

明 細 書

発明の名称：過酸化水素水溶液の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、過酸化水素水溶液の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 過酸化水素水溶液は、紙、パルプの漂白剤、化学研磨液、シリコンウエハの洗浄剤等に用いられる。近年では、電子工業分野における過酸化水素水溶液の使用量が増大している。電子工業分野で使用される過酸化水素水溶液は、不純物の濃度が極めて低いことが要求される。

[0003] 過酸化水素は、そのほとんどがアントラキノン法により製造されている。一般的なアントラキノン法の工程は、以下の通りである。

水素化触媒の存在下、水不溶性の溶媒中で、2-アルキルアントラキノン等のアントラキノン誘導体を水素化させてアントラヒドロキノンを生成させる。

触媒をろ過によって分離した後、アントラヒドロキノンと空気中の酸素を接触させ、アントラヒドロキノンを酸化させて2-アルキルアントラキノン及び過酸化水素を生成させる。

生成した過酸化水素を水で抽出して分離する。

[0004] 水で抽出した過酸化水素水溶液には、ケイ酸やケイ酸塩（例えば、ケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸アルミニウム）などの不純物が含まれている。これらのケイ素成分は、主に、酸化工程で接触させる空気や、抽出工程で用いる水等から混入する。

[0005] 従来、過酸化水素水溶液に含まれるケイ素成分を除去する方法として、以下の方法が知られている。

特許文献1には、過酸化水素水溶液をフッ化物イオン型のアニオン交換樹脂と接触させてケイ素成分を除去する方法が開示されている。

特許文献2には、フッ素化合物を添加した過酸化水素水溶液を、スルホン

酸基を有する水素イオン型カチオン交換樹脂と接触させた後、アニオン交換樹脂と接触させる方法が開示されている。

[0006] 特許文献3には、過酸化水素水溶液を精製するに際し、過酸化水素水溶液1リットル当たり0.05ミリ当量以上のフッ化水素を過酸化水素水溶液に添加した後、過酸化水素水溶液を水酸化物イオン型強塩基性アニオン交換樹脂に接触させる方法が開示されている。

特許文献4には、ケイ素成分を含有する過酸化水素水溶液に、凝集化剤を添加し、過酸化水素水溶液に含まれる固形分不純物を精密フィルターで濾過したのち、SiF₆の含有量が0.05重量%以下である、フッ化ナトリウム、フッ化カリウムおよびフッ化アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも一種のフッ素化合物でフッ化物イオン型にしたアニオン交換樹脂と接触させる方法が開示されている。

[0007] しかしながら、特許文献1～4の開示された方法は、フッ素を使用する方法であるため、環境への負荷が大きく、廃水の処理にコストがかかるという問題があった。

[0008] 特許文献5には、過酸化水素水溶液を限外濾過膜で濾過することによって、ケイ素成分を除去する方法が開示されている。しかし、この方法は、水溶液中に溶解しているケイ素成分の除去が困難であるという問題があった。

[0009] 特許文献6には、過酸化水素水溶液中の金属や有機物などの不純物を除去するために、過酸化水素水溶液を活性アルミナに1～5分間接触させて前記不純物を吸着除去する方法が開示されている。しかし、特許文献6には、過酸化水素水溶液に含まれるケイ素成分を除去する方法は開示されていない。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特許第3797390号公報

特許文献2：特許第3818323号公報

特許文献3：特開平11-79717号公報

特許文献4：特許第3895540号公報

特許文献5：特許第3849724号公報

特許文献6：特公昭48-41158号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、過酸化水素水溶液に含まれるケイ酸やケイ酸塩などの不純物を効果的に除去することのできる過酸化水素水溶液の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明は、以下の通りである。

<1> 過酸化水素水溶液を精製水により洗浄した活性アルミナに接触させる第1工程と、

前記第1工程の後、前記過酸化水素水溶液をカチオン交換樹脂に接触させる第2工程と、

を有することを特徴とする過酸化水素水溶液の製造方法。

<2> 前記カチオン交換樹脂は、スルホン酸基を有する水素イオン型の強酸性カチオン交換樹脂である、上記<1>に記載の過酸化水素水溶液の製造方法。

<3> 前記活性アルミナ及び前記カチオン交換樹脂に接触させる前記過酸化水素水溶液の温度が30℃以下である、上記<1>又は<2>に記載の過酸化水素水溶液の製造方法。

- [0013] <4> 前記第1工程において、前記過酸化水素水溶液を連続式により前記活性アルミナに通液させ、

前記第2工程において、前記過酸化水素水溶液を連続式により前記カチオン交換樹脂に通液させる、上記<1>～<3>のいずれかに記載の過酸化水素水溶液の製造方法。

<5> 前記過酸化水素水溶液を前記活性アルミナに通液させるときの空間速度（SV）が0.5～50hr⁻¹であり、

前記過酸化水素水溶液を前記カチオン交換樹脂に通液させるときの空間速

度（SV）が $1 \sim 300 \text{ Hr}^{-1}$ である、上記＜4＞に記載の過酸化水素水溶液の製造方法。

＜6＞ 前記第1工程の後、前記過酸化水素水溶液を平均孔径 $1 \mu\text{m}$ 以下のフィルターを用いて濾過する第3工程を有する、上記＜1＞～＜5＞のいずれかに記載の過酸化水素水溶液の製造方法。

[0014] ＜7＞ 前記第2工程の後、前記過酸化水素水溶液にリン酸、ピロリン酸、リン酸塩、及びピロリン酸塩から選ばれる一種以上の物質を添加する第4工程と、

前記第4工程の後、前記過酸化水素水溶液をアニオン交換樹脂、及び／又は、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合床に接触させる第5工程と、を有する、上記＜1＞～＜6＞のいずれかに記載の過酸化水素水溶液の製造方法。

＜8＞ 前記第4工程において、前記過酸化水素水溶液に含まれるリン酸イオン及びピロリン酸イオンの合計の濃度が $0.01 \sim 100 \text{ ppm}$ となるように、前記過酸化水素水溶液にリン酸、ピロリン酸、リン酸塩、及びピロリン酸塩から選ばれる一種以上の物質を添加する、上記＜7＞に記載の過酸化水素水溶液の製造方法。

＜9＞ 前記第5工程において、アニオン交換樹脂、及び／又は、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合床に接触させる過酸化水素水溶液の温度が 30°C 以下である、上記＜7＞又は＜8＞に記載の過酸化水素水溶液の製造方法。

[0015] ＜10＞ 前記第5工程において、前記過酸化水素水溶液を連続式によりアニオン交換樹脂、及び／又は、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合床に接触させる、上記＜7＞～＜9＞のうちいずれかに記載の過酸化水素水溶液の製造方法。

