



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101983192 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 03

(21) 申请号 200880128150. 3

(22) 申请日 2008. 12. 16

(30) 优先权数据

08102653. 6 2008. 03. 17 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 09. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/067584 2008. 12. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02009/115152 DE 2009. 09. 24

(73) 专利权人 迈图专业化学有限公司

地址 德国伊瑟隆 - 莱特马特

(72) 发明人 W·霍芬 C·布拉斯 R·弗兰克

R·卡策尔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

C07D 301/12 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2004/048353 A1, 2004. 06. 10, 权利要求
1-10.

US 2003/0187285 A1, 2003. 10. 02, 权利要求
1-10.

汪玲玲等. Ti-MWW 催化烯丙基氯环氧化高效
合成环氧氯丙烷. 《催化学报》. 2006, 第 27 卷 (第
8 期), 第 656-658 页.

审查员 孙丽丽

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

表氯醇制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备表氯醇的方法, 其中, 在第一反应步骤中, 使含有氯丙烷的烯丙基氯过量地与过氧化氢反应。使未反应的烯丙基氯分离并回导到反应中, 其中将一部分分离的烯丙基氯导入到第二反应步骤并与过氧化氢反应, 其中选择第二反应步骤中过氧化氢的量, 使得烯丙基氯很大程度上反应。从第二反应步骤地反应混合物中通过蒸馏分离和从过程中取出氯丙烷。

1. 制备表氯醇的方法,其中

a) 在第一反应步骤中,使烯丙基氯和过氧化氢在含钛的沸石催化剂存在下以烯丙基氯与过氧化氢的摩尔比为至少 1.5 : 1 反应,且其中所用的烯丙基氯含有 1- 氯丙烷和 / 或 2- 氯丙烷,

b) 使第一反应步骤中形成的反应混合物在蒸馏过程中分离为包含未反应的烯丙基氯以及 1- 氯丙烷和 / 或 2- 氯丙烷的混合物 (A),和包含表氯醇的混合物 (B),

c) 使混合物 (A) 分成为回导到第一反应步骤的混合物 (A1),和混合物 (A2),

d) 使混合物 (A2) 在第二反应步骤中与过氧化氢在含钛的沸石催化剂存在下以烯丙基氯与过氧化氢的摩尔比范围为 0.5 : 1 ~ 1.25 : 1 反应,

e) 使第二反应步骤中形成的反应混合物在蒸馏过程中分离为包含 1- 氯丙烷和 / 或 2- 氯丙烷的混合物 (C),和包含表氯醇的混合物 (D),和

f) 从该方法中取出混合物 (C)。

2. 根据权利要求 1 的方法,其特征在于,步骤 a) 和 d) 中烯丙基氯与过氧化氢的反应在溶剂存在下进行。

3. 根据权利要求 2 的方法,其特征在于,该溶剂是甲醇。

4. 根据权利要求 3 的方法,其特征在于,过氧化氢以过氧化氢在甲醇中的溶液形式来使用。

5. 根据前述权利要求 1 至 4 任一项的方法,其特征在于,步骤 a) 中烯丙基氯与过氧化氢的摩尔比范围为 1.5 : 1 ~ 5 : 1。

6. 根据前述权利要求 1 至 4 任一项的方法,其特征在于,步骤 c) 中混合物 (A) 的分配通过蒸馏过程来进行,在该蒸馏过程中混合物 (A) 中存在的氯丙烷富集在混合物 (A2) 中。

7. 根据前述权利要求 1 至 4 任一项的方法,其特征在于,使混合物 (D) 回导到第一反应步骤。

8. 根据权利要求 7 的方法,其特征在于,第一反应步骤在串联的两个反应器中进行,且使混合物 (D) 回导到第二反应器。

9. 根据前述权利要求 1 至 4 任一项的方法,其特征在于,步骤 d) 和 e) 同时地在反应性蒸馏过程中进行。

表氯醇制备方法

发明领域

[0001] 本发明涉及通过使烯丙基氯与过氧化氢反应来制备表氯醇的方法。

背景技术

[0002] 表氯醇（氯甲基环氧乙烷）是重要的化学中间体，其例如用于制备树脂。

[0003] 适合于制备表氯醇的方法是，在含钛的沸石催化剂存在下烯丙基氯与过氧化氢的反应（公开于 EP-A 0 100 119）。为了在这种反应中获得对于表氯醇的高选择性，烯丙基氯必须相对于过氧化氢化学计量过量地使用，这点例如公开于 WO 2004/043941 中。未反应的烯丙基氯可以通过蒸馏过程分离掉并返回到环氧化反应中，这点例如公开于 WO 02/00634 或 WO 02/14298 中。

