(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101880293 B
(45)授权公告日 2012.09.26

(21)申请号 200910098167.5

(22)申请日 2009.05.04

(73)专利权人 浙江新安化工集团股份有限公司
地址 311600 浙江省建德市新安东路 555 号

(72)发明人 王伟 周曙光 陈静 杨旭 张海良 任不凡 余慧玲

(74)专利代理机构 杭州九洲专利事务所有限公司 33101
代理人 翁霁明

(51)Int.Cl.
C07F 9/38(2006.01)
B01J 8/04(2006.01)
A01N 57/20(2006.01)
A01P 13/00(2006.01)

(56)对比文件
US 4147719 A,1979.04.03, 权利要求 1-17.
CN 101337978 A,2009.01.07, 权利要求 1-11.
CN 101007822 A,2007.08.01, 权利要求 1-10.

审查员 张瑶

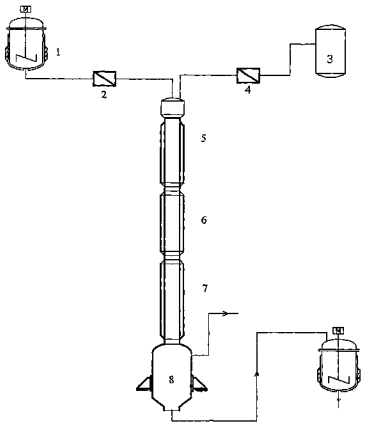
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

(54)发明名称

一种改进的 N- 膦酰基甲基甘氨酸生产方法

(57)摘要

一种改进的 N- 膦酰基甲基甘氨酸生产方法，该方法是将碳催化剂填装在多级固定床反应器内；将重量百分浓度为 2％ -10％双甘膦浆料作为进料液先进行混合并加热，然后经过泵、计量后送入固定床反应器内，与经气体分布器供至固定床反应器内的含氧气体充分接触，从而进行催化氧化反应，使双甘膦被连续氧化为草甘膦；所述多级固定床反应器是由多级反应器串联的等温反应系统，每级反应器顶部安装有进料液和气体分布器，每级反应器的温度由加热或冷却介质提供。每级固定床反应器内保持 0 ～ 1.5MPa 的反应压力和 30 ～ 180℃的反应温度，反应器内的气、液、固三相充分接触进行氧化反应，得到草甘膦料液；它的优点在于，找到了一种比现有固定床反应器的停留时间更加均匀，避免过度氧化的多级串联、等温反应器形式，并提供了一种应用工艺，使其放大后仍能保持理想的草甘膦收率。



CN 101880293 B

1. 一种改进的 N- 膦酰基甲基甘氨酸生产方法，该方法是将碳催化剂填装在一由多级反应器串联构成的多级固定床反应器内；将重量百分浓度为 2% -10% 双甘膦浆料作为进料液先进行混合均匀并加热后泵送入多级固定床反应器内，与混合送入或单独送入多级固定床反应器内的含氧气体充分接触，从而进行催化氧化反应，并使双甘膦被连续氧化为草甘膦。

2. 根据权利要求 1 所述的改进的 N- 膦酰基甲基甘氨酸生产方法，其特征在于所述由多级反应器串联构成的多级固定床反应器是一等温反应系统，每级反应器的温度由加热或冷却介质提供，每级反应器内保持 0 ～ 1.5MPa 的反应压力和 30 ～ 180℃的反应温度；所述的每级反应器顶部或底部分别安装有进料液口和气体分布器，含氧气体经气体分布器单独送入固定床反应器内，反应器内的气、液、固三相充分接触进行氧化反应，得到草甘膦料液。