＜11＞ 前記第5工程において、前記過酸化水素水溶液をアニオン交換樹脂、及び／又は、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合床に接触させるときの空間速度（SV）が $1 \sim 300 \text{ Hr}^{-1}$ である、上記＜10＞に記載

載の過酸化水素水溶液の製造方法。

< 12 > 前記過酸化水素水溶液と合成吸着剤とを接触させる第6工程を有する、上記< 11 >のいずれかに記載の過酸化水素水溶液の製造方法。

[0016] < 13 > 前記第6工程において、前記過酸化水素水溶液を連続式により前記合成吸着剤に通液させる、上記< 12 >に記載の過酸化水素水溶液の製造方法。

< 14 > 前記第6工程において、前記過酸化水素水溶液を前記合成吸着剤に通液させるときの空間速度 (SV) が $1 \sim 300 \text{ hr}^{-1}$ である、上記< 13 >に記載の過酸化水素水溶液の製造方法。

< 15 > 前記過酸化水素水溶液は、アントラキノン法で製造された過酸化水素水溶液である、上記< 14 >のいずれかに記載の過酸化水素水溶液の製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、過酸化水素水溶液に含まれるケイ酸やケイ酸塩などの不純物を効果的に除去することのできる過酸化水素水溶液の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施例1のフローシート。

[図2]実施例2のフローシート。

[図3]実施例3のフローシート。

[図4]実施例4のフローシート。

[図5]比較例1のフローシート。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下、本発明に係る過酸化水素水溶液の製造方法について具体的に説明する。なお、本明細書中において、p p m、p p b、p p t は、それぞれ重量 p p m、重量 p p b、重量 p p t を示す。

[0020] 本発明に係る過酸化水素水溶液の製造方法は、過酸化水素水溶液を活性ア

ルミナに接触させる第1工程と、前記第1工程の後、前記過酸化水素水溶液をカチオン交換樹脂に接触させる第2工程と、を有する。

[0021] 本発明において使用する活性アルミナは、アルミナ (Al_2O_3) を好ましくは90重量%以上、より好ましくは95重量%以上、さらに好ましくは99重量%以上含有する。アルミナは、 γ -アルミナであることが好ましい。

[0022] 本発明において使用する活性アルミナの比表面積は、好ましくは100～600 m^2/g であり、より好ましくは120～500 m^2/g である。

[0023] 活性アルミナの中心粒径は、好ましくは0.001～10 mmであり、より好ましくは0.1～6 mmである。前記中心粒径は、粒度分布における累積重量50%相当径 (d_{50}) を意味する。活性アルミナの粒度分布は、例えばレーザー回折式粒度分布測定装置によって測定することができる。

[0024] [第1工程]

第1工程では、ケイ酸やケイ酸塩（例えば、ケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸アルミニウム）などの不純物が含まれている過酸化水素水溶液を、精製水により洗浄した活性アルミナに接触させる。

活性アルミナを洗浄するための精製水としては、公知の方法で精製された水を用いることができる。例えば、イオン交換、蒸留、活性炭、逆浸透膜、限外濾過膜、精密濾過膜、もしくはこれらの方法の組み合わせで精製した水を用いることができる。第1工程では、特に、イオン交換及び／又は逆浸透膜で精製した水を用いるのが好ましい。

[0025] 活性アルミナの洗浄に使用する精製水は、ケイ素濃度が好ましくは5 ppb以下であり、より好ましくは1 ppb以下である。精製水のケイ素濃度は、例えば、原子吸光光度計 *spectraA 880Z* (Varian製) を用いて測定することができる。

[0026] また、活性アルミナを洗浄するための精製水としては、例えば、イオン交換水をミニピュアーTW-300RU（野村マイクロ・サイエンス株式会社製）で精製した超純水を使用することができる。

[0027] 活性アルミナの洗浄処理は、活性アルミナに接触させた後の精製水中のケ

イ素濃度が、好ましくは5 p p b以下、より好ましくは1 p p b以下になるまで行う。

活性アルミナを硝酸、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸水溶液を用いて洗浄した後、精製水を用いて洗浄してもよい。

[0028] 活性アルミナを精製水によって洗浄した後、過酸化水素水溶液をその活性アルミナに接触させることによって、過酸化水素水溶液中のケイ素成分を効果的に除去することができる。

[0029] 過酸化水素水溶液を活性アルミナに接触させる第1工程は、連続式で実施することもできるし、バッチ式で実施することもできる。

連続式で実施する場合には、例えば、カラムに充填した活性アルミナの層に過酸化水素水溶液を連続的に供給する。

バッチ式で実施する場合には、例えば、槽の内部で活性アルミナと過酸化水素水溶液を所定時間攪拌混合した後、活性アルミナを分離し、槽の内部から過酸化水素水溶液を抜き出す。

連続式とバッチ式とでは、連続式の方が過酸化水素水溶液の生産効率が高いため好ましい。

[0030] 第1工程を連続式で実施する場合、過酸化水素水溶液を活性アルミナの層に通過させるときの空間速度(SV)は、 $0.5 \sim 50 \text{ H r}^{-1}$ であることが好ましい。このとき、過酸化水素水溶液の温度は、好ましくは $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $5 \sim 40^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 30^\circ\text{C}$ である。

なお、ここでいう空間速度(SV)は、以下の式(1)で表される。

$$\text{空間速度 (SV) } [\text{H r}^{-1}] = \frac{\text{過酸化水素水溶液の供給量 } [\text{L H r}^{-1}]}{\text{活性アルミナ層の容積 } [\text{L}]} \quad \cdots (1)$$

[0031] 第1工程を連続式で実施する場合、活性アルミナを充填したカラムは垂直に設置することが好ましい。この場合、過酸化水素水溶液は、カラムの上部から下部へ向かって流してもよく、下部から上部へ向かって流してもよい。

[0032] 活性アルミナに接触させた後の過酸化水素水溶液には、活性アルミナから溶出したアルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム等の金属が

含まれている。このような過酸化水素水溶液は、飲料容器・食品容器の殺菌や、電子工業分野の洗浄剤等に使用するの好ましくない。

[0033] [第2工程]

本発明の方法では、上記第1工程を実施した後、過酸化水素水溶液をカチオン交換樹脂に接触させる（第2工程）。これにより、過酸化水素水溶液に含まれるアルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム等の金属を効果的に除去することができる。

[0034] 第2工程は、連続式で実施することもできるし、バッチ式で実施することもできる。

連続式で実施する場合には、例えば、カラムに充填したカチオン交換樹脂の層に過酸化水素水溶液を連続的に供給する。

バッチ式で実施する場合には、例えば、槽の内部でカチオン交換樹脂と過酸化水素水溶液を所定時間攪拌混合した後、カチオン交換樹脂を分離し、槽の内部から過酸化水素水溶液を抜き出す。