[0004] 工业级烯丙基氯通常含有杂质 1-氯丙烷和 / 或 2-氯丙烷。这两种杂质具有类似于烯丙基氯的沸点：

[0005] 烯丙基氯 :45°C

[0006] 1-氯丙烷 :47°C

[0007] 2-氯丙烷 :36°C

[0008] 因此这两种氯丙烷仅可以通过非常复杂的蒸馏过程与烯丙基氯分开。如果使用含有杂质氯丙烷的工业级烯丙基氯用于烯丙基氯与过氧化氢的反应，且通过蒸馏过程分离掉未反应的烯丙基氯并使其返回到环氧化反应中，则因此导致该方法中氯丙烷的富集。

[0009] WO 02/00634 和 WO 02/14298 中公开了可以通过从该方法中排出一部分回导的烯烃，防止被回导的、未反应的烯烃中杂质富集到不期望高的浓度。但是，被排出的支流包含由于这种排出而损失的很高比例的烯烃。

[0010] 由此存在对于通过使含有氯丙烷的烯丙基氯反应来制备表氯醇的方法的需求，其对于表氯醇具有高选择性且相对于已知的方法所用烯丙基氯的转化率得以改进。

[0011] 发明描述

[0012] 这个目的通过依据本发明的方法得以实现，其中，在第一反应步骤中，使含有氯丙烷的烯丙基氯过量地与过氧化氢反应。使未反应的烯丙基氯分离并回导到反应中，其中将一部分分离的烯丙基氯导入到第二反应步骤并与过氧化氢反应，其中选择第二反应步骤中过氧化氢的量，使得烯丙基氯很大程度上且优选地实质上完全地反应。随后可以通过蒸馏过程从第二反应步骤的反应混合物中分离掉氯丙烷，而不会损失烯丙基氯。由于在依据本发明的方法中大部分烯丙基氯以烯丙基氯过量进行反应，而仅仅小部分的烯丙基氯以烯丙基氯很小过量或不足量进行反应，所以保持了由过量烯丙基氯所实现的对表氯醇的高选择性。

[0013] 因此本发明提供了一种制备表氯醇的方法，其中

[0014] a) 在第一反应步骤中，使烯丙基氯和过氧化氢在含钛的沸石催化剂存在下以烯丙基氯与过氧化氢的摩尔比为至少 1.5 : 1 反应，且其中所用的烯丙基氯含有 1-氯丙烷和 / 或 2-氯丙烷，

[0015] b) 使第一反应步骤中形成的反应混合物在蒸馏过程中分离为包含未反应的烯丙基氯以及 1-氯丙烷和 / 或 2-氯丙烷的混合物 (A), 和包含表氯醇的混合物 (B),

[0016] c) 使混合物 (A) 分成为回导到第一反应步骤的混合物 (A1), 和混合物 (A2),

[0017] d) 使混合物 (A2) 在第二反应步骤中与过氧化氢在含钛的沸石催化剂存在下以烯丙基氯与过氧化氢的摩尔比范围为 0.5 : 1 ~ 1.25 : 1 反应,

[0018] e) 使第二反应步骤中形成的反应混合物在蒸馏过程中分离为包含 1-氯丙烷和 / 或 2-氯丙烷的混合物 (C), 和包含表氯醇的混合物 (D), 和

