

明 細 書

発明の名称：精製過酸化水素水溶液の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、精製過酸化水素水溶液の製造方法に関し、特に逆浸透膜（RO膜）を用いる浸透膜処理工程を含む、精製過酸化水素水溶液の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 過酸化水素は、酸化力、強力な漂白・殺菌作用を有することから、紙、パルプ、繊維等の漂白剤、殺菌剤、食品添加剤等として使用される。さらに、半導体基板等の表面の洗浄、銅、スズなどを含む銅合金の表面の化学的研磨、電子回路の蝕刻等の電子工業においても過酸化水素の使用量が増大している。

過酸化水素の製造方法としてはアントラキノン法が一般的だが、このような有機溶媒を用いる方法によって製造される過酸化水素水溶液は、使用される有機溶媒に由来する有機物などの不純物を含んでいる。また、アントラキノン法による過酸化水素水溶液の製造時の超音波脱気などにおいて泡立ちが生じてしまい、過酸化水素特有の臭気が生じることもある。

以上のことから、アントラキノン法などで得られた過酸化水素水溶液を精製することが行われている。一般的な過酸化水素水溶液の精製方法として、蒸留、サイクロン、吸着樹脂、イオン交換樹脂、逆浸透膜などを用いる方法がある（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2000-302418

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 従来の精製方法によっても、十分に望ましい性状を有する過酸化水素水溶

液が得られるとは限らないという問題があった。すなわち、従来の方法で精製された過酸化水素水溶液においても、有機物をはじめとする不純物が比較的、多く含まれていたり、また脱気時に生じる泡立ちや臭気が十分に抑制できてはいなかった。

[0005] 有機物などの不純物が削減されていて、泡立ちや臭気を発生させない過酸化水素水溶液の製造方法が求められている。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、RO膜に接触させる粗過酸化水素水溶液の処理工程における条件を調整して、過酸化水素水溶液の品質を改善できることを見出した。

[0007] 本発明は、以下のものを含む。

[1] 不純物を含む粗過酸化水素水溶液を逆浸透膜に接触させる浸透膜処理工程を含む、精製過酸化水素水溶液の製造方法であって、

前記浸透膜処理工程において、前記逆浸透膜の圧力(MPaG)の値と前記過酸化水素水溶液の線速度($\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)の値との積である第1の積算値が0.15未満であるように、前記圧力と前記線速度とを調整する、製造方法。

[2] 前記逆浸透膜の表面粗さの平均値が、 $0.24\mu\text{m}$ 以上である、上記[1]に記載の製造方法。

[3] 前記逆浸透膜の表面粗さの平均値が、 $1.0\mu\text{m}$ 以下である、上記[1]又は[2]に記載の製造方法。

[4] 前記逆浸透膜の表面における酸素量/窒素量の重量比の値が、40未満である、上記[1]～[3]のいずれかに記載の製造方法。

[5] 前記浸透膜処理工程において用いられる前記逆浸透膜の表面粗さを測定する粗さ測定工程をさらに有する、上記[1]～[4]のいずれかに記載の製造方法。

[6] 前記浸透膜処理工程において、前記第1の積算値にさらに前記粗過酸化水素水溶液の粘度($\text{mPa} \cdot \text{s}$)の値を乗じた第2の積算値が0.19未

満である、上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の製造方法。

〔７〕前記浸透膜処理工程において、前記粗過酸化水素水溶液の温度が１０～３０℃である、上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の製造方法。

〔８〕前記浸透膜処理工程により得られる、前記不純物が低減された過酸化水素水溶液である透過過水（透過された過酸化水素水溶液）と、前記逆浸透膜によって透過されずに前記不純物が濃縮された過酸化水素水溶液である濃縮過水とにより、以下の式（１）で定められる透過比率（％）の値が、８０％以下である、上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の製造方法。

$$\text{透過比率（％）} = (\text{透過過水の質量}) / (\text{透過過水} + \text{濃縮過水の質量}) \times 100 \cdots (1)$$

〔９〕前記透過比率の値が４０％以下であり、前記浸透膜処理工程における前記粗過酸化水素水溶液の温度が２５℃以下である、上記〔８〕に記載の製造方法。

〔１０〕前記透過率の値が６０％以上であり、前記浸透膜処理工程における前記粗過酸化水素水溶液の温度が１５～３５℃以下である、上記〔８〕に記載の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、有機化合物をはじめとする不純物の含有量を削減でき、主として過酸化水素の製造の過程にて生じ得る泡立ちや臭気が抑制される過酸化水素水溶液を製造できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の精製過酸化水素水溶液の製造方法に用いられる、過酸化水素精製システムの一態様の概略図である。

[図2]実施例及び比較例の結果のうち、精製処理におけるＲＯ膜の圧力と過酸化水素水の線速との積（第１の積）の値と、精製後の過酸化水素水の有機物の量（ＴＣ値）との関係を示すグラフである。