3. 根据权利要求 2 所述的改进的 N- 膦酰基甲基甘氨酸生产方法，其特征在于所述的多级反应器的各级反应器的温度从物料进料方向呈现梯度下降的趋势，第一级固定床反应器内反应温度优选 100 ～ 130℃，每级下降幅度为 5 ～ 50℃，最后一级固定床反应器优选 60 ～ 90℃。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的改进的 N- 膦酰基甲基甘氨酸生产方法，其特征在于所述的多级固定床反应器由三级反应器构成，每级反应器的温度呈现梯度下降的趋势，第一级反应器 (5) 保持在 105 ～ 120℃，第二级反应器 (6) 保持在 90 ～ 105℃，第三级反应器 (7) 保持在 70 ～ 90℃。

5. 根据权利要求 4 所述的改进的 N- 膦酰基甲基甘氨酸生产方法，其特征在于所述的多级固定床反应器内的反应压力由气液分离器上尾气的流速来调节，它与氧的分压呈正比关系，反应压力的范围是 0.25 ～ 0.7MPa，且以 0.5 ～ 5 摩尔 / 摩尔双甘膦的配比连续通入经加热后氧气。

6. 根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的改进的 N- 膦酰基甲基甘氨酸生产方法，其特征在于所述多级固定床反应器上部设置有用于将反应尾气和出料液分离的气液分离器；多余的氧气和反应产生的少量二氧化碳、甲醛等尾气经气液分离器上部，排到洗涤器中，除去甲醛等水溶性气体后排放；草甘膦料液由气液分离器下部经管道过滤器后连续的进入到浓缩装置中，浓缩掉一定量的水分，得到草甘膦产品。

7. 根据权利要求 4 所述的改进的 N- 膦酰基甲基甘氨酸生产方法，其特征在于所述多级固定床反应器上部设置有用于将反应尾气和出料液分离的气液分离器；多余的氧气和反应产生的少量二氧化碳、甲醛等尾气经气液分离器上部，排到洗涤器中，除去甲醛等水溶性气体后排放；草甘膦料液由气液分离器下部经管道过滤器后连续的进入到浓缩装置中，浓缩掉一定量的水分，得到草甘膦产品。

8. 根据权利要求 5 所述的改进的 N- 膦酰基甲基甘氨酸生产方法，其特征在于所述多级固定床反应器上部设置有用于将反应尾气和出料液分离的气液分离器；多余的氧气和反应产生的少量二氧化碳、甲醛等尾气经气液分离器上部，排到洗涤器中，除去甲醛等水溶性气体后排放；草甘膦料液由气液分离器下部经管道过滤器后连续的进入到浓缩装置中，浓缩掉一定量的水分，得到草甘膦产品。

9. 根据权利要求 2 所述的改进的 N- 膦酰基甲基甘氨酸生产方法，其特征在于所述的进料液进料方式可采用上进下出或下进上出的形式；含氧气体的进料方式也采用上进下出或下进上出的形式。

一种改进的 N- 膦酰基甲基甘氨酸生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种 N- 膦酰基甲基亚氨基二乙酸，即双甘膦 (PMIDA) 的催化氧化连续反应制备草甘膦的改进方法，属于 N- 膦酰基甲基甘氨酸，即草甘膦 (PMG) 的制备领域。

背景技术

[0002] 草甘膦为内吸式传导型广谱灭生性除草剂，具有高效、广谱、低毒以及无残留等优点。近年来，由于全球转基因作物的扩大种植，全球农业特别是发展中国家农业的复苏和现代化发展，以及可再生能源的生产，草甘膦市场需求迅速增长，销售量以每年接近 15％的速度递增，已连续多年占据世界农药销售额的首位，成为增长速度最快的农药品种。

[0003] 草甘膦目前实现生产化的工艺路线有两条，一是甘氨酸路线，二是 IDA 路线。IDA 路线通常是使双甘膦底物的羧甲基在催化剂存在下断裂形成 N- 膦酰基甲基甘氨酸。常用的催化剂可以为活性炭、经过表面改性处理的活性炭、负载贵金属的活性炭及添加补充剂的贵金属催化剂等。双甘膦催化氧化的工艺可以采用间歇、半连续和连续的生产工艺。

