



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I736732 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：107100400

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 05 日

(51)Int. Cl. : C25B1/28 (2006.01)

C25B1/02 (2006.01)

(30)優先權：2017/01/13 日本

2017-003993

2017/08/24 日本

2017-161111

(71)申請人：日商東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72)發明人：吉井未生 YOSHII, MIO (JP)；手塚幹人 TEZUKA, MIKIHITO (JP)；福田文雄 FUKUDA, FUMIO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

TW 416997

CN 102877085A

JP 2000-38691A

審查人員：黃敬皓

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 21 頁

(54)名稱

過硫酸銨的製造方法

(57)摘要

一種過硫酸銨的製造方法，其為將硫酸銨電解來製造過硫酸銨的方法，所述方法的特徵在於：供給硫酸銨水溶液作為陽極側原料，供給相對於電荷轉移量 1.0 mol 而源自酸的能夠酸解離的氫離子量小於 1.0 mol 的溶液作為陰極側原料來進行電解，於陽極側生成過硫酸銨，於陰極側至少生成氫。由於可將不依存於系統內生成的硫酸銨的硫酸銨作為主原料，因而工業上有利，另外藉由電解製法，不僅能夠產出過硫酸銨，而且能夠一併產出氫、氫等有價值者，進而能夠以高電流效率製造過硫酸銨。

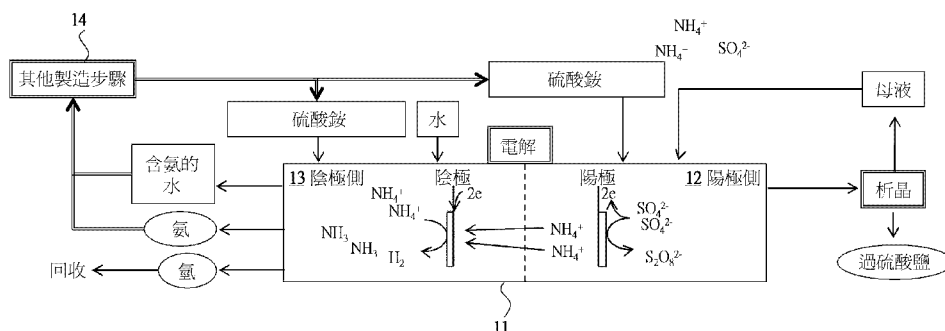
指定代表圖：

符號簡單說明：

11 . . . 電解槽

12 . . . 陽極側

13 . . . 陰極側

14 . . . 其他製造步驟
(內醯胺製造步驟)

【圖2】



I736732

【發明摘要】

【中文發明名稱】過硫酸銨的製造方法

【中文】

一種過硫酸銨的製造方法，其為將硫酸銨電解來製造過硫酸銨的方法，所述方法的特徵在於：供給硫酸銨水溶液作為陽極側原料，供給相對於電荷轉移量 1.0 mol 而源自酸的能夠酸解離的氫離子量小於 1.0 mol 的溶液作為陰極側原料來進行電解，於陽極側生成過硫酸銨，於陰極側至少生成氨。由於可將不依存於系統內生成的硫酸銨的硫酸銨作為主原料，因而工業上有利，另外藉由電解製法，不僅能夠產出過硫酸銨，而且能夠一併產出氨、氫等有價值者，進而能夠以高電流效率製造過硫酸銨。

【指定代表圖】圖 2。

【代表圖之符號簡單說明】

11：電解槽

12：陽極側

13：陰極側

14：其他製造步驟（內鹼胺製造步驟）

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 過硫酸銨的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種以硫酸銨為原料來製造過硫酸銨的方法，且特別是有關於一種於製造過硫酸銨的同時可一併產出氮的過硫酸銨的製造方法。

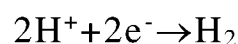
【先前技術】

【0002】 硫酸銨於日語中亦稱為「硫安（ammonium sulfate）」，曾經是作為目標物而合成，但現在主要流通的是己內醯胺（caprolactam）或十二醯胺（laurolactam）、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯等有機化學工業或藉由碳的乾餾來進行的焦炭製造步驟中副產者。硫酸銨含有 20%左右的氮態氮，故能夠作為肥料來利用，以上所述的步驟中副產的硫酸銨大部分是作為肥料用途來利用。然而，硫酸銨具有硫酸根，因而於土壤酸性化或鹽的生成等植物生長方面亦存在負面性，能施肥的量有限。因此，當前日本的現狀是副產的硫酸銨大多用於出口。