連続式とバッチ式とでは、連続式の方が過酸化水素水溶液の生産効率が高いため好ましい。

[0035] 第2工程を連続式で実施する場合、過酸化水素水溶液をカチオン交換樹脂の層に通過させるときの空間速度（SV）は、 $1 \sim 300 \text{ H r}^{-1}$ であることが好ましい。このとき、過酸化水素水溶液の温度は、好ましくは 30°C 以下、より好ましくは $-10 \sim 20^\circ\text{C}$ である。過酸化水素水溶液の温度が 30°C を超えると、カチオン交換樹脂中のスルホン酸基が溶出する割合が増加するので好ましくない。

なお、ここでいう空間速度（SV）は、以下の式（2）で表される。

$$\text{空間速度 (SV) } [\text{H r}^{-1}] = \frac{\text{過酸化水素水溶液の供給量 } [\text{L H r}^{-1}]}{\text{カチオン交換樹脂層の容積 } [\text{L}]} \quad \cdots (2)$$

[0036] 第2工程を連続式で実施する場合、カチオン交換樹脂を充填したカラムは垂直に設置することが好ましい。この場合、過酸化水素水溶液は、カラムの上部から下部へ向かって流してもよく、下部から上部へ向かって流してもよ

い。

[0037] 第2工程で用いるカチオン交換樹脂は、スルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）をイオン交換基とする強酸性カチオン交換樹脂であることが好ましい。第2工程で用いることのできるカチオン交換樹脂の例として、アンバーライト200CT、252（Rohm and Haas製）、ダイヤイオンPK224、PK228（三菱化学株式会社製）が挙げられる。

[0038] カチオン交換樹脂には、ナトリウムイオン型と水素イオン型とがある。一般的に、市販されているカチオン交換樹脂は、ナトリウムイオン型である。本発明の第2工程では、水素イオン型に変換したカチオン交換樹脂を使用することが好ましい。

[0039] カチオン交換樹脂を水素イオン型へ変換するためには、まず、カラムに充填されているカチオン交換樹脂の層に、硫酸又は塩酸の水溶液を供給する。つぎに、カチオン交換樹脂の層に水を供給して、カチオン交換樹脂を十分に洗浄する。洗浄水としては、上記で説明した精製水を使用することが好ましい。

なお、市販されているカチオン交換樹脂を用いる場合、そのカチオン交換樹脂が水素イオン型（例えば、アンバーライト200CTH）であれば、第2工程でそのまま使用することができる。

[0040] 本発明に係る過酸化水素水溶液の製造方法によれば、過酸化水素水溶液に含まれるケイ素成分の濃度を、好ましくは5ppb以下、より好ましくは1ppb以下に低減することができる。

[0041] 本発明に係る過酸化水素水溶液の製造方法によれば、過酸化水素水溶液に含まれる活性アルミナから溶出したアルミニウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム等の金属成分の濃度を、実用上問題のないレベルに低減することができる。

[0042] 過酸化水素水溶液は、例えば、アントラキノ法、直接合成法などの公知の方法で製造することができる。直接合成法とは、水素と酸素を直接反応させて過酸化水素を合成する方法である。

- [0043] 活性アルミナと接触させる前の過酸化水素水溶液には、不純物としてケイ酸、ケイ酸塩（例えば、ケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸アルミニウム）などのケイ素成分が含まれている。
- [0044] 活性アルミナと接触させる前の過酸化水素水溶液に含まれるケイ素成分の濃度は、好ましくは1 ppm以下、より好ましくは200 ppb以下、さらに好ましくは50 ppb以下である。過酸化水素水溶液に含まれるケイ素成分の濃度が1 ppmを超えると、活性アルミナの寿命が著しく短くなるとともに、過酸化水素水溶液の精製コストが増大する。
- [0045] カチオン交換樹脂と接触させる前の過酸化水素水溶液に含まれる金属（鉄、マンガン、クロム、ナトリウム、カルシウム、アルミニウムなど）又はそのイオンの濃度は、好ましくは10 ppm以下、より好ましくは1 ppm以下である。
- [0046] 活性アルミナと接触させる前の過酸化水素水溶液に含まれる有機不純物の濃度は、全炭素濃度（以下、TC濃度と称することがある）として、好ましくは300 ppm以下、より好ましくは100 ppm以下である。
- [0047] 過酸化水素水溶液中の過酸化水素の濃度は、特に制限するものではないが、5～70重量%であることが好ましい。
- [0048] 過酸化水素水溶液を接触させた後の活性アルミナには、ケイ素成分が付着している。活性アルミナを水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液で洗浄することによって、活性アルミナに付着したケイ素成分を除去することが可能である。アルカリ金属水酸化物の水溶液で洗浄した活性アルミナは、第1工程においてケイ素成分の除去に再び使用することが可能である。
- [0049] 活性アルミナの洗浄に用いるアルカリ金属水酸化物水溶液の温度は、好ましくは0～100℃、より好ましくは0～50℃である。
- 活性アルミナの洗浄に用いるアルカリ金属水酸化物水溶液の濃度は、好ましくは0.5～20重量%、より好ましくは1～10重量%である。
- 活性アルミナをアルカリ金属水酸化物水溶液で洗浄した後、さらに、精製

水、及び／又は、硝酸、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸の水溶液で洗浄してもよい。

[0050] [第3工程]

第1工程の後、過酸化水素水溶液を平均孔径 $1\ \mu\text{m}$ 以下のフィルターを用いて濾過してもよい（第3工程）。

第3工程を実施することにより、過酸化水素水溶液中のアルミナ等の固形物を除去することができる。第3工程は、第2工程の前に実施してもよく、第2工程の後に実施してもよい。

[0051] 第3工程において用いるフィルターは、過酸化水素水溶液によって容易に劣化せず、かつ、過酸化水素水溶液中に不純物を溶出しないものであることが好ましい。

第3工程において用いるフィルターの材質は、例えば、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂等が好ましい。特に、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）が好ましい。

[0052] 第3工程において用いるフィルターは、特に制限するものではないが、例えば、平膜状、プリーツ状、スパイラル状、あるいは中空糸状のフィルターであることが好ましい。

[0053] 第3工程において用いるフィルターの平均孔径は、好ましくは $1.0\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.01\sim 0.5\ \mu\text{m}$ である。

[0054] フィルターを通過させる際の過酸化水素水溶液の温度は、特に制限するものではないが、好ましくは $0\sim 50^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $5\sim 40^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $5\sim 30^\circ\text{C}$ である。

フィルターを通過させる際の過酸化水素水溶液の速度は、特に制限されない。

過酸化水素水溶液は、フィルターに複数回通過させることもできる。

[0055] [第4工程]