[0004] CN1221558C 公开了以贵金属负载于活性炭上作为催化剂，氧气为氧化剂，将双甘膦，双甘膦的盐或双甘膦的酯采用两釜串联的方式连续氧化生成草甘膦，草甘膦的盐或草甘膦的酯的方法。该方法采用的两釜串联的方式没有彻底实现连续生产，同时贵金属催化剂的制造成本很高。

[0005] CN1628121A 公开了一种在固定床反应器内支撑的碳催化剂存在下使双甘膦与分子氧接触被催化氧化制备成草甘膦的连续方法。双甘膦氧化是放热反应，而该专利中采用的固定床传热效果差，反应过程中产生的热难于及时转移，因此造成温度过高有副产物氨甲基磷酸的生成，使反应收率下降。

[0006] 为实现大规模、经济合理生产出商业化产品草甘膦，需解决上述专利中存在的问题，满足草甘膦生产的经济性和大装置化要求。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于克服现有技术存在的不足，而提供了一种生产操作简便，可连续、大规模生产的改进的 N- 膦酰基甲基甘氨酸生产方法。

[0008] 本发明的目的是通过如下技术方案来完成的，该方法是将碳催化剂填装在一由多级反应器串联构成的多级固定床反应器内；将重量百分浓度为 2％ -10％双甘膦浆料作为进料液先进行混合均匀并加热后泵送入多级固定床反应器内，与混合送入或单独送入多级固定床反应器内的含氧气体充分接触，从而进行催化氧化反应，并使双甘膦被连续氧化为草甘膦。

[0009] 所述由多级反应器串联构成的多级固定床反应器是一等温反应系统，每级反应器的温度由加热或冷却介质提供，每级反应器内保持 0 ～ 1.5MPa 的反应压力和 30 ～ 180℃的反应温度；各级反应器的温度从物料进料方向呈现梯度下降的趋势，第一级固定床反应器内反应温度优选 100 ～ 130℃，每级下降幅度为 5 ～ 50℃，最后一级固定床反应器优选

60 ～ 90℃。所述的每级反应器顶部或底部分别安装有进料液口和气体分布器，含氧气体经气体分布器单独送入多级固定床反应器内，反应器内的气、液、固三相充分接触进行氧化反应，得到草甘膦料液。

[0010] 所述的多级固定床反应器由三级反应器构成，每级反应器的温度呈现梯度下降的趋势，第一级反应器 5 保持在 105 ～ 120℃，第二级反应器 6 保持在 90 ～ 105℃，第三级反应器 7 保持在 70 ～ 90℃。

[0011] 所述的多级固定床反应器内的反应压力由气液分离器上尾气的流速来调节，它与氧的分压呈正比关系，反应压力的范围是 0.25 ～ 0.7MPa，且以 0.5 ～ 5 摩尔 / 摩尔双甘膦的配比连续通入经加热后氧气。

[0012] 所述多级固定床反应器上部设置有用于将反应尾气和出料液分离的气液分离器；多余的氧气和反应产生的少量二氧化碳、甲醛等尾气经气液分离器上部，排到洗涤器中，除去甲醛等水溶性气体后排放；草甘膦料液由气液分离器下部经管道过滤器后连续的进入到浓缩装置中，浓缩掉一定量的水分，得到草甘膦产品。

[0013] 所述的进料液进料方式可采用上进下出或下进上出的形式；含氧气体的进料方式也采用上进下出或下进上出的形式。

[0014] 本发明的优点在于，找到了一种比现有固定床反应器的停留时间更加均匀，避免过度氧化的多级串联、等温反应器形式，并提供了一种应用工艺，使其放大后仍能保持理想的草甘膦收率；另外，目前公开的固定床在装填和卸载催化剂时，需要停产，影响设备产能发挥，而本发明中能分别对每级进行更换，不影响产能发挥，是一种工业化可行的草甘膦连续生产方法。