【0003】 作為應對該問題的方法，先前開發了不副產硫酸銨的己內醯胺或丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯的製法。但該些製法具有製程複雜、或自現存製法的轉換並不容易等課題。因此，現狀是仍有許多硫酸銨相當過量地副產，被廉價地出口。

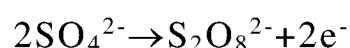
【0004】 另一方面，過硫酸銨主要以乳化聚合的聚合起始劑或氧

化漂白劑、銅蝕刻劑等而於工業上廣泛利用。作為過硫酸銨的迄今為止已知的製造方法，已知有作為陽極側原料，如專利文獻 1 所記載般使用含有硫酸銨的水溶液的方法、或如專利文獻 2 所記載般使用僅為硫酸銨的水溶液的方法、如專利文獻 3 所記載般使用硫酸銨及過硫酸銨的電解製法。作為陰極側原料，於任一方法中均是僅選擇硫酸水溶液或含鹽的硫酸水溶液，且於任一情況下均將由電解引起的電荷轉移量控制為小於源自硫酸的能夠酸解離的氫離子量。換言之，陰極側的電解反應均僅實施下述反應式的源自硫酸的氫離子成為氫分子的反應。



【0005】 該方法中，硫酸的氫離子被消耗，交換為自陽極側遷移而來的銨離子，因而作為陰極側產物可獲得硫酸銨水溶液。將該水溶液作為陽極側原料而進行再利用。

【0006】 例如，如圖 1 所示，對電解槽 1 的陽極側 2 供給硫酸銨（ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ）作為陽極側原料，作為陽極反應，如下所示般硫酸離子發生反應（消耗），產生過硫酸離子。



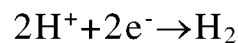
作為溶存離子，

電解前為： NH_4^+ 、 SO_4^{2-} =硫酸銨水溶液，

電解後為： NH_4^+ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ =過硫酸銨水溶液，

銨離子向陰極側遷移並且生成過硫酸銨水溶液。

【0007】 另一方面，於陰極側 3 供給硫酸，作為陰極反應，如下述反應式所示般源自硫酸的氫離子發生反應（消耗），產生氫氣。



作為溶存離子，

電解前為： H^+ 、 SO_4^{2-} =硫酸水溶液，

電解後為： NH_4^+ 、 H^+ 、 SO_4^{2-} =硫酸銨水溶液，

自陽極側遷移的銨離子濃縮，生成硫酸銨水溶液。於該硫酸銨水溶液中進而添加氨而成為硫酸銨，將所述硫酸銨作為陽極側原料而進行再利用。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0008】 [專利文獻 1]日本專利特開昭 57-198275 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開平 11-293484 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2001-220695 號公報

【發明內容】

【0009】 [發明所欲解決之課題]

如上所述，現有技術中，雖利用硫酸銨作為陽極側原料，但

於陰極側生成硫酸銨水溶液，將其作為陽極側原料而進行再利用，因而於此種過硫酸銨的製造步驟中，無法大量地利用自其他步驟廉價且過量副產的硫酸銨，另外，需要利用氨、硫酸來作為原料。

【0010】 因此，本發明的課題在於鑒於如上所述的現有技術，提供一種能夠將其他步驟中廉價且過量副產的硫酸銨於本步驟中作為陽極側原料而大量利用，特別是於陰極側，不生成先前再利用的硫酸銨，而能夠生成各種步驟中可有效利用的氨，而且能夠以高效率製造過硫酸銨的方法。

[解決課題之手段]

【0011】 為解決所述課題，本發明的過硫酸銨的製造方法包括：將硫酸銨（化學式： $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ）電解來製造過硫酸銨（化學式： $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）的方法，所述方法的特徵在於：供給硫酸銨水溶液作為陽極側原料，供給相對於電荷轉移量 1.0 mol 而源自酸的能夠酸解離的氫離子量小於 1.0 mol 的溶液作為陰極側原料來進行電解，於陽極側生成過硫酸銨，於陰極側至少生成氨。

【0012】 即，本發明的過硫酸銨的製造方法是如下方法：將陰極側原料的能夠酸解離的氫離子量控制為小於由電解引起的電荷轉移量而供給至陰極側（陰極室），藉由電氣分解而於陽極側與現有技術同樣地生成過硫酸銨，且於陰極側至少生成氨，更具體而言例如生成氫氧化銨/氨氣及氫氣。