第2工程の後、過酸化水素水溶液にリン酸、ピロリン酸、リン酸塩、及び

ピロリン酸塩のうち一種以上の物質を添加してもよい（第４工程）。第４工程は、第３工程の前に実施してもよく、第３工程の後に実施してもよい。

以下、リン酸、ピロリン酸、リン酸塩、及びピロリン酸塩のことを、「リン酸等」と呼ぶ。

[0056] [第５工程]

第４工程の後、過酸化水素水溶液をアニオン交換樹脂、及び／又は、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合床に接触させてもよい（第５工程）。

[0057] 第４工程及び第５工程を実施することにより、過酸化水素水溶液に含まれる金属の濃度をppmレベルまで低減することができる。

[0058] 第５工程は、連続式で実施することもできるし、バッチ式で実施することもできる。

連続式で実施する場合には、例えば、カラムに充填したアニオン交換樹脂の層、及び／又は、カラムに充填したアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合床に、過酸化水素水溶液を連続的に供給する。

バッチ式で実施する場合には、例えば、槽の内部でアニオン交換樹脂と過酸化水素水溶液を所定時間攪拌混合した後、アニオン交換樹脂を分離し、槽の内部から過酸化水素水溶液を抜き出す。あるいは、槽の内部でアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂と過酸化水素水溶液を所定時間攪拌混合した後、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂を分離し、槽の内部から過酸化水素水溶液を抜き出す。

連続式とバッチ式とでは、連続式の方が過酸化水素水溶液の生産効率が高いため好ましい。

[0059] 第４工程において過酸化水素水溶液に添加するリン酸等の例として、リン酸、リン酸三アンモニウム、リン酸三カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素アンモニウムナトリウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン

酸カリウム、ピロリン酸アンモニウム、ピロリン酸二水素ナトリウムなどを挙げることもできる。この中で好ましいのは、リン酸である。

[0060] 第4工程及び第5工程は、例えば、以下の(1)又は(2)の方法で実施することができる。

(1) 過酸化水素水溶液にリン酸等の物質を添加して所定の濃度となるように調整する。次に、過酸化水素水溶液をアニオン交換樹脂、及び／又は、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合床に連続的に供給させる。

(2) 配管中を流れる過酸化水素水溶液中に上記のリン酸等を連続的に供給して、その過酸化水素水溶液をアニオン交換樹脂、及び／又は、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合床に連続的に供給する。

[0061] 第4工程では、リン酸等から選ばれる少なくとも一種の物質を過酸化水素水溶液に添加する。リン酸等を添加した後、過酸化水素水溶液中のリン酸イオン(PO_4^{3-})及びピロリン酸イオン($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)の合計の濃度は、好ましくは0.01~100ppm、より好ましくは0.1~20ppm、さらに好ましくは0.1~10ppm、特に好ましくは0.1~1ppmである。

過酸化水素水溶液中のリン酸等の濃度がこれらの好ましい範囲を超えた場合、過酸化水素水溶液の精製に使用する樹脂にダメージを与える恐れがある。また、貯蔵容器や配管などの材料(例えば、オーステナイト系ステンレス材)から鉄やクロムなどの金属不純物を溶出させる恐れがある。

[0062] 過酸化水素水溶液中のピロリン酸イオン($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)の濃度は、リン酸イオン(PO_4^{3-})と同様の方法で測定することができる。

例えば、過酸化水素水溶液中のピロリン酸イオン($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)の濃度は、イオンクロマトグラフィー-DX-500(DIONE X製)を用いて測定することができる。この場合、濃縮カラムはIonpac AG17-C(DIONE X製)、ガードカラムはIonpac AG11(DIONE X製)、分離カラムはIonpac AS-11(DIONE X製)、ループレシムを用いることができる。標準液は、特級試薬(関東化学製)を精製水

で溶解させて調製することができる。溶離液は、精密分析用グレードの水酸化ナトリウム（関東化学製）を精製水で溶解させて調製することができる。

[0063] 第5工程において使用することのできるアニオン交換樹脂の例として、スチレンージビニルベンゼン架橋共重合体を母体とした4級アンモニウム基をイオン交換基とする強塩基性樹脂、スチレンージビニルベンゼン架橋共重合体を母体とした1～2級アミン及び3級アミンをイオン交換基とする弱塩基性樹脂、アクリル酸系架橋重合体を母体とした3級アミンをイオン交換基とする樹脂、ピリジル基又は置換ピリジル基を有するポリマーからなるピリジン系樹脂などが挙げられる。この中では、4級アンモニウム基をイオン交換基とする強塩基性アニオン交換樹脂が好ましい。4級アンモニウム基をイオン交換基とするアニオン交換樹脂は、多くの種類が市販されている。4級アンモニウム基をイオン交換基とするアニオン交換樹脂の例として、ダイヤイオンPA316、318L（三菱化学株式会社製）、ダイヤイオンSA10A（三菱化学株式会社製）、アンバーライトIRA900J、IRA904（Rohm and Haas製）が挙げられる。市販されているアニオン交換樹脂は、一般に、塩素イオン型である。

[0064] 第5工程では、炭酸イオン型又は重炭酸イオン型に変換したアニオン交換樹脂を使用する。アニオン交換樹脂を炭酸イオン型又は重炭酸イオン型に変換するためには、例えば、カラムに充填したアニオン交換樹脂の層に、炭酸塩又は重炭酸塩の水溶液を供給した後、精製水を供給する。

より具体的には、例えば、カラムに充填したアニオン交換樹脂の層に、炭酸ナトリウム又は重炭酸ナトリウムの水溶液を供給する。つぎに、アニオン交換樹脂の層に水を供給して、アニオン交換樹脂を十分に洗浄する。洗浄水としては、上記で説明した精製水を使用することが好ましい。

[0065] 第5工程において使用するカチオン交換樹脂は、スルホン酸基をイオン交換基とする強酸性カチオン交換樹脂が好ましい。カチオン交換樹脂の例として、アンバーライト200CT、252（Rohm and Haas製）や、ダイヤイオンPK224、PK228（三菱化学株式会社製）が挙げら

れる。

[0066] カチオン交換樹脂には、ナトリウムイオン型と水素イオン型とがある。一般的に、市販されているカチオン交換樹脂は、ナトリウムイオン型である。本発明の第5工程では、水素イオン型に変換したカチオン交換樹脂を使用することが好ましい。

[0067] カチオン交換樹脂を水素イオン型へ変換するためには、まず、カラムに充填されているカチオン交換樹脂の層に、硫酸又は塩酸の水溶液を供給する。つぎに、カチオン交換樹脂の層に水を供給して、カチオン交換樹脂を十分に洗浄する。洗浄水としては、上記で説明した精製水を使用することが好ましい。

なお、市販されているカチオン交換樹脂を用いる場合、そのカチオン交換樹脂が水素イオン型（例えば、アンバーライト200CTH）であれば、第5工程でそのまま使用することができる。