附图说明

[0015] 图 1 是以三级串联固定床反应器为例说明本发明所述 PMIDA 连续氧化的流程结构示意图。

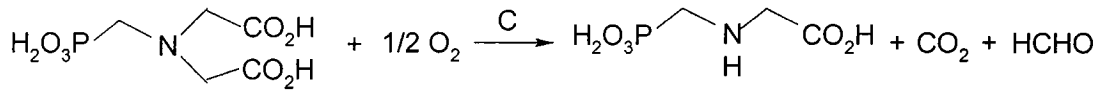
具体实施方式

[0016] 下面将结合实施例及附图对发明进行详细的说明。

[0017] 本发明是在将双甘膦氧化成草甘膦的条件下，将碳催化剂填装在由多级反应器串联构成的多级固定床反应器内，双甘膦与分子氧充分接触，在经选择的反应条件下，双甘膦被连续氧化为草甘膦；

[0018] 双甘膦氧化反应如 (1)：

[0019]

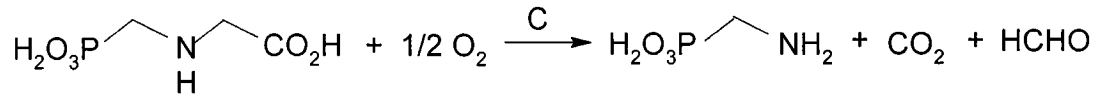


(1)

PMIDA PMG

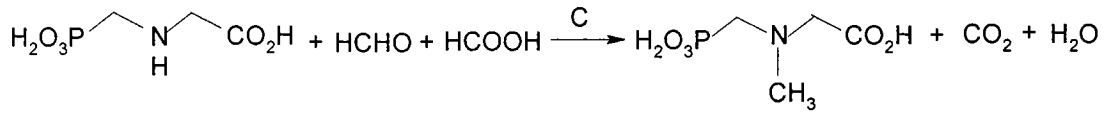
[0020] 除上述双甘膦催化氧化反应外，草甘膦还与分子氧在碳催化剂上反应产生 AMPA，如下述方程式 (2) 所示；另外，草甘膦也可与反应的副产物甲醛、甲酸发生甲基化反应产生 MePMG，如下述方程式 (3) 所示：

[0021]



（2）

PMG AMPA



（3）

PMG MePMG

[0022] 所述的重量百分浓度为 2％ -10％双甘膦的浆料作为进料液先进行混合并加热，然后经过泵、计量后送入固定床反应器内，与经气体分布器供至固定床反应器内的含氧气体充分接触，从而进行催化氧化反应。

[0023] 所述的多级固定床反应器是由多级反应器串联构成的等温反应系统，每级反应器顶部安装有进料液和气体分布器，每级反应器的温度由加热或冷却介质提供。每级固定床反应器内保持 0 ～ 1.5MPa 的反应压力和 30 ～ 180℃的反应温度，反应器内的气、液、固三相充分接触进行氧化反应，得到草甘膦料液。

[0024] 所述的多级固定床反应器上部设置有用于将反应尾气和出料液分离的气液分离器。多余的氧气和反应产生的少量二氧化碳、甲醛等尾气经气液分离器上部，排到洗涤器中，除去甲醛等水溶性气体后排放；草甘膦料液由气液分离器下部经管道过滤器后连续的进入到浓缩装置中，浓缩掉一定量的水分，得到草甘膦产品。

[0025] 所述的进料液进料方式可采用上进下出或下进上出的形式；含氧气体的进料方式也可以采用这两种方式。

[0026] 所述的固定床反应器内的催化氧化反应温度为 30 ～ 180℃和压力为 0 ～ 1.5MPa；并使双甘膦与分子氧充分接触，反应生成草甘膦。

[0027] 所述的氧气经加热后以0.5～5摩尔／摩尔双甘膦的配比连续通入到固定床反应器内与进料液进行充分接触反应。

[0028] 本发明所述的双甘膦氧化反应可在图 1 所示的多级固定床反应器内实施。混合装置 1 包含搅拌、加热、测温、测压及取样系统，确保双甘膦的反应混合物呈均匀状态进入到反应器内，较佳的可选择釜式反应器来溶解反应混合物。均匀的双甘膦进料液经流量计 2 计量后进入第一级反应器的顶部，可通过压差使双甘膦进料液到达反应器顶部，较佳地选择输送泵将双甘膦进料液打入反应器内。来自储存装置 3 的纯氧气体经流量计 4 计量后被加热到所需温度送至第一级固定床反应器顶部。在一种实施例中，双甘膦进料液和氧气进料管道可在进入反应器前结合在一起。在另外实施例中，双甘膦进料液和氧气进料管道可单独进入反应器底部。