【0013】 本發明的過硫酸銨的製造方法中，作為所述陰極側原料

而供給的相對於電荷轉移量 1.0 mol 而源自酸的能夠酸解離的氫離子量小於 1.0 mol 的溶液亦能夠使用水，為了效率良好地進行本發明的電氣分解、反應，較佳為使用含電解質的溶液。作為此種陰極側原料溶液，只要滿足所述小於由電解引起的電荷轉移量且能夠酸解離的氫離子量的條件，則可使用硫酸銨溶液，亦可使用含硫酸的溶液，亦可使用氫氧化銨溶液。亦能夠使用該些的混合溶液。於使用硫酸銨水溶液作為陰極側原料的情況下，作為其濃度，較佳為處於 30 重量%~45 重量%的範圍。再者，為了獲得單位電荷轉移量的最大的氨生成量，換言之為了進一步提高氨生成效率，作為陰極側原料，以高濃度包含具有能夠酸解離的氫離子的硫酸的溶液欠佳。

【0014】 另外，作為陽極側原料的硫酸銨水溶液的濃度較佳為處於 30 重量%~45 重量%的範圍。進而佳為 40 重量%~45 重量%。藉由將此種高濃度硫酸銨水溶液用作陽極側原料，可於工業上有利地製造過硫酸銨。就陽極側、陰極側任一者而言，原料供給、產物除去方式可為批次方式，工業上有利的是連續方式。

【0015】 再者，藉由本發明的過硫酸銨的製造方法所生成的過硫酸銨如上文所述可作為乳化聚合的聚合起始劑或氧化漂白劑、銅蝕刻劑等而於工業上廣泛利用，氨除後述的內鹽胺製造步驟以外亦可於各種步驟中利用，氫可作為有機化學工業的氫化步驟或燃料電池用的燃料等而利用。

[發明的效果]

【0016】 如上所述，根據本發明的過硫酸銨的製造方法，可提供一種可將不依存於系統內生成的硫酸銨的硫酸銨作為主原料，因而工業上有利，另外藉由電解製法，不僅能夠產出過硫酸銨，而且能夠一併產出氨、氫等有價值者，進而能夠進行過硫酸銨製造的電流效率為 80%以上、進而佳為 85%以上、特佳為 90%以上的高效率的製造的過硫酸銨的製造方法。

【圖式簡單說明】

【0017】

圖 1 是表示現有的過硫酸銨的製造方法的一例的概略構成圖。

圖 2 是表示本發明的一實施方式的過硫酸銨的製造方法的概略構成圖。

【實施方式】

【0018】 以下，與實施形態一併來更詳細地說明本發明。

本發明的過硫酸銨的製造方法是將硫酸銨電解來製造過硫酸銨的方法，所述方法的特徵在於：供給硫酸銨水溶液作為陽極側原料，供給相對於電荷轉移量 1.0 mol 而源自酸的能夠酸解離的氫離子量小於 1.0 mol 的溶液作為陰極側原料來進行電解，於陽極側生成過硫酸銨，於陰極側至少生成氨。

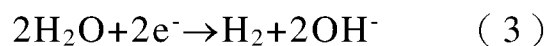
【0019】 作為陽極側原料，例如可使用含有電荷轉移量以上的銨離子的硫酸銨水溶液，硫酸或氫氧化銨可為過量的狀態。關於濃度並無特別限定，工業上越濃越有利，較佳為硫酸銨為 30 重量%

～45 重量%的濃度範圍。該陽極側原料包含所需量的極化劑，關於極化劑，只要為對於已知的過硫酸鹽的製造有利者則並無特別限定。作為較佳的極化劑，可使用胍、胍鹽、硫氰酸鹽、氰化物、氰酸鹽、氟化物等。特佳為胍、或胍鹽。作為胍鹽，可列舉胺磺酸胍、硝酸胍、硫酸胍、磷酸胍或碳酸胍等。相對於陽極側原料，極化劑的濃度可例示 0.01 重量%～1 重量%，較佳為 0.01 重量%～0.05 重量%。