[0068] 第5工程において、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合床を用いる場合、好ましい容量比はアニオン交換樹脂1に対しカチオン交換樹脂0.3～3であり、より好ましくはアニオン交換樹脂1に対しカチオン交換樹脂0.5～2である。アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂は、均一に混合するのが好ましい。

[0069] 第5工程を連続式で実施する場合、過酸化水素水溶液をアニオン交換樹脂の層、及び／又は、アニオン交換樹脂とカチオン交換層との混合床からなる層に通過させるときの空間速度（SV）は、1～300Hr⁻¹であることが好ましい。このとき、過酸化水素水溶液の温度は、好ましくは30℃以下、より好ましくは-10～20℃である。過酸化水素水溶液の温度が30℃を超えると、過酸化水素が分解して樹脂層中に気泡が形成されやすくなるため、過酸化水素水溶液の精製度が低下するので好ましくない。

なお、ここでいう空間速度（SV）は、以下の式（3）で表される。

$$\text{空間速度 (SV) [Hr}^{-1}] = \frac{\text{過酸化水素水溶液の供給量 [L Hr}^{-1}]}{\text{アニオン交換樹脂及び／又はアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂}}$$

との混合床からなる層の容積 [L] … (3)

[0070] 第5工程を連続式で実施する場合、アニオン交換樹脂、及び／又は、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合床を充填したカラムは、垂直に設置することが好ましい。この場合、過酸化水素水溶液は、カラムの上部から下部へ向かって流してもよく、下部から上部へ向かって流してもよい。

[0071] [第6工程]

さらに、過酸化水素水溶液を合成吸着剤に接触させてもよい（第6工程）

。

過酸化水素水溶液を合成吸着剤に接触させることによって、過酸化水素水溶液に含まれる有機不純物を除去することができる。

[0072] 第6工程は、第1工程の前に実施してもよいし、第1工程の後に実施してもよい。

第6工程は、連続式で実施することもできるし、バッチ式で実施することもできる。

連続式で実施する場合には、例えば、カラムに充填した合成吸着剤の層に、過酸化水素水溶液を連続的に供給する。

バッチ式で実施する場合には、例えば、槽の内部で合成吸着剤と過酸化水素水溶液を所定時間攪拌混合した後、合成吸着剤を分離し、槽の内部から過酸化水素水溶液を抜き出す。

連続式とバッチ式とでは、連続式の方が過酸化水素水溶液の生産効率が高いため好ましい。

[0073] 第6工程において用いられる合成吸着剤の例として、網目状分子構造を持ち且つイオン交換基を持たない樹脂を挙げることができる。

合成吸着剤の例として、スチレンージビニルベンゼン共重合体、アクリルエステル重合体が挙げられる。また、合成吸着剤として、これらの樹脂をハロゲン化又はハロゲンメチル化したものを用いることもできる。また、網目状分子構造を修飾した合成吸着剤を用いることもできる。このような合成吸着剤の例として、セパビーズSP207、SP206、SP825、SP8

50、SP70、SP700（三菱化学株式会社製）、アソバーライトXA
D2、XAD4、XAD7HP、XAD1180N、XAD2000（Rohm and Haas製）が挙げられる。

[0074] 第6工程を連続式で実施する場合、過酸化水素水溶液を合成吸着剤の層に通過させるときの空間速度（SV）は、 $1 \sim 50 \text{ H r}^{-1}$ であることが好ましい。このとき、過酸化水素水溶液の温度は、好ましくは 40°C 以下、より好ましくは $-10 \sim 30^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $-10 \sim 20^\circ\text{C}$ である。

なお、ここでいう空間速度（SV）は、以下の式（4）で表される。

$$\text{空間速度 (SV)} [\text{H r}^{-1}] = \frac{\text{過酸化水素水溶液の供給量 [L H r}^{-1}] / \text{合成吸着剤の層の容積 [L]} \quad \dots (4)$$

実施例

[0075] 以下、本発明の具体的な実施例について説明する。本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0076] [実施例 1]

図1は、実施例1のプロシートである。

実施例1では、合成吸着剤充填カラム、活性アルミナ充填カラム、及び、カチオン交換樹脂充填カラムを準備した。各カラムの製造手順は、以下の通りである。

[0077] <合成吸着剤充填カラム>

容量 1000 m l のポリエチレン製容器に、合成吸着剤 300 m l 及びメタノール 600 m l を入れて24時間静置した。つぎに、吸引濾過によって吸着剤を洗浄し、その合成吸着剤を容量 1000 m l のガラス製ビーカーに移した。そのビーカーにイオン交換水 700 m l を入れた後に、デカソテシオンによって上澄みを取り除く操作を4回行った。

このようにして洗浄した合成吸着剤 140 m l を、内径 25 m m のパワーロアロアルコキシアルカン（PFA）製カラムへ充填した。合成吸着剤は、セパーズSP70（三菱化学株式会社製）を用いた。吸引濾過には、孔径

10 μ mのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製のメンブレンフィルター（アドバンテック東洋株式会社製）を用いた。

[0078] <活性アルミナ充填カラム>

容量1000 mlのポリエチレン製容器に、活性アルミナ300 mlを入れた。つぎに、この容器内に精製水600 mlを添加してデカンテーションによって上澄みを取り除く操作を4回繰り返した。さらに、この容器内に、精製水を150 ml/minで4時間流した。

このようにして精製水に接触させた活性アルミナ140 mlを、内径25 mmのパーフルオロアルコキシアルカン（PFA）製カラムへ充填した。活性アルミナは、AC-12R（住友化学株式会社製）を用いた。

[0079] <カチオン交換樹脂充填カラム>

カチオン交換樹脂300 mlを、内径40 mmのパーフルオロアルコキシアルカン（PFA）製カラムへ充填した。つぎに、カチオン交換樹脂を水素イオン型に変換するために、カラムの上方から下方に向けて、濃度1 mol/Lの硫酸水溶液を3000 ml/Hrで2時間通液させた後、精製水を3000 ml/Hrで3時間通液させた。

このようにして水素イオン型に変換したカチオン交換樹脂140 mlを、内径25 mmのパーフルオロアルコキシアルカン（PFA）製カラムへ充填した。カチオン交換樹脂は、アンバーライト200CTH（オルガノ株式会社製）を用いた。

[0080] 合成吸着剤充填カラム、活性アルミナ充填カラム、及び、カチオン交換樹脂充填カラムをこの順番で直列に接続した。これにより、過酸化水素水溶液の精製装置を作成した。

[0081] 合成吸着剤充填カラム側から、3つのカラムに精製水を流した。精製水は、カラムの下方から上方に向かって流した。精製水は、1400 ml/Hrの速度で、28時間流した。これにより、3つのカラムを通過した後の精製水中のケイ素濃度が1 ppb以下となったことを確認した。