[0029] 第一级反应器 5、第二级反应器 6 和第三级反应器 7 是以活性炭催化剂装填的固定床反应器。液体和气体分布器位于每级反应器的顶部，达到使液体和气体均匀分布的目的。每级反应器包含套管以维持所需的反应温度。在一种实施例中，采用多级列管反应器来实现提供梯度的反应温度。在另外实施例中，更多的固定床反应器被应用来提供所需的不同

梯度的反应温度。

[0030] 草甘膦合成液在最后一级固定床反应器内反应结束后，进入到气液分离器 8 中，尾气放空经吸收后排放，合成液进入到后续浓缩处理工艺，获得草甘膦产品。

[0031] 反应温度是双甘膦氧化反应过程中保证草甘膦选择性的重要工艺参数，增加反应温度可提高进料液中双甘膦的含量，但是该氧化反应是放热反应，反应一旦开始，反应温度将继续升高，达到一定程度后的反应温度将导致草甘膦的选择性降低。

[0032] 较佳地，进行此反应的温度范围是 60 ～ 120℃。在实际应用中，使多级固定床反应器的温度呈现梯度下降的趋势，第一级反应器 5 保持在 105 ～ 120℃，第二级反应器 6 保持在 90 ～ 105℃，第三级反应器 7 保持在 70 ～ 90℃。在保证此氧化反应中双甘膦的转化率达到 98％以上，而草甘膦的选择性最高。在另外实施例中，可选择超过 3 级的固定床反应器来实现温度的梯度下降，保证草甘膦的选择性。

[0033] 反应压力可藉由气液分离器上尾气的流速来调节，它与氧的分压呈正比关系，反应压力与此氧化反应过程中所需的氧气流速有关，较高的反应压力在增加双甘膦的转化率的同时也降低了草甘膦的选择性。较佳地，进行此反应的压力范围是 0.25 ～ 0.7MPa，此时以 0.5 ～ 5 摩尔 / 摩尔双甘膦的配比通入氧气可获得高的草甘膦选择性。

[0034] 本发明在多级固定床反应器中进行双甘膦催化氧化反应，多级固定床反应器内的温度呈梯度下降趋势，并控制温度在 30 ～ 180℃之间和压力在 0 ～ 1.5MPa 的条件下反应，使双甘膦与分子氧以0.5～5摩尔 / 摩尔双甘膦的配比充分接触，反应生成草甘膦。多余的氧气和反应产生的少量二氧化碳、甲醛等尾气，排到洗涤器中，除去甲醛等水溶性气体后排放；草甘膦料液连续的进入到浓缩装置中，浓缩掉一定量的水分，得到草甘膦产品。

[0035] 实施例 1

[0036] 在 100 ～ 110℃的温度和 0.1 ～ 0.25MPa 压力下，把 98％的 PMIDA 和去离子水按一定配比投入到溶解釜内配制成重量百分浓度为 2％的双甘膦水溶液，然后用泵经计量后打入到每级装有 4Kg 活性炭催化剂的共三级固定床反应器内。纯氧气体以 3.9Kg/h 的速率计量打入固定床反应器内。反应器压力维持在约 0.7MPa，各级反应器温度维持在 120℃，实验是在各种不同液体供料速率下进行。反应结果见表 1 所示。

[0037] 表 1

[0038]