[図3]実施例及び比較例の結果のうち、精製処理におけるＲＯ膜の圧力と過酸化水素水の線速と過酸化水素水の粘度の積（第２の積）の値と、精製後の過

酸化水素水の有機物の量（TC値）との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の一態様は、不純物を含む粗過酸化水素水溶液を逆浸透膜に接触させる浸透膜処理工程を含む、精製過酸化水素水溶液の製造方法である。本発明は、浸透膜処理工程において、逆浸透膜の圧力（MPaG）の値と過酸化水素水溶液の線速度（ $\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ）の値との積である第1の積算値が0.15未満であるように、圧力と線速度とが調整される精製過酸化水素水溶液の製造方法に関する。このような精製過酸化水素水溶液の製造方法により、主に過酸化水素の製造過程において生じ得る泡立ちや臭気を抑制しつつ、有機化合物等の不純物の少ない過酸化水素水溶液を得ることができる。

以下、本発明の精製過酸化水素水溶液の製造方法についてより詳細に説明する。

[0011] [精製過酸化水素水溶液の製造方法]

精製過酸化水素水溶液の製造方法は、粗過酸化水素水溶液を精製する浸透膜処理工程を含む。浸透膜処理工程においては、逆浸透膜（RO膜）が用いられ、粗過酸化水素水溶液よりも有機化合物等の不純物が少ない精製過酸化水素水溶液が得られる。すなわち、浸透膜処理工程にて粗過酸化水素水溶液が精製され、不純物の少ない精製過酸化水素水溶液が製造される。

[0012] 1. 浸透膜処理工程

1-1. 逆浸透膜の圧力と粗過酸化水素水溶液の線速度との関係

浸透膜処理工程においては、粗過酸化水素水溶液が精製される。

粗過酸化水素水溶液とは、RO膜精製されていない過酸化水素水溶液であり、過酸化水素水溶液は任意の手法によって製造されたものであってよく、アントラキノン法、アルコール酸化法、酸化還元法、直接法（直接酸化法）、電解法などにより製造されたものを含む。粗過酸化水素水溶液は、有機不純物及び無機不純物のいずれか一方又は両方を含んでいてもよい。粗過酸化水素水溶液に含まれる過酸化水素の濃度は特に限定されず、例えば、20～90重量%、30～80重量%、35～70重量%、40～60重量%等で

あってよい。

浸透膜処理工程においては、逆浸透膜の圧力と過酸化水素水溶液の線速度等が好ましい範囲内に調整される。具体的には、逆浸透膜の圧力（MPaG）の値と過酸化水素水溶液の線速度（ $\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ）の値との積である第1の積算値（ $\text{MPaG} \cdot \text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ）が0.15未満であるように、圧力と線速度とが調整される。第1の積算値（ $\text{MPaG} \cdot \text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ）は、0.12以下であることが好ましく、0.10以下であることがより好ましく、0.08以下であることがさらに好ましく、0.06以下であることが特に好ましい。第1の積算値（ $\text{MPaG} \cdot \text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ）の下限值について、特に制限はないものの、例えば0.01以上である。

[0013] このように、粗過酸化水素水溶液の精製処理において、逆浸透膜に印加される圧力の値と、処理対象である粗過酸化水素水溶液の線速度の値に関するパラメータである第1の積算値の範囲を調整することにより、有機化合物を始めとする不純物の少ない精製過酸化水素水溶液を得ることができる。

[0014] 浸透膜処理工程においては、上述の第1の積算値に、さらに粗過酸化水素水溶液の粘度（cP又は $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ）の値を乗じた第2の積算値（ $\text{MPaG} \cdot \text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h}) \cdot \text{cP}$ ；あるいは、 $\text{MPaG} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{cP} / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 又は（ $\text{MPaG} \cdot \text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h}) \cdot \text{mPa} \cdot \text{s}$ ）が0.19未満であることが好ましい。第2の積算値（ $\text{MPaG} \cdot \text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h}) \cdot \text{mPa} \cdot \text{s}$ ）は、0.17以下であることが好ましく、0.15以下であることがより好ましく、0.13以下であることがさらに好ましく、0.10以下であることが特に好ましい。また、第2の積算値（ $\text{MPaG} \cdot \text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h}) \cdot \text{mPa} \cdot \text{s}$ ）の下限值については、特に制限はないものの、例えば0.01以上である。

[0015] このように、粗過酸化水素水溶液の精製処理において、逆浸透膜に印加される圧力の値、処理対象である粗過酸化水素水溶液の線速度の値、及び粘度の値に関するパラメータである第2の積算値の範囲を調整することにより、不純物の少ない精製過酸化水素水溶液を得ることができる。