なお、精製水は、イオン交換水をミニピュアーTW-300RU（野村マ

イクロ・サイエンス株式会社製）で精製した超純水を使用した。この超純水のケイ素濃度は、1 p p b 未満である。イオン交換水の精製には、イオン交換、逆浸透膜、及び限外濾過膜の3つの手法を用いた。

[0082] <過酸化水素水溶液>

つぎに、過酸化水素水溶液を準備した。

準備した過酸化水素水溶液の仕様は、以下の通りである。

製造方法：アントラキノン法

過酸化水素濃度：32.8 重量%

全炭素濃度（TC濃度）：74.4 p p m

ケイ素濃度：8.6 p p b

アルミニウム濃度：145 p p b

カルシウム濃度：2 p p b

マグネシウム濃度：1 p p b

ナトリウム濃度：95 p p b

[0083] <過酸化水素水溶液の精製>

8℃の水浴に浸漬させた上記3つのカラムに、過酸化水素水溶液を流した。

過酸化水素水溶液は、合成吸着剤充填カラム側から流した。

過酸化水素水溶液は、カラムの下方から上方に向かって流した。

過酸化水素水溶液は、1400 ml / Hr の速度で、6時間流した。

[0084] 過酸化水素水溶液を合成吸着剤充填カラムに通液させたときの空間速度は、10 Hr⁻¹であった。

過酸化水素水溶液を活性アルミナ充填カラムに通液させたときの空間速度は、10 Hr⁻¹であった。

過酸化水素水溶液をカチオン交換樹脂充填カラムに通液させたときの空間速度は、10 Hr⁻¹であった。

[0085] 上記3つのカラムを通過させた後の過酸化水素水溶液を1時間毎にサンプリングして、その過酸化水素水溶液の過酸化水素濃度、全炭素濃度（TC濃

度)、ケイ素濃度、アルミニウム濃度、カルシウム濃度、マグネシウム濃度、及びナトリウム濃度を測定した。以下の表 1 に、測定結果を示す。表 1 において、最も左側の列は、過酸化水素水溶液の通液量の合計を示している。

[0086] [表1]

過酸化水素水溶液 通液量	過酸化水素 濃度	TC 濃度	Si 濃度	Al 濃度	Ca 濃度	Mg 濃度	Na 濃度
ml	wt%	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
(原料)	32.8	74.4	8.6	145	2	1	95
1400	32.8	0.7	<1	39	<1	<1	<1
2800	32.8	1.8	<1	22	<1	<1	<1
4200	32.8	3.5	<1	17	<1	<1	<1
5600	32.8	4.7	<1	12	<1	<1	<1
7000	32.8	5.6	<1	10	<1	<1	<1
8400	32.8	6.3	<1	14	<1	<1	<1

[0087] 過酸化水素の濃度は、密度計 D A - 3 1 0 (京都電子工業株式会社製) を用いて測定した。

全炭素濃度 (TC 濃度) は、全有機炭素計 m u l t i N / C 3 1 0 0 (A n a l y t i k J e n a 製) を用いて測定した。標準液は、市販の 1 0 0 0 m g / L 溶液 (A c c u S t a n d a r d 製) を希釈したものを使用した。

[0088] ケイ素濃度は、原子吸光光度計 s p e c t r A A 8 8 0 Z (V a r i a n 製) を用いて測定した。標準液は、市販の 1 0 0 0 m g / L 溶液 (関東化学株式会社製) を希釈したものを使用した。

[0089] アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、及びナトリウム濃度は、誘導結合プラズマ発光分析計 i C A P 6 0 0 0 (T h e r m o S C I E N T I F I C 製) を用いて測定した。

[0090] [実施例 2]

図 2 は、実施例 2 のフローシートである。

実施例 2 では、カチオン交換樹脂充填カラムの下流に平均孔径 0. 1 μ m のポリテトラフルオロエチレン製のフィルター (小型カプセルフィルター D F A、日本ポール株式会社製) を接続した以外は、実施例 1 と同様の試験を

行った。

[0091] 実施例 2 で使用した過酸化水素水溶液の仕様は、以下の通りである。

製造方法：アントラキノン法

過酸化水素濃度：32.9 重量%

全炭素濃度（TC 濃度）：98.7 ppm

ケイ素濃度：9.8 ppb

アルミニウム濃度：145 ppb

カルシウム濃度：3 ppb

マグネシウム濃度：1 ppb

ナトリウム濃度：130 ppb

[0092] 上記 3 つのカラム及びフィルターを通過させた後の過酸化水素水溶液を 1 時間毎にサンプリングして、その過酸化水素水溶液の過酸化水素濃度、全炭素濃度（TC 濃度）、ケイ素濃度、アルミニウム濃度、カルシウム濃度、マグネシウム濃度、及びナトリウム濃度を測定した。以下の表 2 に、測定結果を示す。表 2 において、最も左側の列は、過酸化水素水溶液の通液量の合計を示している。

[0093] 過酸化水素水溶液を合成吸着剤充填カラムに通液させたときの空間速度は、 10 H r^{-1} であった。

過酸化水素水溶液を活性アルミナ充填カラムに通液させたときの空間速度は、 10 H r^{-1} であった。

過酸化水素水溶液をカチオン交換樹脂充填カラムに通液させたときの空間速度は、 10 H r^{-1} であった。

[0094]

[表2]

過酸化水素水溶液 通液量	過酸化水素 濃度	TC 濃度	Si 濃度	Al 濃度	Ca 濃度	Mg 濃度	Na 濃度
ml	wt%	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
(原料)	32.9	98.7	9.8	145	3	1	130
1400	32.7	0.8	<1	8	<1	<1	<1
2800	32.8	1.9	<1	8	<1	<1	<1
4200	32.9	3.5	<1	6	<1	<1	<1
5600	32.9	4.6	<1	4	<1	<1	<1
7000	32.9	5.4	<1	7	<1	<1	<1
8400	32.9	6.5	<1	9	<1	<1	<1

[0095] [実施例 3]

図 3 は、実施例 3 のフローシートである。

実施例 3 では、実施例 1 で精製した過酸化水素水溶液を、さらに、カチオン交換樹脂充填カラム、及び、アニオン／カチオン交換樹脂混合床カラムに通液させた。カチオン交換樹脂充填カラム、及び、アニオン／カチオン交換樹脂混合床カラムの製造手順は、以下の通りである。

[0096] <カチオン交換樹脂充填カラム>

カチオン交換樹脂 300 ml を、内径 40 mm のパーフルオロアルコキシアルカン (PFA) 製カラムへ充填した。つぎに、カチオン交換樹脂を水素イオン型に変換するために、カラムの上方から下方に向けて、濃度 1 mol/L の硫酸水溶液を 3000 ml/Hr で 2 時間通液させた後、精製水を 3000 ml/Hr で 3 時間通液させた。