样品	液体供料速率 (L/h)	温度 (℃)	分析结果				PMIDA 转化率 (%)	PMG 收率 (%)
			PMIDA (%)	MEPMG (%)	PMG (%)	AMPA (%)		
1	670.4	120.1	0	0.03	1.25	0.15	100.00	83.00

[0039]

2	671.0	119.6	0	0.03	1.28	0.14	100.00	84.16
3	680.4	121.0	0.02	0.02	1.27	0.12	99.00	85.46
4	685.6	121.3	0.03	0.03	1.28	0.1	98.49	86.35
5	690.7	120.3	0.05	0.02	1.29	0.09	97.49	87.00
6	700.2	120.4	0.05	0.02	1.32	0.07	97.49	89.05
7	710.3	119.5	0.07	0.02	1.28	0.07	96.42	87.84

[0040] 实施例 2

[0041] 在 100 ～ 110℃的温度和 0.1 ～ 0.25MPa 压力下，把 98％的 PMIDA 和去离子水按一定配比投入到溶解釜内配制成重量百分浓度为 2％的双甘膦水溶液，然后用泵经计量后打入到每级装有 4Kg 活性炭催化剂的共三级固定床反应器内。纯氧气体以 3.4Kg/h 的速率计量打入固定床反应器内。反应器压力维持在约 0.55MPa，一级反应器温度维持在 115℃，二级反应器温度维持在 110℃，三级反应器温度维持在90℃，实验是在各种不同液体供料速率下进行。反应结果见表 2 所示。

[0042] 表 2

[0043]

样品	液体供料速率 (L/h)	分析结果				PMIDA 转化率 (%)	PMG 收率 (%)
		PMIDA (%)	MEPMG (%)	PMG (%)	AMPA (%)		
1	560.3	0	0.03	1.35	0.08	100.00	90.03
2	590.2	0.02	0.02	1.36	0.05	98.99	92.55
3	592.4	0.02	0.02	1.34	0.05	98.97	92.45
4	595.3	0.03	0.02	1.35	0.05	98.48	92.03
5	600.4	0.03	0.02	1.39	0.03	98.49	94.14
6	600.8	0.03	0.02	1.37	0.03	98.47	94.06
7	599.5	0.03	0.02	1.38	0.03	98.48	94.10

[0044] 实施例 3

[0045] 在 120 ～ 140℃的温度和 0.2 ～ 0.4MPa 压力下，把 98％的 PMIDA 和去离子水按一定配比投入到进料混合器内配制成重量百分浓度为 6％的双甘膦水溶液，然后用泵经计量后打入到每级装有 9Kg 活性炭催化剂的共二级固定床反应器内。纯氧气体以 14.0Kg/h 的速率计量打入固定床反应器内。反应器压力维持在约 0.55MPa，一级反应器温度维持在 120℃，二级反应器温度维持在 90℃，实验是在各种不同液体供料速率下进行。反应结果见

表 3 所示。

[0046] 表 3

[0047]

样品	液体供料速率 (L/h)	分析结果				PMIDA 转化率 (%)	PMG 收率 (%)
		PMIDA (%)	MEPMG (%)	PMG (%)	AMPA (%)		
1	670.2	0.06	0.08	4.12	0.18	99.01	91.30
2	672.3	0.06	0.08	4.13	0.17	99.01	91.63
3	674.3	0.07	0.08	4.11	0.18	98.84	91.13
4	670.5	0.06	0.07	4.08	0.17	99.00	91.72
5	670.6	0.06	0.08	4.12	0.17	99.01	91.61
6	671.3	0.05	0.09	4.08	0.17	99.17	91.50
7	672.4	0.05	0.08	4.1	0.17	99.17	91.72