【0020】 作為陰極側原料，只要為包含相對於由電解引起的電荷轉移量 1.0 mol 而小於 1.0 mol 的能夠酸解離的氫離子量的溶液則並無特別限制，例如可使用稀薄的硫酸溶液。該情況下，硫酸為二價的酸，因而為了滿足所述能夠酸解離的氫離子量的條件，具體而言為小於 0.5 mol 的硫酸溶液。只要滿足所述能夠酸解離的氫離子量的條件，則亦可使用純水或包含氫氧化銨般的鹼或硫酸銨般的鹽的水溶液。若較佳地使用硫酸銨水溶液或氫氧化銨水溶液，則由於含有電解質而降低電阻，且包含與隔著隔膜的陽極側原料組成相同的離子，進而不存在供於陰極反應的源自硫酸的氫離子，因而可生成最大限度的氨。關於濃度並無特別限定，就硫酸銨水溶液而言工業上越濃越有利，更佳為 30 重量%～45 重量%的濃度範圍。使用硫酸的情況下，於反應的初期過程中在陰極生成液中優先生成硫酸銨，單位電荷轉移量的氨生成效率降低，因而較佳為稀薄溶液，作為硫酸濃度，只要相對於由電解引起的電荷轉移量 1.0 mol 而小於 0.5 mol 即可，具體而言，較佳為 0.001

重量%~1 重量%的硫酸水溶液。於氫氧化銨水溶液的情況下並無特別限定。另外，工業上就氨生成效率的方面、或根據可降低硫酸的腐蝕性來選定陰極使用材質的方面而言，相較於使用硫酸，更佳為使用硫酸銨水溶液或氫氧化銨水溶液。

【0021】 藉由將陰極側原料設為所述組成，於陽極液中存在源自硫酸的氫離子的範圍內優先下述反應式（1），產生氫作為陰極側產物，於源自酸的氫離子不足後優先下述反應式（2）或下述反應式（3）的反應。由於系統內存在下述反應式（4）的平衡反應，因而於反應式（2）、反應式（3）的任一情況下均可生成氫及氨作為陰極側產物。



【0022】 本發明中使用的電解槽並無特別限定，只要為被劃分為以隔膜隔開的陽極室與陰極室的電解槽即可。可使用箱形電解槽、或壓濾機（filter press）型電解槽。此處，隔開陽極室與陰極室的隔膜使用可阻礙陽極室中生成的陰離子向陰極室的遷移的隔膜。作為隔膜，可列舉陽離子交換膜、中性氧化鋁隔膜等，較佳為使用陽離子交換膜。

【0023】 陽極較佳為鉑或鉑族，亦可使用導電金剛石電極等已知的氧過電壓高的材料。陰極可較佳地使用鉛、鋅、鉑、鎳、SUS316等不鏽鋼。另外，作為電極，可使用包含該些金屬的金屬網。

【0024】 陽極的電流密度較佳為 20 A/dm^2 以上。若低於此則存在電流效率降低的情況。較佳為 40 A/dm^2 以上，且較佳為 500 A/dm^2 以下，進而佳為 200 A/dm^2 以下，特佳為 80 A/dm^2 以下。由於工業上可減小裝置尺寸，因而更佳為高電流密度下的運轉。電解槽內的溫度較佳為 $15^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 。藉由設為該範圍，可將電解槽內的鹽類的溶解維持為適當的範圍，可抑制欠佳的副反應，故較佳。

【0025】 藉由採用本發明的製造方法，可以高的電流效率製造過硫酸銨。於較佳的條件下，能夠實現電流效率為 80%以上的過硫酸銨的製造，進而佳為電流效率為 85%以上，特佳為 90%以上。電流效率的上限理論上為 100%。此處，電流效率（%）是由（所生成的過硫酸離子（mol） $\times 2$ ）/通電量（F） $\times 100$ 所表示的值，可藉由測定每單位通電量中生成的過硫酸離子的量來進行計算。

【0026】 藉由以陽極室中充滿陽極液的狀態進行電解而於陽極液中生成過硫酸離子，因而可與現有技術同樣地將該陽極生成液供給至例如通常廣泛使用的析晶槽中，進行濃縮析晶。析晶後的含過硫酸銨漿料藉由通常廣泛使用的離心分離機等固液分離器而被分離為過硫酸銨晶體與析晶母液。所獲得的過硫酸銨晶體可使用粉體乾燥機進行乾燥、製成產品。析晶母液可作為陽極側原料而再供給至步驟中。

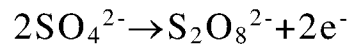
【0027】 另外，藉由以在陰極室中流動陰極液的狀態通電所述電荷轉移量以上的電流來進行電解，而於陰極室的陰極生成氣體中生成氫及氨的混合氣體及/或於生成液中生成氫氧化銨（含氨的水）。陰極側所生成的氫·氨混合氣體可藉由通常廣泛使用的氨氣分離方法、例如深冷分離或壓縮分離來進行分離。另外，於所生成的氨的供給目的地例如為如內醯胺步驟中的中和鹽轉換步驟般的以氨水的形式來供給的步驟的情況下，亦可使用通常廣泛使用的氣體吸收塔來進行分離，以氨水的形式進行回收。