このようにして水素イオン型に変換したカチオン交換樹脂 300 ml を、内径 13 mm のパーフルオロアルコキシアルカン (PFA) 製カラムへ充填した後、このカラムの上方から下方に向かって精製水を 1440 ml/Hr の速度で 1 時間流した。カチオン交換樹脂は、アンバーライト 200CTH (オルガノ株式会社製) を用いた。

[0097] <アニオン／カチオン交換樹脂混合床カラム>

アニオン交換樹脂 300 ml を、内径 40 mm のパーフルオロアルコキシアルカン (PFA) 製カラムへ充填した。つぎに、アニオン交換樹脂を重炭

酸イオン型に変換するために、カラムの上方から下方に向けて、濃度 1 mol/L の硫酸水溶液、精製水、及び濃度 0.5 mol/L の重炭酸ナトリウム水溶液を、3000 ml/Hr の速度で、それぞれ 2 時間通液させた。アニオン交換樹脂は、ダイヤイオン PA316（三菱化学株式会社製）を用いた。

カチオン交換樹脂 300 ml を、内径 40 mm のパーフルオロアルコキシアルカン（PFA）製カラムへ充填した。つぎに、カチオン交換樹脂を水素イオン型に変換するために、カラムの上方から下方に向けて、濃度 1 mol/L の硫酸水溶液を 3000 ml/Hr で 2 時間通液させた後、精製水を 3000 ml/Hr で 3 時間通液させた。カチオン交換樹脂は、ダイヤイオン PK228（三菱化学株式会社製）を用いた。

アニオン交換樹脂及びカチオン交換樹脂を 1 : 1 の容量比で混合した後、この混合物を内径 13 mm のパーフルオロアルコキシアルカン（PFA）製カラムへ 30 ml 充填した。

このようにして製造したアニオン／カチオン交換樹脂混合床カラムを、カチオン交換樹脂充填カラムの下流に接続した。

[0098] カチオン交換樹脂充填カラム側から、2つのカラムに 15℃ の精製水を流した。精製水は、カラムの上方から下方に向かって流した。精製水は、1440 ml/Hr の速度で、30 分間流した。これにより、2つのカラムを通過した後の精製水中のケイ素濃度が 1 ppb 以下となったことを確認した。

なお、精製水は、イオン交換水をミニピュアー TW-300RU（野村マイクロ・サイエンス株式会社製）で精製した超純水を使用した。この超純水のケイ素濃度は、1 ppb 未満である。イオン交換水の精製には、イオン交換、逆浸透膜、及び限外濾過膜の 3 つの手法を用いた。

[0099] <過酸化水素水溶液の精製>

実施例 1 において精製された過酸化水素水溶液を、15℃ に冷却した。つぎに、この過酸化水素水溶液を、実施例 3 で準備したカチオン交換樹脂充填カラム、及び、アニオン／カチオン交換樹脂混合床カラムに通液させた。

過酸化水素水溶液は、カチオン交換樹脂充填カラム側から流した。

過酸化水素水溶液は、4200 ml/Hr の速度で、1 時間流した。

過酸化水素水溶液中のリン酸イオン濃度は、10 ppb 未満であった。

[0100] 過酸化水素水溶液をカチオン交換樹脂充填カラムに通液させたときの空間速度は、140 Hr⁻¹であった。

過酸化水素水溶液をアニオン/カチオン交換樹脂混合床カラムに通液させたとときの空間速度は、140 Hr⁻¹であった。

[0101] 上記2つのカラムを通過させた後の過酸化水素水溶液を30分毎にサンプリングして、その過酸化水素水溶液のケイ素濃度、アルミニウム濃度、カルシウム濃度、マグネシウム濃度、及びナトリウム濃度を測定した。これらの測定には、誘導結合プラズマ質量分析計7500cs (Agilent 製)

を用いた。以下の表3に、測定結果を示す。表3において、最も左側の列は、過酸化水素水溶液の通液量の合計を示している。

[表3] [0102]

過酸化水素水溶液 通液量	Si 濃度	Al 濃度	Ca 濃度	Mg 濃度	Na 濃度
ml	ppb	ppt	ppt	ppt	ppt
2100	<1	2600	<1	2	13
4200	<1	5600	<1	<1	3

[実施例4] [0103]

図4は、実施例4のプロシートである。

実施例4では、実施例2で精製した過酸化水素水溶液にリン酸を添加して、リン酸イオン濃度が176 ppbの過酸化水素水溶液を調製した。つぎに、この過酸化水素水溶液を15℃に冷却した後、実施例3と同様の手順で作成したカチオン交換樹脂充填カラム、及び、アニオン/カチオン交換樹脂混合床カラムに通液させた。

過酸化水素水溶液は、カチオン交換樹脂充填カラム側から流した。

過酸化水素水溶液は、4200 ml/Hr の速度で、1 時間流した。

通液後の過酸化水素水溶液中のリン酸イオン濃度は、0.5 ppb 未満で

あった。

[0104] 過酸化水素水溶液をカチオン交換樹脂充填カラムに通液させたときの空間速度は、 140 H r^{-1} であった。

過酸化水素水溶液をアニオン／カチオン交換樹脂混合床カラムに通液させたときの空間速度は、 140 H r^{-1} であった。

[0105] 実施例3及び実施例4において、リン酸イオン (PO_4^{3-}) 濃度は、イオンクロマトグラフィーDX-500 (DIONEX製) を用いて測定した。濃縮カラムは、Ionpac AG17-C (DIONEX製)、ガードカラムは、Ionpac AG11 (DIONEX製)、分離カラムは、Ionpac AS-11 (DIONEX製)、ループは2 mlを使用した。標準液は、市販の1000 mg/L 溶液 (関東化学株式会社製) を希釈したものを使用した。溶離液は、精密分析用グレードの水酸化ナトリウム (関東化学株式会社製) を精製水によって溶解させて調製した。

[0106] 上記2つのカラムを通過させた後の過酸化水素水溶液を30分毎にサンプリングして、その過酸化水素水溶液のケイ素濃度、アルミニウム濃度、カルシウム濃度、マグネシウム濃度、及びナトリウム濃度を測定した。これらの測定には、誘導結合プラズマ質量分析計7500cs (Agilent製) を用いた。以下の表4に、測定結果を示す。表4において、最も左側の列は、過酸化水素水溶液の通液量の合計を示している。

[0107] [表4]

過酸化水素水溶液 通液量	Si 濃度	Al 濃度	Ca 濃度	Mg 濃度	Na 濃度
ml	ppb	ppt	ppt	ppt	ppt
2100	<1	14	2	<1	1
4200	<1	1	<1	<1	2

[0108] [比較例1]