[0048] 实施例 4

[0049] 在 120 ～ 140℃的温度和 0.2 ～ 0.4MPa 压力下，把 98％的 PMIDA 和去离子水按一定配比投入到进料混合器内配制成重量百分浓度为 6％的双甘膦水溶液，然后用泵经计量后打入到每级装有 6Kg 活性炭催化剂的共三级固定床反应器内。纯氧气体以 14.0Kg/h 的速率计量打入固定床反应器内。反应器压力维持在约 0.5MPa，一级反应器温度维持在 120℃，二级反应器温度维持在 110℃，三级反应器温度维持在 85℃，实验是在各种不同液体供料速率下进行。反应结果见表 4 所示。

[0050] 表 4

[0051]

样品	液体供料速率 (L/h)	分析结果				PMIDA 转化率 (%)	PMG 收率 (%)
		PMIDA (%)	MEPMG (%)	PMG (%)	AMPA (%)		
1	700	0.05	0.06	4.2	0.09	99.16	94.82

[0052]

2	700.5	0.06	0.06	4.18	0.09	98.99	94.63
3	698.8	0.07	0.06	4.18	0.08	98.82	94.80
4	699.6	0.06	0.05	4.17	0.1	98.99	94.49
5	702.1	0.06	0.06	4.2	0.1	99.00	94.33
6	700.5	0.05	0.07	4.19	0.09	99.16	94.61
7	701.8	0.05	0.06	4.21	0.09	99.16	94.83

[0053] 实施例 5

[0054] 例子 5-1，步骤 1：重复实施例 4 中的操作，操作条件不变。步骤 2：获得的草甘膦料液连续进入浓缩釜内浓缩，处理后的料液经充分结晶，过滤分离，滤液为草甘膦母液，重 220Kg，回收后循环套用至浓缩工段，湿粉干燥后得草甘膦晶体，重 73.2Kg，测得含量为 97.5%，收率为 85%。

[0055] 例子 5-2，重复例子 5-1 中的操作，步骤 2 中获得的草甘膦料液连续打入浓缩釜后，把例子 5-1 中获得的草甘膦母液一起加入浓缩釜内浓缩，处理后的料液经充分结晶，过滤分离，滤液为草甘膦母液，重 235Kg，回收后循环套用至浓缩工段，湿粉干燥后得草甘膦晶体，重 80.1Kg，测得含量为 96.9%，收率为 90%。

[0056] 例子 5-3，重复例子 5-1 中的操作，步骤 2 中获得的草甘膦料液连续打入浓缩釜后，把例子 5-2 中获得的草甘膦母液一起加入浓缩釜内浓缩，处理后的料液经充分结晶，过滤分离，滤液为草甘膦母液，重 240Kg，回收后待处理，湿粉干燥后得草甘膦晶体，重 83.3Kg，测得含量为 96.2%，收率为 92.8%。

[0057] 实施例 6

[0058] 在 120 ～ 140℃的温度和 0.2 ～ 0.4MPa 压力下，把 98%的 PMIDA 和去离子水按一定配比投入到进料混合器内配制成重量百分浓度为 6%的双甘膦水溶液，然后用泵经计量后打入到每级装有 5Kg 活性炭催化剂的共四级固定床反应器内。纯氧气体以 14.0Kg/h 的速率计量打入固定床反应器内。反应器压力维持在约 0.6MPa，一级反应器温度维持在 110℃，二级反应器温度维持在 100℃，三级反应器温度维持在 90℃，四级反应器温度维持在 80℃，实验是在各种不同液体供料速率下进行。反应结果见表 5 所示。

[0059] 表 5

[0060]

样品	液体供料速率（L/h）	分析结果				PMIDA 转化率 (%)	PMG 收率 (%)
		PMIDA (%)	MEPMG (%)	PMG (%)	AMPA (%)		
1	690.5	0.05	0.06	4.25	0.07	99.16	95.52
2	689.3	0.06	0.06	4.21	0.07	98.99	95.32
3	689.6	0.07	0.06	4.28	0.08	98.84	94.91
4	691.2	0.06	0.05	4.23	0.08	98.99	95.21
5	690.9	0.06	0.06	4.2	0.08	98.99	94.98
6	690.2	0.05	0.07	4.23	0.07	99.16	95.30
7	692.3	0.05	0.06	4.24	0.07	99.16	95.51