[0019] f) 从该方法中取出混合物 (C)。

[0020] 依据本发明的方法中, 使烯丙基氯和过氧化氢在含钛的沸石催化剂存在下反应以生成表氯醇。在此, 所用的烯丙基氯含有 1-氯丙烷和 / 或 2-氯丙烷。因此, 对于依据本发明的方法, 能够使用工业品质的烯丙基氯, 其包含有作为烯丙基氯工业制备的副产物的 1-氯丙烷和 / 或 2-氯丙烷。所用烯丙基氯中 1-氯丙烷和 2-氯丙烷的含量范围优选为 0.01 ~ 2 重量%, 特别优选地范围为 0.05 ~ 0.8 重量%。

[0021] 过氧化氢可以以含水溶液来使用, 其过氧化氢含量范围优选为 1 ~ 90 重量%, 特别优选为 10 ~ 80 重量%, 且特别地为 30 ~ 70 重量%。过氧化氢可以以常规市售的稳定化的溶液形式来使用。同样适宜的是通过蒽醌方法制得的非稳定化的过氧化氢, 其可以无需进一步纯化就使用。优选使用 WO 2004/028962 中公开的过氧化氢, 其包含小于 50ppm 的碱金属和碱土金属, 小于 50ppm 的 pK_b 小于 4.5 的碱和至少 100ppm 的阴离子, 每种情形下基于过氧化氢的重量计。

[0022] 另一优选实施方式中, 使用过氧化氢在甲醇中的溶液, 其优选地通过使氢气和氧气在甲醇中于钨催化剂上反应来制备。特别优选使用依据 WO 2006/108784 的权利要求 9 的在甲醇中的过氧化氢溶液, 其包含 2 ~ 15 重量%过氧化氢, 0.5 ~ 20 重量%水, 60 ~ 95 重量%甲醇, $10^{-6} \sim 10^{-2} \text{mol/l}$ 溴化物, 以及 $10^{-6} \sim 0.1 \text{mol/l}$ 硫酸二甲酯和 / 或硫酸单甲酯。

[0023] 作为含钛的沸石催化剂可以使用所有现有技术中已知的含钛沸石, 其对于烯烃与过氧化氢的反应具有催化活性。优选地, 作为含钛的沸石催化剂使用具有 MFI 或 MEL 晶体结构的钛硅沸石 (Titansilicalit)。特别优选使用组成 $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ 的钛硅沸石, 其中 x 范围为 0.001 ~ 0.05。最优选通过依据 WO 01/64581 的方法或者依据 WO 01/64582 的方法制得的钛硅沸石。

[0024] 含钛沸石催化剂可以以悬浮液催化剂形式用于依据本发明的方法。在此情况下, 优选地进行该反应, 使得悬浮在反应混合物中的催化剂保留在第一反应步骤中, 例如通过过滤或者通过沉降, 使得步骤 b) 中于蒸馏过程中分离掉的反应混合物不含催化剂。

[0025] 但是优选地, 依据本发明的方法中含钛沸石催化剂以固定床催化剂形式来使用。特别适宜的是通过挤出成型的挤出物形式的固定床催化剂 (直径 1 ~ 5mm), 其优选地包含用量为 1 ~ 99 重量%、特别优选 1 ~ 40 重量%的粘结剂, 基于该含钛沸石计。在此, 适宜的是所有在反应条件下既不与所用过氧化氢、也不与形成的表氯醇反应的粘结剂。特别适宜的粘结剂是二氧化硅。特别优选固定床催化剂, 其中为进行挤出, 使用热解二氧化硅、胶体硅溶胶或四烷基原硅酸酯或者两种这些组分的组合作为粘结剂前体。同样特别优选的是根据 WO 01/72419 中公开的方法, 通过成型具有的凝结曲线 (Curdkurve) 的平稳值范围为 20 ~ 90mm 的模制体而制得的固定床催化剂。

[0026] 依据本发明的方法中,步骤 a) 中在第一反应步骤中,使烯丙基氯和过氧化氢以烯丙基氯与过氧化氢的摩尔比为至少 1.5 : 1 进行反应。在此,烯丙基氯与过氧化氢的摩尔比可以最高达 100 : 1。优选地,该摩尔比范围为 1.5 : 1 ~ 5 : 1。特别优选地,烯丙基氯与过氧化氢的摩尔比为 2 : 1 ~ 4 : 1。在更低摩尔比的情形下,第一反应步骤中对于表氯醇的选择性降低。更高摩尔比的缺点在于,大量未反应的烯丙基氯必须伴随相应的能量消耗而被分离和回导。