[0016] 浸透膜処理工程における粗過酸化水素水溶液を精製するための逆浸透膜における圧力（ゲージ圧：MPa G）、すなわち、逆浸透膜を通過させる粗過酸化水素水溶液に対する圧力（MPa G）の値は、0.02～8.0であることが好ましく、より好ましくは0.10～6.5であり、さらに好ましくは0.30～5.5であり、特に好ましくは、0.40～4.7、0.80～4.5、1.0～4.0などであってもよい。

また、浸透膜処理工程における上述のゲージ圧（MPa G）の値は、絶対圧（MPa A（又はMPa））から0.1だけ引いた値に相当する。このため、ゲージ圧（MPa G）に関する値は、0.1を加えることにより絶対圧（MPa A（又はMPa））の値に変換することができる。

例えば、ゲージ圧の値で規定した上述の逆浸透膜の圧力の好ましい範囲は、絶対圧（MPa A（又はMPa））の値としては、0.12～8.1であることが好ましく、より好ましくは0.20～6.6であり、さらに好ましくは0.40～5.6であり、特に好ましくは、0.50～4.5、0.90～4.6、1.1～4.1などであってもよい。

[0017] 浸透膜処理工程における粗過酸化水素水溶液の線速度（ $\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ）の値は、0.005～0.050であることが好ましく、線速度（ $\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ）の値は、より好ましくは、0.007～0.040であり、さらに好ましくは0.010～0.030である。

[0018] 浸透膜処理工程における粗過酸化水素水溶液の流速（L／分）の値は、0.03～3.0であることが好ましく、流速（L／分）の値は、より好ましくは0.1～2.5であり、さらに好ましくは0.3～2.0であり、特に好ましくは、0.5～1.5である。

また、浸透膜処理工程においては、詳細を後述するように、温度25℃かつ有効圧力2.0 MPaの条件下での純水の透過流束を0.6（ $\text{m}^3 / \text{m}^2 / \text{day}$ ）未満に調整できる逆浸透膜の採用が好ましい。

[0019] 浸透膜処理工程における、粗過酸化水素水溶液の粘度（cP又はmPa・s）の値は、0.05～3.0であることが好ましく、粘度（cP又はmP

a・s)の値は、より好ましくは0.1～2.7であり、さらに好ましくは0.3～2.5であり、特に好ましくは、0.5～2.0あるいは0.9～1.5である。

[0020] 1－2. 粗過酸化水素水溶液の温度

浸透膜処理工程においては、処理工程の対象である粗過酸化水素水溶液の温度は、例えば－20～40℃であり、好ましくは5～25℃であるが、その他の温度範囲であってもよい。例えば、処理される粗過酸化水素水溶液の温度範囲は、10～30℃、12～27℃、15～25℃などであってもよい。

[0021] また、浸透膜処理工程において、粗過酸化水素水溶液に対して印加される圧力(MPaG)の値を、粗過酸化水素水溶液の温度(℃)の値で除した値(MPaG/℃)の範囲は、0.01～0.50であることが好ましく、上述の値(MPaG/℃)は、より好ましくは0.03～0.40であり、さらに好ましくは0.05～0.35であり、特に好ましくは、0.10～0.30である。

[0022] 1－3. 透過比率

浸透膜処理工程によって得られる、不純物が低減された過酸化水素水溶液である透過過水と、逆浸透膜によって透過されずに不純物が濃縮された過酸化水素水溶液である濃縮過水との質量比に関する以下の式(1)で定められる透過比率(透過液比率；%)の値は、80%以下であることが好ましく、85%以下あるいは90%以下であってもよい。

$$\text{透過比率(\%)} = (\text{透過過水の質量}) / (\text{透過過水} + \text{濃縮過水の質量}) \times 100 \cdots (1)$$

上述の透過比率は、より好ましくは75%以下であり、さらに好ましくは70%以下であり、特に好ましくは60%以下である。また、透過比率の値は、例えば20%以上であり、好ましくは25%以上あるいは35%以上である。透過比率の値が大きい場合、浸透膜処理工程によって短時間に多量の透過過水を得ることが可能になるものの、過酸化水素水溶液の精製のために

用いられる後述の精製システムにおける各装置の作動上の負荷も大きくなるため、上述の所定の範囲内にあることが好ましい。

[0023] 効率的な有機化合物の除去の観点から、浸透膜処理工程において、透過比率の値が小さい場合においては処理対象の過酸化水素水溶液の温度を低く抑える方が好ましい傾向が認められる。このため、例えば、上記式(1)の透過比率の値を40%以下、35%以下、あるいは30%以下とし、浸透膜処理工程における粗過酸化水素水溶液の温度、すなわち液温を25℃以下あるいは20℃以下、例えば5～25℃あるいは10～20℃等とすることが好ましい。