図5は、比較例1のフローシートである。

比較例1では、まず、合成吸着剤充填カラム、及び、活性アルミナ充填カラムを準備した。各カラムの製造手順は、上記実施例1と同様である。

[0109] 合成吸着剤充填カラム及び活性アルミナ充填カラムをこの順番で直列に接続した。これにより、過酸化水素水溶液の精製装置を作成した。

[0110] 合成吸着剤充填カラム側から、2つのカラムに精製水を流した。精製水は、カラムの下方から上方に向かって流した。精製水は、 1400 ml/Hr の速度で、28時間流した。これにより、2つのカラムを通過した後の精製水中のケイ素濃度が 1 ppb 以下となったことを確認した。なお、精製水は、上記実施例1と同様のものを使用した。

[0111] <過酸化水素水溶液>

つぎに、過酸化水素水溶液を準備した。

準備した過酸化水素水溶液の仕様は、以下の通りである。

製造方法：アントラキノン法

過酸化水素濃度：32.5重量%

全炭素濃度（TC濃度）：78.6 ppm

ケイ素濃度：7.6 ppb

アルミニウム濃度：125 ppb

カルシウム濃度：2 ppb

マグネシウム濃度：1 ppb

ナトリウム濃度：104 ppb

[0112] <過酸化水素水溶液の精製>

8℃の水浴に浸漬させた上記2つのカラムに、過酸化水素水溶液を流した。

過酸化水素水溶液は、合成吸着剤充填カラム側から流した。

過酸化水素水溶液は、カラムの下方から上方に向かって流した。

過酸化水素水溶液は、 1400 ml/Hr の速度で、3時間流した。

[0113] 過酸化水素水溶液を合成吸着剤充填カラムに通液させたときの空間速度は、 10 Hr^{-1} であった。

過酸化水素水溶液を活性アルミナ充填カラムに通液させたときの空間速度は、 10 Hr^{-1} であった。

[0114] 上記2つのカラムを通過させた後の過酸化水素水溶液を1時間毎にサンプリングして、その過酸化水素水溶液の過酸化水素濃度、全炭素濃度（TC濃度）、ケイ素濃度、アルミニウム濃度、カルシウム濃度、マグネシウム濃度、及びナトリウム濃度を測定した。これらの各成分の測定は、上記実施例1と同様の方法で行った。以下の表5に、測定結果を示す。表5において、最も左の列は、過酸化水素水溶液の通液量の合計を示している。

[0115] [表5]

過酸化水素水溶液 通液量	過酸化水素 濃度	TC 濃度	Si 濃度	Al 濃度	Ca 濃度	Mg 濃度	Na 濃度
ml	wt%	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
(原料)	32.5	78.6	7.6	125	2	1	104
1400	32.4	0.7	<1	140	4558	30	131
2800	32.4	1.7	<1	85	836	12	115
4200	32.4	3.2	<1	183	330	6	112

請求の範囲

- [請求項1] 過酸化水素水溶液を精製水により洗浄した活性アルミナに接触させる第1工程と、
前記第1工程の後、前記過酸化水素水溶液をカチオン交換樹脂に接触させる第2工程と、
を有することを特徴とする過酸化水素水溶液の製造方法。
- [請求項2] 前記カチオン交換樹脂は、スルホン酸基を有する水素イオン型の強酸性カチオン交換樹脂である、請求項1に記載の過酸化水素水溶液の製造方法。
- [請求項3] 前記活性アルミナ及び前記カチオン交換樹脂に接触させる前記過酸化水素水溶液の温度が30℃以下である、請求項1又は請求項2に記載の過酸化水素水溶液の製造方法。
- [請求項4] 前記第1工程において、前記過酸化水素水溶液を連続式により前記活性アルミナに通液させ、
前記第2工程において、前記過酸化水素水溶液を連続式により前記カチオン交換樹脂に通液させる、請求項1から請求項3のうちいずれか1項に記載の過酸化水素水溶液の製造方法。
- [請求項5] 前記過酸化水素水溶液を前記活性アルミナに通液させるときの空間速度（SV）が0.5～50hr⁻¹であり、
前記過酸化水素水溶液を前記カチオン交換樹脂に通液させるときの空間速度（SV）が1～300hr⁻¹である、請求項4に記載の過酸化水素水溶液の製造方法。
- [請求項6] 前記第1工程の後、前記過酸化水素水溶液を平均孔径1μm以下のフィルターを用いて濾過する第3工程を有する、請求項1から請求項5のうちいずれか1項に記載の過酸化水素水溶液の製造方法。
- [請求項7] 前記第2工程の後、前記過酸化水素水溶液にリン酸、ピロリン酸、リン酸塩、及びピロリン酸塩から選ばれる一種以上の物質を添加する第4工程と、

前記第4工程の後、前記過酸化水素水溶液をアニオン交換樹脂、及び／又は、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合床に接触させる第5工程と、を有する、請求項1から請求項6のうちいずれか1項に記載の過酸化水素水溶液の製造方法。

[請求項8] 前記第4工程において、前記過酸化水素水溶液に含まれるリン酸イオン及びピロリン酸イオンの合計の濃度が0.01～100ppmとなるように、前記過酸化水素水溶液にリン酸、ピロリン酸、リン酸塩、及びピロリン酸塩から選ばれる一種以上の物質を添加する、請求項7に記載の過酸化水素水溶液の製造方法。

[請求項9] 前記第5工程において、アニオン交換樹脂、及び／又は、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合床に接触させる過酸化水素水溶液の温度が30℃以下である、請求項7又は請求項8に記載の過酸化水素水溶液の製造方法。

[請求項10] 前記第5工程において、前記過酸化水素水溶液を連続式によりアニオン交換樹脂、及び／又は、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合床に接触させる、請求項7から請求項9のうちいずれか1項に記載の過酸化水素水溶液の製造方法。

[請求項11] 前記第5工程において、前記過酸化水素水溶液をアニオン交換樹脂、及び／又は、アニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂との混合床に接触させるときの空間速度(SV)が1～300Hr⁻¹である、請求項10に記載の過酸化水素水溶液の製造方法。

[請求項12] 前記過酸化水素水溶液と合成吸着剤とを接触させる第6工程を有する、請求項1から請求項11のうちいずれか1項に記載の過酸化水素水溶液の製造方法。

[請求項13] 前記第6工程において、前記過酸化水素水溶液を連続式により前記合成吸着剤に通液させる、請求項12に記載の過酸化水素水溶液の製造方法。

[請求項14] 前記第6工程において、前記過酸化水素水溶液を前記合成吸着剤に

通液させるときの空間速度（SV）が $1 \sim 300 \text{ H r}^{-1}$ である、請求項13に記載の過酸化水素水溶液の製造方法。

[請求項15] 前記過酸化水素水溶液は、アントラキノン法で製造された過酸化水素水溶液である、請求項1から請求項14のうちいずれか1項に記載の過酸化水素水溶液の製造方法。