[0027] 在依据本发明的方法的步骤 d) 中,第二反应步骤中使烯丙基氯和过氧化氢以烯丙基氯与过氧化氢的摩尔比范围为 0.5 : 1 ~ 1.25 : 1 进行反应。优选地,烯丙基氯与过氧化氢的摩尔比为 0.8 : 1 ~ 1.15 : 1。采用所述范围的摩尔比使得能够在第二反应步骤中将烯丙基氯完全或绝大部分地转换,使得在步骤 e) 中获得的且在步骤 f) 中从该方法中除去的混合物 (C) 仅包含少量的所用烯丙基氯。

[0028] 步骤 a) 和 d) 中烯丙基氯与过氧化氢的反应优选地在溶剂存在下进行。在反应条件下溶解烯丙基氯和过氧化氢且仅仅小程度地(或者根本不)与过氧化氢或表氯醇反应的溶剂是特别适宜的。适宜溶剂是,例如,醇类如甲醇、乙醇或叔丁醇;二醇类如乙二醇、1,2-丙二醇或 1,3-丙二醇;环醚类如四氢呋喃或二噁烷,二醇醚类如乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚或丙二醇单甲基醚;以及酮类如丙酮或 2-丁酮。优选的溶剂是具有 1 ~ 4 个碳原子的脂族醇。特别优选使用甲醇作为溶剂。反应混合物中溶剂的比例,在第一反应步骤中优选为 10 ~ 95 重量%、特别优选为 30 ~ 80 重量%,且第二反应步骤中优选为 10 ~ 95 重量%、特别优选为 30 ~ 80 重量%。

[0029] 烯丙基氯与过氧化氢的反应在第一反应步骤中优选地在 0 ~ 100°C、特别优选 30 ~ 65°C 的温度范围内进行,且在第二反应步骤中优选地在 0 ~ 100°C、特别优选 30 ~ 65°C 的温度范围内进行。这些反应步骤中的压力可以在宽范围内自由地选择,且优选地选择压力如此高,使得在所用压力下烯丙基氯的沸点与所用反应温度相同或更高。

[0030] 优选地在第一反应步骤中选择反应条件,使得实现范围为 50 ~ 100%、优选 80 ~ 99.8% 的过氧化氢转化率。第二反应步骤中,优选地选择反应条件,使得组分烯丙基氯和过氧化氢之中以摩尔不足量使用的组分反应达到 70 ~ 100%、优选 90 ~ 99%。

[0031] 对于步骤 a) 和 d) 中烯丙基氯和过氧化氢的反应,能够使用适于进行液相反应的任意反应器。在此,反应可以间歇地或连续地进行,其中优选连续反应。

[0032] 步骤 a) 和 d) 中的反应优选地在固定床反应器中连续地进行,其中引导着包含过氧化氢、任选地溶剂和烯丙基氯或混合物 (A2) 的混合物通过含钛沸石催化剂的固定床。作为固定床反应器优选使用外部冷却的管式反应器、特别是管束反应器。该固定床反应器可以以上向流或下向流进行操作,其中优选在喷淋床位置中是下向流的操作。

[0033] 步骤 a) 以及步骤 d) 二者中,反应可以在串联的两个或更多个反应器中进行。优选地,步骤 a) 中使用串联的两个反应器。步骤 a) 以及步骤 d) 二者中,可以使用平行布置的两个或更多个反应器,使得一个反应器对于催化剂的再生处于停车状态,并且可以在平行连接的反应器中继续进行反应。

[0034] 第一反应步骤中形成的反应混合物在依据本发明方法的步骤 b) 中,在蒸馏过程中分为包含未反应的烯丙基氯以及 1-氯丙烷和 / 或 2-氯丙烷的混合物 (A),和包含表氯醇的混合物 (B)。蒸馏过程优选地以连续精馏的形式来进行,其中使第一反应步骤中形成的