【0028】 分離出的氫氣可使用壓力變動吸附法等進行純化壓縮，作為有機化學工業的氫化步驟、或燃料電池用的燃料來利用。

【0029】 本發明的過硫酸銨的製造方法可將上文所述的內醯胺、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯等的製造步驟、或藉由碳的乾餾來進行的焦炭製造步驟中副產的硫酸銨用作原料。此時，各種步驟中的包含硫酸銨的副產物中有時包含硫酸銨以外的雜質等，根據該些成分或含量，存在因引起副反應而過硫酸銨的製造步驟中的電流效率下降的情況。於此種情況下，較佳為預先對包含硫酸銨的副產物進行純化來減少使電流效率下降的成分，之後供給至過硫酸銨製造步驟。

【0030】 作為本發明的過硫酸銨的製造方法的具體例，圖 2 中例示使用硫酸銨（硫安）溶液作為陰極側原料溶液的情況。圖 2 中，11 表示電解槽，對電解槽 11 的陽極側 12 供給例如作為其他製造步驟 14 的內醯胺製造步驟 14 中副產的硫酸銨（ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ）作為

陽極側原料，作為陽極反應，與現有技術同樣地，如下所示般硫酸離子發生反應（消耗），產生過硫酸離子。



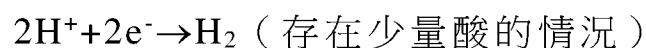
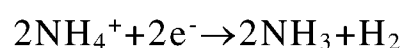
作為溶存離子，

電解前為： NH_4^+ 、 SO_4^{2-} =硫酸銨水溶液，

電解後為： NH_4^+ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ =過硫酸銨水溶液，

銨離子向陰極側遷移並且生成過硫酸銨水溶液。該陽極側生成液發生濃縮析晶而被分離為析晶母液與晶體，晶體例如可藉由粉體乾燥機而以過硫酸銨的鹽的形式製成產品。析晶母液可作為陽極側原料而再供給至步驟中。

【0031】 另一方面，於陰極側 13，供給包含水及例如內醯胺製造步驟 14 中副產的硫酸銨的硫酸銨溶液（硫安溶液），作為陰極反應，反應源的氫離子並不存在或不足，因而如下述反應式所示般自陽極遷移的銨離子發生反應，生成氨與氫。另外，於陰極側 13 存在少量的酸的情況下，如下述反應式所示般源自酸的氫離子發生反應（消耗），產生氫氣。



作為溶存離子，說明對陰極側 13 供給包含硫酸銨的硫酸銨溶

液（硫安溶液）的情況，

電解前為： NH_4^+ 、 SO_4^{2-} =硫酸銨水溶液，

電解後為： NH_4^+ 、 SO_4^{2-} =硫酸銨水溶液，

實質上並無變化。即，除了於陰極側 13 存在少量的酸，如上所述般源自酸的氫離子發生反應（消耗）的情況以外，陰極側 13 的溶存離子實質上並無變化。

【0032】 如上所述，於陰極側 13，生成氨、含氨的水、氫，而並不生成硫酸銨，氨、含氨的水可用於內醯胺製造步驟等中，氫可經回收而用於各種領域。

[實施例]

【0033】 以下，藉由實施例來具體地說明本發明，但本發明並不受該些實施例的任何限定。再者，實施例中的電流效率由（所生成的過硫酸離子（mol） $\times 2$ ）/通電量（F） $\times 100$ 所表示，表示每單位通電量中生成的過硫酸離子的比例。

【0034】 （實施例 1）

使用利用陽離子交換膜（科慕（Chemours）公司製造、納菲（Nafion）（註冊商標）117）的隔膜進行劃分的透明丙烯酸製電解槽，陽極使用包含 80 目的鉑金屬網與鈦的電極，陰極使用包含 80 目的 SUS316 金屬網的電極。於陽極室中，供給 500 g 的於 43 重量%硫酸銨水溶液中添加有胺磺酸胍 0.03 重量%作為極化劑的水溶液。作為各離子的物質量，銨離子為 3.25 mol，硫酸離子為 1.63 mol。於陰極室中，供給 500 g 的 43 重量%硫酸銨水溶液。供給後，