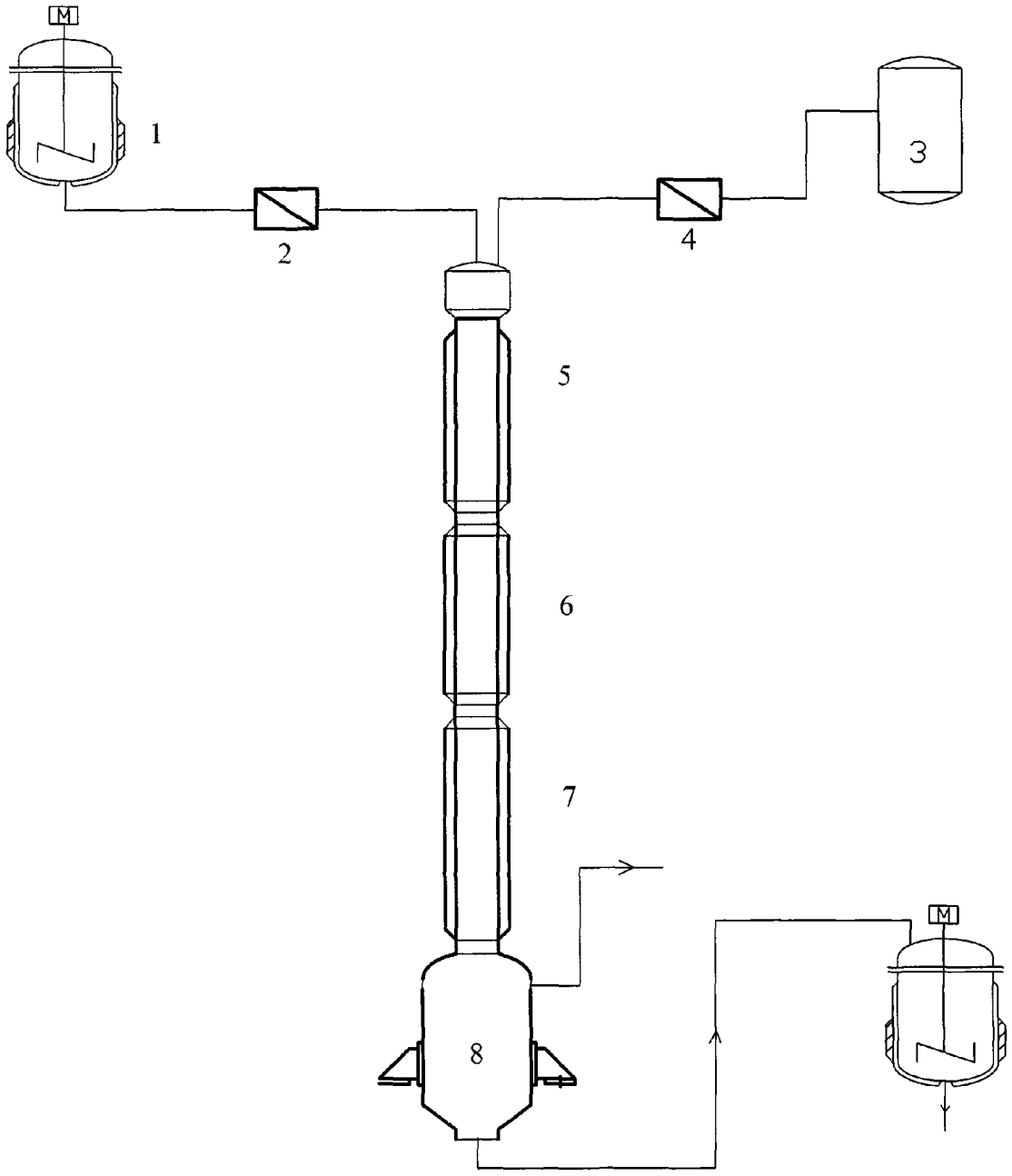


图 1