反应混合物导入到中间段中的精馏塔,在塔顶取出混合物(A)并从塔底取出混合物(B)。优选采用具有10~50个理论塔板(Trennstufen)的精馏塔。精馏优选地在塔顶压力范围为0.2~3巴且优选地在回流比为0.5~5下进行。

[0035] 优选地操作蒸馏过程,使得所获混合物(A)包含在导入的反应混合物中所存在的烯丙基氯的95%以上,且所获混合物(B)包含在导入的反应混合物中所存在的表氯醇的95%以上。

[0036] 依据本发明方法的步骤c)中,将混合物(A)分为回导到第一反应步骤中的混合物(A1),和回导到第二反应步骤的混合物(A2)。

[0037] 优选地如此划分该混合物(A),使得50~98%、特别优选70~95%的混合物(A)中所存在的烯丙基氯与混合物(A1)回导到第一反应步骤中。

[0038] 在一个优选实施方式中,通过蒸馏过程分离混合物(A),使得混合物(A)中存在的氯丙烷富集在混合物(A2)中。

[0039] 依据本发明方法的步骤e)中,使第二反应步骤中形成的反应混合物在蒸馏过程中分离为包含1-氯丙烷和/或2-氯丙烷的混合物(C),和包含表氯醇的混合物(D)。蒸馏过程优选地以连续精馏的形式来进行,其中使第二反应步骤中形成的反应混合物导入到中间段中的精馏塔,在塔顶取出混合物(C)并从塔底取出混合物(D)。优选采用具有10~50个理论塔板的精馏塔。精馏过程优选地在塔顶压力范围为0.5~3巴且优选地在回流比为0.5~5下进行。

[0040] 优选地操作蒸馏,使得所获混合物(C)包含在导入的反应混合物中所存在的氯丙烷的90%以上,且所获混合物(D)包含在导入的反应混合物中所存在的表氯醇的95%以上。

[0041] 在一个优选实施方式中,使在依据本发明方法的步骤e)中获得的混合物(D)回导到第一反应步骤中。如果步骤d)中使用摩尔过量的过氧化氢且混合物(D)仍包含未反应的过氧化氢时,这种实施方式是特别有利的。由于回导到第一反应步骤中,这些未反应的过氧化氢仍可以用于其他烯丙基氯的环氧化。一个特别优选的实施方式中,第一反应步骤在串联的两个反应器中进行,且使混合物(D)回导到第二反应器。

[0042] 另一实施方式中,依据本发明方法的步骤d)和e)以反应性蒸馏的形式同时地进行。这种实施方式中,将第二反应步骤的含钛沸石催化剂布置在精馏塔的反应段中,使混合物(A2)在低于该反应段的位置处导入塔中,且在高于该反应段的位置处导入过氧化氢。在塔顶取出混合物(C),且从塔底取出混合物(D)。

[0043] 图1示意地显示了所要求保护方法的优选实施方式,其中步骤a)和d)中的反应在固定床反应器中进行,且步骤b)和e)中的蒸馏过程在蒸馏塔中进行。实施该方法所需的辅助设备如泵、热交换器、蒸发器和冷凝器未显示。图1的方法中,步骤a)和e)中,另外将氮气作为惰性气体供入,以防止形成可燃气体混合物。将过氧化氢(1)、烯丙基氯(2)、甲醇(3)和氮气(4)导入第一固定床反应器(a)。将第一固定床反应器(a)中获得的反应混合物在蒸馏塔(b)中分离为包含烯丙基氯和未反应的氯丙烷(混合物A)的塔顶产物(7),包含表氯醇(混合物B)的塔底产物(5),以及废气流(6)。随后将混合物A在(c)中分为回导到第一固定床反应器(a)中的物流(8)(混合物A1),和导入到第二固定床反应器(d)并在那里与另外的过氧化氢(10)反应的物流(9)(混合物A2)。将第二固定床反应器(d)

中获得的反应混合物在蒸馏塔 (e) 中分离为包含氯丙烷 (混合物 C) 的塔顶产物 (12), 和包含表氯醇 (混合物 D) 并回导到第一固定床反应器 (a) 中的塔底产物 (13)。另外将氮气 (11) 导入蒸馏塔 (e)。