將陽極電流密度設為 45 A/dm^2 來進行通電。電荷轉移量為 0.67 mol 。電荷轉移量以通電電流量 $\times$ 通電時間的值而求出。通電後，藉由滴定來測定所獲得的陽極生成液中的過硫酸銨濃度。陽極中生成 0.315 mol 的過硫酸銨，電流效率為 94% 。另外，根據電解中的陰極生成氣體，確認到電解反應相當量的氫與氨的產生。

【0035】（實施例 2）

使用與實施例 1 相同的裝置及相同的陽極室供給液組成與陰極室供給液組成，以 6.43 A/dm^2 的陽極電流密度進行通電。電荷轉移量為 0.67 mol 。通電後，藉由滴定來測定所獲得的陽極生成液中的過硫酸銨濃度。陽極中生成 0.311 mol 的過硫酸銨，電流效率為 93% 。另外，根據電解中的陰極生成氣體，確認到電解反應相當量的氫與氨的產生。

【0036】（實施例 3）

使用與實施例 1 相同的裝置及相同的陽極室供給液組成與陰極室供給液組成，以 2.86 A/dm^2 的陽極電流密度進行通電。電荷轉移量為 0.30 mol 。通電後，藉由滴定來測定所獲得的陽極生成液中的過硫酸銨濃度。陽極中生成 0.140 mol 的過硫酸銨，電流效率為 93% 。另外，根據電解中的陰極生成氣體，確認到電解反應相當量的氫與氨的產生。

【0037】（實施例 4）

隔膜使用中性氧化鋁隔膜，此外電解槽等實驗裝置及陽極室供給液組成設為與實施例 1 相同。於陰極室中，供給 500 g 的 10

重量%氨水溶液。供給後，以 45 A/dm^2 的陽極電流密度進行通電。電荷轉移量為 0.67 mol 。通電後，藉由滴定來測定所獲得的陽極生成液中的過硫酸銨濃度。陽極中生成 0.295 mol 的過硫酸銨，電流效率為 88% 。另外，根據電解中的陰極生成氣體，確認到電解反應相當量的氫與氨的產生。

【0038】（實施例 5）

利用與實施例 1 相同的裝置，直接使用含有內醯胺步驟中副產的雜質的硫酸銨，且設為與實施例 1 相同的陽極室與陰極室的供給液組成。將陽極電流密度設為 45 A/dm^2 ，以成為陽極生成液中的過硫酸銨濃度與實施例 1 相同的電荷轉移量的方式進行通電。藉由滴定來測定所獲得的陽極生成液中的過硫酸銨濃度。陽極中生成 0.535 mol 的過硫酸銨，電流效率為 80% 。一邊於雙重管式的玻璃容器內對所獲得的陽極生成液進行攪拌，一邊進行減壓脫水濃縮，藉此而使過硫酸銨析晶。濃縮時的玻璃容器內的壓力為約 20 torr （托），內液溫度為約 30°C ，脫水率為 34.1% 。對所獲得的漿料進行過濾而分離為母液與濾餅（cake），進而於室溫下將濾餅乾燥，藉此而獲得過硫酸銨的晶體。對該過硫酸銨晶體的純度進行測定，結果為 98.4% 。關於藉由過濾而獲得的母液，添加電解中消耗的硫酸銨相當量以上的內醯胺步驟中副產的硫酸銨的水溶液，作為陽極室供給液加以回收再利用，關於陰極室供給液，另行製備與之前第一次的電解相同者。以與之前第一次的電解相同的條件對其通電，測定陽極生成液中的過硫酸銨濃度，結果陽

極中生成 0.510 mol 的過硫酸銨，電流效率為 86%。以與之前第一次的析晶相同的裝置及條件對所獲得的電解液進行濃縮脫水析晶，結果脫水率為 25.9%，過硫酸銨晶體的純度為 98.7%。進而藉由相同的操作來將母液回收再利用，兩周電解·析晶、合計 4 周時的第 4 周時的電流效率為 85%，脫水率為 31.8%，過硫酸銨晶體的純度為 99.4%。另外，於各電解中根據電解中的陰極生成氣體，確認到電解反應相當量的氫與氨的產生。

