g) の水溶液であった。電解は、電流値 34.5 A にて 4 時間行った。

【0018】

電解後、陽極生成液 1615.5 g、陰極生成液 1010.9 g を得た。液組成を滴定により分析したところ、陽極生成液組成は、過硫酸アンモニウム 35.0% (565.6 g)、硫酸アンモニウム 7.50% (121.2 g)、硫酸 1.25% (20.2 g) であった。また、陰極生成液組成は、硫酸アンモニウム 20.2% (204.1 g)、硫酸 1.25% (12.6 g) であった。この時の電流効率は 87.2% であり、電解電圧は 6.0 V、陽極液平均温度 28.3℃、陰極液平均温度 29.5℃ であった。

20

【0019】**比較例 1**

実施例 1 と同じ電解槽を用いた。陽極原料 1817.8 g は、過硫酸アンモニウム 7.18% (130.6 g)、硫酸アンモニウム 33.7% (612.8 g)、硫酸 5.81% (105.7 g)、チオシアン酸アンモニウム 0.03% (0.55 g) であった。陰極原料 1526.7 g は、硫酸 14.6% (223.3 g) の水溶液であった。電解は、電流値 34.5 A にて 4 時間電解を行った。

30

【0020】

電解後、陽極生成液 1714.6 g、陰極生成液 1616.8 g を得た。液組成を滴定により分析したところ、陽極生成液組成は、過硫酸アンモニウム 35.4% (606.4 g)、硫酸アンモニウム 5.79% (99.2 g)、硫酸 5.58% (95.6 g) であった。また、陰極生成液組成は、硫酸アンモニウム 14.7% (238.1 g)、硫酸 1.79% (28.9 g) であった。この時の電流効率は 81.0% であり、電解電圧は 6.2 V、陽極平均温度 27.1℃、陰極平均温度 28.1℃ であった。この方法では、電流効率は本発明に比べ約 6% 低い結果となった。

40

【0021】**【発明の効果】**

本発明の方法によれば、電解の電流効率が高く、安価に過硫酸アンモニウムを製造することが出来る。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04-059986 (JP, A)
特公昭48-009277 (JP, B1)
特開平03-173789 (JP, A)
特開昭55-034700 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C25B 1/00-9/04, 13/00-15/08
C01B 15/08