实施例

[0044] 实施例 1

[0045] 烯丙基氯与过氧化氢的摩尔比对反应选择性的影响

[0046] 使用具有 MFI 结构的钛硅沸石催化剂, 使烯丙基氯与过氧化氢在作为溶剂的甲醇中反应。在串联的两个通过冷却套进行冷却的管式反应器中进行该反应。催化剂以挤出物形式的固定床来使用。第一反应器含有 21.5g 催化剂, 第二反应器含有 20.7g。将烯丙基氯以及过氧化氢水溶液和甲醇的混合物连续地导入第一反应器。表 1 中给出了计量添加的物料流、混合物组成以及初始材料中烯丙基氯与过氧化氢的摩尔比。反应器以上向流操作方式操作, 反应器中压力保持在 7~8 巴, 且将第一反应器加热到 36°C 并将第二反应器加热到 38°C。所获反应混合物中, 通过氧化还原滴定测定过氧化氢含量, 且通过气相色谱法测定烯丙基氯和表氯醇的含量。表 1 中给出了由这些含量计算的过氧化氢转化率以及基于反应掉的烯丙基氯的表氯醇选择性。表 1 显示了, 表氯醇选择性随着烯丙基氯摩尔过量量增加而增加。

[0047] 表 1

[0048]

H ₂ O ₂ /MeOH 混合物组成, 重量%			计量添加的物料流, g/h		烯丙基氯 /H ₂ O ₂ 的摩 尔比	H ₂ O ₂ 转 化率, %	表氯醇 选择 性, %
H ₂ O ₂	水	MeOH	H ₂ O ₂ /MeOH 混 合物	烯丙基氯			
10.5	7.9	81.1	73.1	28.7	1.7	84.5	88.3
8.4	6.3	85.3	72.8	29.0	2.1	85.1	88.8
8.4	6.3	85.3	73.2	43.3	3.1	85.8	91.0
10.5	7.9	81.1	72.0	57.9	3.4	87.6	92.6
10.5	7.9	81.1	64.4	58.3	3.8	88.5	92.9
8.4	6.5	85.0	73.0	58.1	4.2	90.3	93.2
8.0	5.9	86.2	72.7	71.8	5.5	88.0	94.4

[0049] 实施例 2:

[0050] 依据图 1 的方法

[0051] 对于图 1 的方法, 在对应于实施例 1 的管式反应器中实验地重复在固定床反应器 (a) 和 (d) 中的反应, 烯丙基氯与过氧化氢的摩尔比在反应器 (a) 中为 4.0 且在反应器 (b) 中为 1.1。为此, 反应器含有 42.6g 催化剂并加热到 40°C。表 2 中给出了计量添加的物料流, 过氧化氢、水和甲醇的混合物的组成以及初始材料中烯丙基氯与过氧化氢的摩尔比, 其中如基于图 1 方法中的回导过程而得到的那些来选择数值。随后, 采用实验测定的选择性和对于 1-氯丙烯相对于烯丙基氯的反应性估算, 利用 Aspen tech 公司的 Aspen Plus 模拟程序来对于图 1 方法计算定量物料流 1~13 的组成。结果在表 3 中给出。

[0052] 图 1 方法中,为制备 1mol 表氯醇需要 1.12mol 烯丙基氯。相反地,在依据现有技术的方法中(其中从该过程中排出物流 9 中所包含量的烯丙基氯),为制备 1mol 表氯醇需要 1.35mol 烯丙基氯。

[0053] 表 2

[0054]

H ₂ O ₂ /MeOH 混合物的组成 重量%			计量添加的物料流, g/h		烯丙基氯 /H ₂ O ₂ , 摩尔比	表氯醇 选择性, %
H ₂ O ₂	水	MeOH	H ₂ O ₂ /MeOH 混合物	烯丙基氯		
7.7	7.9	84.4	80.2	58.2	4.0	92.9
8.7	6.2	85.1	106.6	23.7	1.1	87.9

[0055] 表 3

[0056]