【0039】（比較例 1）

以依照專利文獻 2 的記載的組成、電荷轉移量來實施過硫酸銨的電解。電解槽等實驗裝置設為與實施例 1 相同。於陽極室中，供給 500 g 的於 43 重量%硫酸銨水溶液中添加有胺磺酸胍 0.05 重量%作為極化劑的水溶液。作為各離子的物質量，銨離子為 3.26 mol，硫酸離子為 1.63 mol。於陰極室中，供給 500 g 的 18.9 重量%硫酸、28.4 重量%硫酸銨水溶液。作為各離子的物質量，銨離子為 2.15 mol，硫酸離子為 2.14 mol，氫離子為 1.93 mol。供給後，以電荷轉移量成為 1.92 mol 的方式控制通電電流量與通電時間。通電後，藉由滴定來分析陽極生成液、陰極生成液及自陰極生成氣體中以過量的水捕集氣體所得的溶液中的液組成。於陽極側生成 0.84 mol 的過硫酸銨，於陰極側生成 0.84 mol 的硫酸銨及電解反應相當量的氫氣且消耗了 0.84 mol 的硫酸，但未生成氨。此時的電流效率為 87%。

[產業上之可利用性]

【0040】 本發明的方法可將作為原料的硫酸銨電解而高效率地製造過硫酸銨，並且可一併產出各種步驟中能夠有效利用的氮而不生成如現有方法般再利用的硫酸銨，可極佳地應用於謀求效率良好地消耗過量副產的硫酸銨的過硫酸銨的製造中。

【符號說明】

【0041】

1、11：電解槽

2、12：陽極側

3、13：陰極側

14：其他製造步驟（內醯胺製造步驟）

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種過硫酸銨的製造方法，其為將硫酸銨電解來製造過硫酸銨的方法，所述方法的特徵在於：使用以陽離子交換膜隔開的電解槽，供給硫酸銨水溶液作為陽極側原料，供給相對於電荷轉移量 1.0 mol 而源自酸的能夠酸解離的氫離子量小於 1.0 mol 的選自硫酸銨、氫氧化銨及 0.001 重量%～1 重量%的硫酸水溶液中的至少一種作為陰極側原料來進行電解，於陽極側生成過硫酸銨，於陰極側至少生成氨。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述的過硫酸銨的製造方法，其中作為所述陽極側原料的硫酸銨水溶液的濃度處於 30 重量%～45 重量%的範圍。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項所述的過硫酸銨的製造方法，其中所述陰極側原料溶液為硫酸銨水溶液。

【第4項】如申請專利範圍第 3 項所述的過硫酸銨的製造方法，其中作為所述陰極側原料的硫酸銨水溶液的濃度為 30 重量%～45 重量%。

【第5項】如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述的過硫酸銨的製造方法，其中於所述陽極側原料中添加極化劑。

【第6項】如申請專利範圍第 5 項所述的過硫酸銨的製造方法，其中所述極化劑為胍、胍鹽或硫氰酸鹽。

【第7項】如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述的過硫酸銨的製造方法，其中陽極電極為選自鉑、鈮、銻、鈹、鐵、鉍以