一方、浸透膜処理工程において、透過比率の値が大きい場合においては処理対象の過酸化水素水溶液の温度が比較的、高温であっても好ましい傾向が認められる。このため、例えば、上記式(1)の透過比率の値を60%以上、65%以上、あるいは70%以上とし、浸透膜処理工程における粗過酸化水素水溶液の温度、すなわち液温を15～35℃あるいは10～30℃等の範囲内とすることが好ましい。

[0024] 1-4. 粗過酸化水素水溶液に含まれる不純物

浸透膜処理工程により、粗過酸化水素水溶液の不純物が低減された過酸化水素水溶液である透過過水が得られるが、透過過水における不純物の濃度は、20mg/L以下であることが好ましい。本発明の精製過酸化水素水溶液の製造方法によれば、不純物を実質的に含まない透過過水を効率的に生成でき、上述のように不純物濃度を低く抑えることができる。透過過水における不純物の濃度は、16mg/L以下であることがより好ましく、12mg/L以下であることがさらに好ましく、10mg/L以下、あるいは8mg/L以下であることが特に好ましい。

[0025] 精製の対象である粗過酸化水素水溶液の不純物は、通常、例えばアントラキノン法などによる過酸化水素の製造工程によって生じた有機化合物を含む。このような有機化合物の例としては、例えば、アントラキノン法によって製造された過酸化水素を含む粗過酸化水素水溶液であれば、作動溶液組成物

とその劣化物等が挙げられる。劣化物としては、非極性溶剤劣化物（例えば、ベンズアルデヒド類、安息香酸類、フェノール類、ベンジルアルコール類等）、極性溶剤劣化物（例えば、2-エチルヘキサノール、2-エチルヘキサナール等）、アントラキノン劣化物（例えば、アントロン、オキシアントロン、テトラヒドロオキシアントロン、アントラキノンエポキシド、テトラヒドロアントラキノンエポキシド等）などが挙げられる。

[0026] なお、粗過酸化水素水溶液に含まれる不純物には、無機化合物が含まれることもある。無機不純物の例としては、アントラキノン法の触媒に由来する化合物、例えば、銅、亜鉛、クロム、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、白金、鉄、ニッケル、アルミニウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、塩素、硫黄、シリカ、ホウ素などが挙げられる。これらの無機化合物も精製の対象となり得る。

[0027] 2. 逆浸透膜（RO膜）

2-1. 逆浸透膜の形態

浸透膜処理工程において用いられる逆浸透膜の種類については、粗過酸化水素水溶液に含まれる不純物を除去する能力があれば、特に限定はされない。

逆浸透膜の形態としては、平膜、プリーツ膜、スパイラル膜、チューブ膜、ロッド膜ファインチューブ膜、スパゲティ膜又は中空糸膜又はそれら複数の組合せが挙げられる。

浸透膜処理工程においては、逆浸透膜の組み込まれた逆浸透膜装置を用いてもよく、例えば、上述の様々な形状の逆浸透膜を内蔵した筒状の装置を用いてもよい。逆浸透膜を有する逆浸透膜装置を、単独で用いても、直列又は並列に複数、連結して使用してもよい。逆浸透膜装置は、例えば、並列に2本以上あるいは10本以上、連結して用いてもよい。

[0028] 2-2. 逆浸透膜の素材

逆浸透膜の素材としては、ポリエチレンイミン縮合体、酢酸セルロース、変性ポリアクリロニトリル、ポリベンツイミダピロン、ポリエーテルアミド

、三酢酸セルロース、ポリアミドカルボン酸、架橋ポリエーテル、架橋ポリアミド、ポリイミド、ポリベンツイミダゾール、スルホン化フェニレンオキシド、ポリピペラジンアミド、ポリエチレンイミントール、エンジイソシアネート、ポリエチレンイシン酸クロリド、スルホン化ポリフルフリルアルコール、スルホン化ポリスルホン、ポリエーテル尿素、ポリビニルアルコール、ポリスルホン、ポリアミドポリビニルアルコール、スルホン化ポリエーテルスルホン又はポリアミドなどが例示される。逆浸透膜は非対称膜でも複合膜でもよい。逆浸透膜としては、ポリアミドから成る複合膜が好ましい。

[0029] 逆浸透膜の素材として、酸素量／窒素量の質量比の値が、40未満であるものを用いることが好ましい。すなわち、過酸化水素水溶液の透過される逆浸透膜の表面を形成する材料部材における酸素原子と窒素原子との重量比に相当する上述の比の値が、40未満であることが好ましく、35未満であることがより好ましく、25未満、20未満あるいは10未満であることがさらに好ましく、2未満、例えば、0.1以上2未満であることが特に好ましい。

[0030] 従来は、例えばポリビニルアルコール（PVA）によりコーティングされた上述の酸素／窒素比の高いRO膜により有機不純物の付着を抑制できるといわれることがあるものの、ポリビニルアルコールは過酸化水素によって分解される可能性もある。そこで、無用な膜表面上での分解を避ける観点から、表面がPVAでコーティングされていないRO膜、上述の酸素／窒素比の要件を満たすRO膜などの採用が好ましい。