组分	料流和料流中组分比例, g/h												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	12
N ₂	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.8	2.5	0.0
O ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0
2-氯丙烷	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.9	8.9	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0
1-氯丙烯	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	6.4	5.9	0.5	0.0	0.0	0.5	0.0
烯丙基氯	0.0	464.9	0.0	0.0	0.0	0.0	1190.1	1101.0	89.1	0.0	0.0	8.9	0.0
1-氯丙烷	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	14.7	13.6	1.1	0.0	0.0	1.1	0.0
MeOH	0.0	0.0	17.2	0.0	0.4	0.0	771.7	713.9	57.7	0.0	0.0	0.9	52.8
水	75.0	0.0	0.0	0.0	201.0	0.0	4.9	4.5	0.4	15.5	0.0	0.0	35.0
表氯醇	0.0	0.0	0.0	0.0	500.4	0.0	17.0	15.7	1.3	0.0	0.0	0.0	84.3
H ₂ O ₂	175.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	36.2	0.0	0.0	0.0
3-氯-1-甲 氧基-2-丙 醇	0.0	0.0	0.0	0.0	64.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	17.7

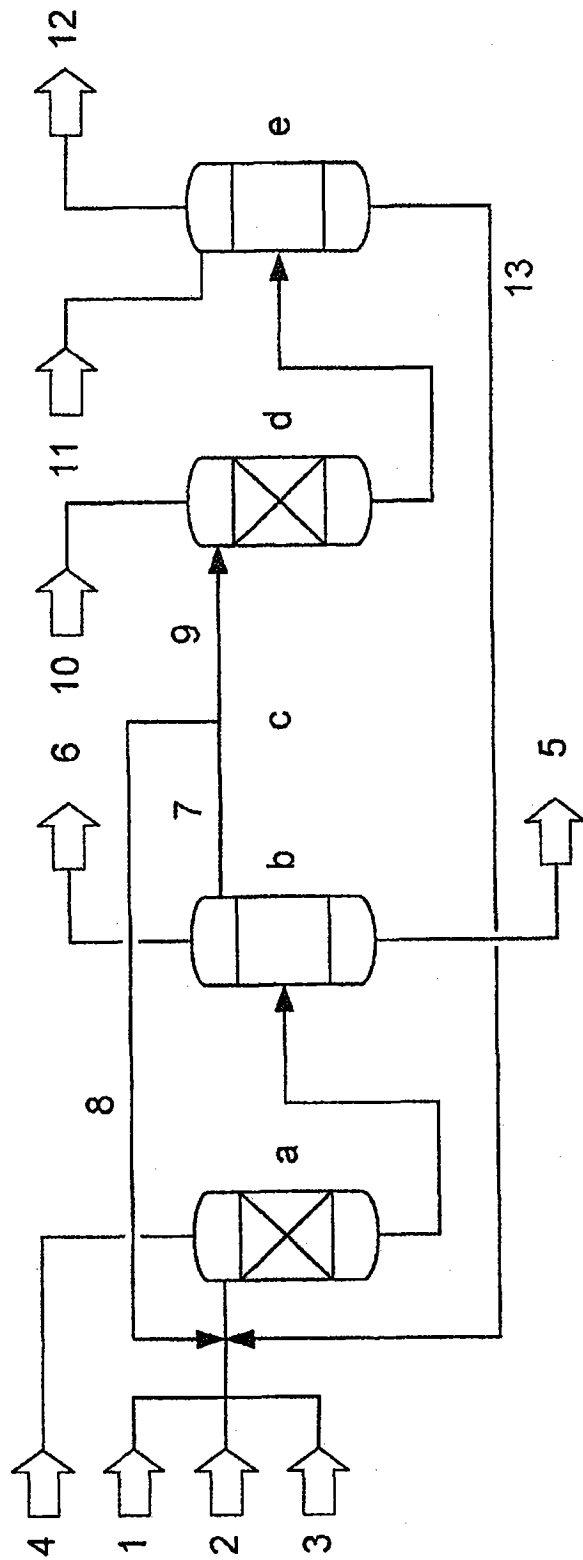


图 1