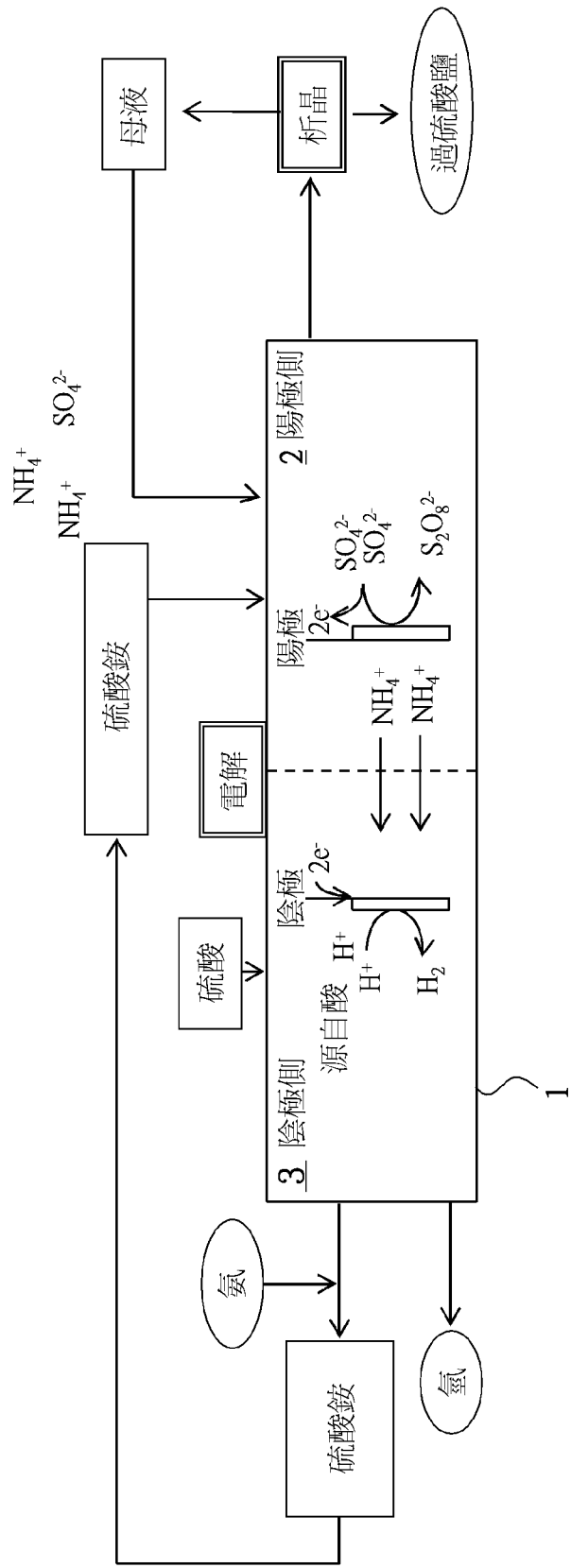
及導電金剛石中的任一者。

【第8項】 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述的過硫酸銨的製造方法，其以 80%以上的電流效率製造過硫酸銨。

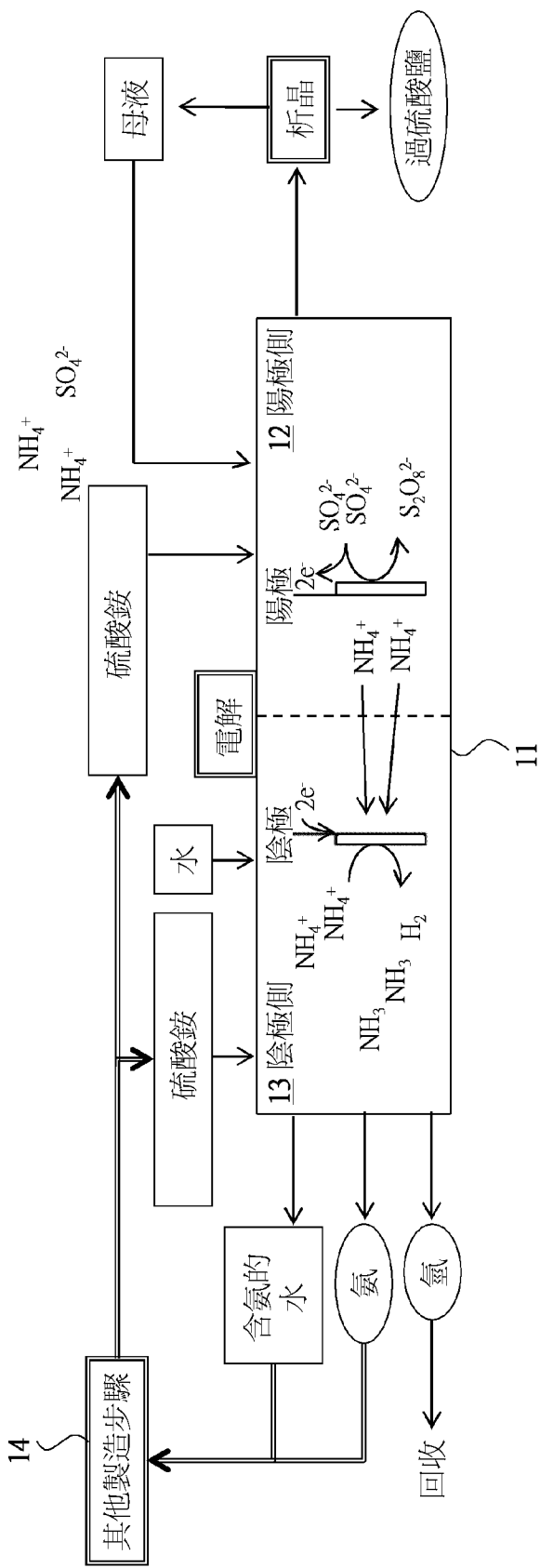
【第9項】 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述的過硫酸銨的製造方法，其中所述陽極側原料的溶液中的硫酸銨包括於內醯胺製造步驟中副產的硫酸銨。

【第10項】 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項所述的過硫酸銨的製造方法，其中於所述陰極側生成的氨於內醯胺製造步驟中被利用。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】