[0031] 2-3. 逆浸透膜の性状

逆浸透膜においては、表面粗さの平均値が0.240 μ m以上であることが好ましい。また、逆浸透膜の表面粗さの平均値は、1.000 μ m以下であることが好ましい。このような平均粗さの値を有する逆浸透膜を用いると、透過過水へのTC阻止率が大きくなること、すなわち、透過過水におけるTC値が効率的に低減されることが確認された。

逆浸透膜における表面粗さの平均値は、0.300 μ m～0.900 μ m

であることがより好ましく、 $0.400\mu\text{m}\sim 0.850\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $0.450\mu\text{m}\sim 0.800\mu\text{m}$ 、例えば $0.500\mu\text{m}\sim 0.750\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。通常、RO膜の表面粗さの初期値は $0.600\sim 0.700\mu\text{m}$ であることが多いものの、使用によって表面が平滑化し、表面粗さの値が低下する傾向が認められる。このため、逆浸透膜の平均粗さの値の確認、調整が重要である。

なお、逆浸透膜の表面粗さの値は、JIS規格（JIS B 0601-2 001）に基づく算術粗さ平均Raの値である。

[0032] 粗過酸化水素水溶液を逆浸透膜に接触させるときに逆浸透膜に適用する処理圧力は、逆浸透膜が許容する範囲内であればよく、好ましくは、逆浸透膜は、粗過酸化水素水溶液に対して加えられる $0.02\sim 8.0$ （MPaG）の範囲の圧力に耐えられるものである。このように逆浸透膜に印加可能な圧力の範囲は、浸透膜処理工程における上述の圧力範囲、あるいは、 $0.10\sim 7.0$ （MPaG）であることがより好ましく、 $0.30\sim 6.0$ （MPaG）であることがさらに好ましく、 $0.50\sim 5.0$ （MPaG）、例えば $1.0\sim 4.5$ （MPaG）である。

また、逆浸透膜が許容可能な圧力（絶対圧：MPaA（又はMPa））の値は、 $0.12\sim 8.1$ （MPaG）であることが好ましく、 $0.20\sim 7.1$ （MPa）であることがより好ましく、 $0.40\sim 6.1$ （MPa）であることがさらに好ましく、 $0.60\sim 5.1$ （MPa）、例えば $1.1\sim 4.6$ （MPa）である。

[0033] 逆浸透膜として、温度が 25°C であるとともに有効圧力が 2.0MPa であるときの純水の透過流束を 0.6 （ $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ ）未満に調整できるものが好ましい。具体的には、 0.1 以上 0.6 （ $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ ）未満、 0.2 以上 0.6 （ $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ ）未満、 0.3 以上 0.5 （ $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ ）以下の透過流束で純水を透過可能なものの使用が好ましい。

なお、上述の温度は、逆浸透膜を透過させる純水及び逆浸透膜自体の温度である。また、有効圧力とは、平均操作圧力から、浸透圧差及び二次側圧力

を差し引いた逆浸透膜に働く有効な圧力であり、平均操作圧力とは、逆浸透膜の一次側における供給水の圧力（運転圧力）と濃縮水の圧力（濃縮水出口圧力）の平均値（すなわち、（運転圧力＋濃縮水出口圧力）／２の値）である。

逆浸透膜として、給水温度 25℃、供給圧力 5.5 MPa 及び供給水の塩分濃度 32000 (ppm (mg/L)) の条件下、300～1000 GPD (Gallons per day) の透水性を有するものの使用が好ましく、より好ましくは逆浸透膜の透水性は 400～800 GPD であり、さらに好ましくは 500～700 GPD であり、特に好ましくは 550～650 GPD である。

[0034] なお、RO 膜は、逆浸透膜モジュールに組み込んで使用することができる。逆浸透膜モジュールは、逆浸透膜と、逆浸透膜を固定支持する耐圧容器とを備えていてもよく、粗過酸化水素水溶液を逆浸透膜に接触させるための加圧手段をさらに備えていてもよい。

[0035] 逆浸透膜における膜面積の値、すなわち、逆浸透膜における粗過酸化水素水溶液の透過面の面積については特に制約はなく、例えば、実機スケールの装置（全長 8 インチ程度のものなど）１本あたりに含まれる逆浸透膜の膜面積は 40 m² 程度である。

[0036] ３．粗さ測定工程

精製過酸化水素水溶液の製造方法においては、浸透膜処理工程において用いられる逆浸透膜の表面粗さを測定する粗さ測定工程がさらに含まれることが好ましい。上述のように、RO 膜の表面粗さの値は、通常、浸透膜処理工程における使用に伴って低下するため、粗さ測定工程によれば、上述の好ましい範囲内に表面粗さの平均値が調整されているか否かが確認されるためである。

逆浸透膜の表面粗さの値は、浸透膜処理工程の前後に、例えば浸透膜処理工程の前に、測定されるか、あるいは少なくとも資料で確認されることが好ましい。また、浸透膜処理工程にて使用された後、好ましくは浸透膜処理の

直後に、逆浸透膜の表面粗さの値を測定すると、その浸透膜処理における逆浸透膜の劣化具合、粗過水や透過過水における不純物の濃度（TC値）と表面粗さの値との関係が明らかになるといった利点がある。このため、浸透膜処理工程の後に逆浸透膜の表面粗さの値を測定すると、その後の逆浸透膜の交換時期を予測でき、また、浸透膜処理工程における不具合の発生を事前に防止できる。

RO膜の表面粗さの値は、3次元白色光干渉型顕微鏡、原子間力顕微鏡（AFM）などを用いて測定される。

[0037] [過酸化水素水溶液の精製システム]

図1は、過酸化水素水溶液を精製する浸透膜処理工程において用いられ得る過酸化水素水溶液の精製システム10の一例を示す概略図である。精製システム10は、RO膜ベッセル3等を含み、RO膜ベッセル3においては、RO膜3aが設けられている。精製システム10においては、原料過酸化水素（粗過酸化水素水溶液、以下、粗過水ともいう）のためのタンク1、定量ポンプ2、RO膜ベッセル3、背圧弁4、第1及び第2流量センサ6a及び6b、精製側、非精製側処理液タンク8a及び8bが、図示されるように配管で接続されている。

粗過水は、後述するように、RO膜ベッセル3の内部に配置されたRO膜3aによって、精製側処理液タンク8aに送られる透過液（透過過水）と、非精製側処理液タンク8bに送られる濃縮液（濃縮過水）に分離され、精製される。

[0038] 精製システム10による過酸化水素水溶液の精製処理においては、まず、原料過水タンク1に所定の原料過水を投入し、チラー／ヒーターで所定の温度（例えば、実施例の結果を示す下記表に記載の温度（20℃など））となるように液温を調整する。原料過水を定量ポンプ2でRO膜ベッセル3側に送液し、濃縮液側配管への過酸化水素の流通を確認した上で、濃縮液側配管に接続された背圧弁4を徐々に締めていき、RO膜ベッセル3の内部を所定の圧力（例えば、実施例の結果を示す下記表に記載の圧力（2.20MPa

Gなど)) まで昇圧する。そして、RO膜ベッセル3の内部の粗過水の浸透圧が上記所定の圧力を超えると、透過液側配管へ過酸化水素が流通し始める。

[0039] RO膜ベッセル3から透過側の配管には、実質的に過酸化水素と水のみが透過され、粗過水が精製される。一方、RO膜ベッセル3から非透過側の配管には、不純物を含む過酸化水素水が送られる。これらの透過液比率、すなわち、透過側の配管を通過する透過液の量と、非透過側の配管を通過する透過液の量との比率は、透過液側配管にある第1流量センサ6aと非透過液側配管にある第2流量センサ6bとで各流量をモニターし、所定の流量になるように背圧弁4を調整することで、制御される。例えば、原料ポンプ流量1.00L/minで透過比率50%の場合、濃縮液(非透過液):0.5L/min、透過液:0.5L/minとなるように背圧弁4を調整する。このように、所定の透過/濃縮流量比を維持しつつ過酸化水素水溶液を採取する。

[0040] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例

[0041] [分析・測定方法]

<逆浸透膜に適用する処理圧力(MPaG)>

ブルドン管式圧力計を用いて、逆浸透膜の圧力(MPaG)の値を測定した。

<過酸化水素水溶液の線速度($\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)>の値

下記式(1)における透過過水の流量及びRO膜面積を測定し、下記式(1)に基づいて過酸化水素水溶液の線速度の値を算出した。

線速度($\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) = 透過過水の流量(m^3/h) / RO膜面積(m^2) . . . (1)

<粗過酸化水素水溶液の粘度(mPa·s)>

BII形粘度計(東機産業 株式会社 製)を用いて、粗過酸化水素水溶液の粘

度 (mPa・s) の値を測定した。

<TC値>

精製後の過酸化水素水溶液の有機化合物量を示すTOC濃度 (TC値) の測定には、以下の装置、方法を用いた。

TOC (全有機炭素) 計を用いてTOC値を測定することにより、TC値を求めた。

装置：株式会社島津製作所製 TOC-L

測定方法：試料を、精製空気で満たされた燃焼炉にて白金触媒と共に680℃まで加熱し、燃焼、分解させ、二酸化炭素に変換させた。変換された二酸化炭素を冷却、除湿し、検量線式と比較することで、試料中のTC (全炭素) 濃度を求めた。次に、同一サンプルを別途、酸性化させ、通気処理をすることで、試料中のIC (無機炭素) を二酸化炭素に変換し、検出することでIC濃度を求めた。求められたTC濃度からIC濃度を差し引くことで、TOC濃度を算出した。

[0042] <RO膜による精製>

RO膜として、市販の582GPDの逆浸透膜を用いた。そして、透過比率 (採取比)、供給液温度、供給液流量、処理圧力等の条件を下記表1に示される通りに設定し、過酸化水素水溶液を精製した。

<RO膜の表面粗さ>

以下のように、3次元白色光干渉型顕微鏡によりRO膜の表面粗さを測定した。

装置：ブルカージャパン株式会社製「Contour GT-K」

RO膜の各試料を2cm角程度に切り出し、上記装置のスライドガラス上に設置し、水で湿らせた状態で分析に供した。

装置：Bruker製Contour GT-K

測定モード： 垂直走査 (VSI)

対物レンズ： 50倍

測定範囲： (XY) 126×95 μm² (Z) 30 μm

B a c k S c a n : 5 μ m

T h r e s h o l d : 5 % (C C D 検出器の感度の閾値)

補正 : 円筒 + 傾き補正

測定方法 : R O 膜の試料に白色光を当てながら、Z 方向に 3 0 μ m 走査して干渉縞を測定するモードで測定を実施した。

<過酸化水素水溶液の泡立ち>

5 0 m l メスフラスコに精製された過酸化水素水溶液を 5 0 m l 加え、沸騰浴で 5 時間加熱した。その後、水溶液を室温まで冷まし、超音波洗浄機に供して脱気する際に泡立ちを目視で判断した。泡立ちが認められないものを「良好」、泡立ちが認められたものを「不良」と判断した。

<過酸化水素水溶液の臭気>

5 0 m l メスフラスコに精製された過酸化水素水溶液を量り取り、栓をして 1 0 回振った後、作業者による嗅覚で臭気を判断した。臭気が確認されないものを「良好」、臭気が確認されたものを「不良」と判断した。

[0043] 実施例 1 :

アントラキノン法により得た過酸化水素から調製した 4 5 % 過酸化水素水 (未洗浄粗過水) を、下記表 1 に示す条件で R O 膜精製した。R O 膜として、膜面積が 2 . 4 (m^2) であって表面の平均粗さの値が 0 . 6 0 μ m であり、温度が 2 5 $^{\circ}C$ かつ有効圧力が 2 . 0 M P a である条件下における純水の透過流束が 0 . 5 ($m^3 / m^2 / d a y$) であり、酸素量 / 窒素量の質量比の値が 2 未満である市販品を使用した。そして、得られた精製済みの過酸化水素 (透過過水) の水溶液の T O C 濃度 (T C 濃度) 、泡立ち評価、臭気の評価の結果を表 1 に示す。

[表1]

	透過比率 (%)	温度 (°C)	線速 ($\text{m}^2/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)	流速 (L/min)	圧力 (MPaG)	粘度 (cP)	圧力*線速 ($\text{MPaG} \cdot \text{m}^2/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)	圧力/温度 ($\text{MPaG}/(^{\circ}\text{C})$)	圧力*線速*粘度 ($\text{MPaG} \cdot \text{m}^2/(\text{m}^2 \cdot \text{h}) \cdot \text{cP}$)	TO値 (mg/L)	発立ち	臭気
実施例1	25	10.0	0.025	1.00	1.50	1.46	0.0375	0.150	0.055	2.1	良好	良好
実施例2	30	10.0	0.025	1.00	2.30	1.46	0.0575	0.230	0.084	2.7	良好	良好
実施例3	50	10.0	0.025	1.00	4.70	1.46	0.1175	0.470	0.172	3.0	良好	良好
実施例4	50	10.0	0.025	1.00	3.70	1.46	0.0925	0.370	0.135	3.5	良好	良好
実施例5	25	20.0	0.025	1.00	0.40	1.17	0.0100	0.020	0.012	4.5	良好	良好
実施例6	50	20.0	0.025	1.00	1.70	1.17	0.0425	0.085	0.050	5.0	良好	良好
実施例7	70	20.0	0.025	1.00	2.40	1.17	0.0600	0.120	0.070	5.7	良好	良好
実施例8	70	20.0	0.025	1.00	2.20	1.17	0.0550	0.110	0.064	4.7	良好	良好
実施例9	70	20.0	0.013	0.50	1.20	1.17	0.0150	0.060	0.017	5.5	良好	良好
実施例10	25	30.0	0.025	1.00	0.42	0.94	0.0105	0.014	0.010	5.7	良好	良好
実施例11	70	30.0	0.025	1.00	1.60	0.94	0.0400	0.053	0.038	5.8	良好	良好
比較例1	70	10.0	0.025	1.00	6.00	1.46	0.1500	0.600	0.219	14.0	不良	不良
比較例2	70	20.0	0.038	1.50	4.50	1.17	0.1688	0.225	0.197	8.1	不良	不良

[0044] 実施例2～11と比較例1及び2：

実施例1と同じ45%過酸化水素水（未洗浄粗過水）を、上記表1の条件

で精製した。

例えば、実施例7においては、透過比率70%とすべく、原料ポンプ流量を1.00L/minとし、濃縮液（非透過液）の流量が0.3L/min、透過液の流量が0.7L/minとなるように背圧弁4を調整した。また、実施例7では、線速、すなわち、原料ポンプ流速を膜面積で割った値を0.025 ($\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$) とすべく、流速を1.00L/min、膜面積2.4 (m^2) であるRO膜を用い、粘度が1.17 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) である原料過酸化水素（粗過酸化水素水溶液、過水）を精製対象とした。

[0045] なお、実施例8及び9と比較例1においては、実施例7等の他の実施例で用いたRO膜と同じ製品であって、長期間、使用したために表面粗さの値が小さいものを用いた。RO膜の表面における平均粗さの値を表2に示した。

[表2]

	表面粗さ (μm)	TC値 (mg/L)
実施例7	0.600	5.7
実施例8	0.558	4.7
実施例9	0.480	5.5
比較例1	0.230	14.0

[0046] 表1に示される実施例及び比較例の結果から明らかであるように、粗過水の精製条件を制御することにより、得られる精製過酸化水素水のTC値を十分に低下させつつ、泡立ちや臭気の発生が抑制された。

具体的には、逆浸透膜の圧力 (MPaG) の値と過酸化水素水溶液の線速度 ($\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$) の値との積である第1の積算値が0.15未満である実施例においては、TC値が十分に低下しており、それらの要件を満たさない比較例よりも不純物たる有機化合物が効率的に除去され、泡立ち、臭気の発生が防止されたことが、表1及び図2の結果から確認された。また、第1の積算値にさらに粗過酸化水素水溶液の粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) の値を乗じた

第2の積算値が0.19未満である実施例においても同様に、表1及び図3の結果から、効果的な粗過水の精製が可能であったことがわかる。

さらに、表2に示される実施例7～9及び比較例1の結果からは、RO膜の表面粗さ以外の精製条件が完全に同一であるわけではないものの（表1参照）、概ね0.480 μ m～0.600 μ mの表面粗さを有するRO膜を用いた実施例ではTC値が十分に低下していて良好な結果が示されているのに対し、表面粗さの低すぎるRO膜を用いた比較例1ではTC値が高く、透過過水における不純物の濃度を十分に低下できない傾向が認められる。

符号の説明

[0047] 3 : RO膜ベッセル

3a : RO膜

10 : 精製システム（過酸化水素水溶液の精製システム）

請求の範囲

- [請求項1] 不純物を含む粗過酸化水素水溶液を逆浸透膜に接触させる浸透膜処理工程を含む、精製過酸化水素水溶液の製造方法であって、
前記浸透膜処理工程において、前記逆浸透膜の圧力（MPaG）の値と前記過酸化水素水溶液の線速度（ $\text{m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ）の値との積である第1の積算値が0.15未満であるように、前記圧力と前記線速度とを調整する、製造方法。
- [請求項2] 前記逆浸透膜の表面粗さの平均値が、 $0.24\text{ }\mu\text{m}$ 以上である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記逆浸透膜の表面粗さの平均値が、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記逆浸透膜の表面における酸素量／窒素量の重量比の値が、40未満である、請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項5] 前記浸透膜処理工程において用いられる前記逆浸透膜の表面粗さを測定する粗さ測定工程をさらに有する、請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項6] 前記浸透膜処理工程において、前記第1の積算値にさらに前記粗過酸化水素水溶液の粘度（ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ）の値を乗じた第2の積算値が0.19未満である、請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項7] 前記浸透膜処理工程において、前記粗過酸化水素水溶液の温度が $10 \sim 30^\circ\text{C}$ である、請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項8] 前記浸透膜処理工程により得られる、前記不純物が低減された過酸化水素水溶液である透過過水と、前記逆浸透膜によって透過されずに前記不純物が濃縮された過酸化水素水溶液である濃縮過水とにより、以下の式（1）で定められる透過比率（％）の値が、80％以下である、請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。
- $$\text{透過比率（％）} = (\text{透過過水の質量}) / (\text{透過過水} + \text{濃縮過水の質量}) \times 100 \cdots (1)$$

- [請求項9] 前記透過比率の値が40％以下であり、前記浸透膜処理工程における前記粗過酸化水素水溶液の温度が25℃以下である、請求項8に記載の製造方法。
- [請求項10] 前記透過率の値が60％以上であり、前記浸透膜処理工程における前記粗過酸化水素水溶液の温度が15～35℃以下である、請求項8に記載の製造方法。