

B·T·布魯克斯等編

石油烴化学

第二卷

中国工业出版社

石 油 烴 化 学

第 二 卷

B·T·布魯克斯等編

北京石油学院炼制系石油工学教研室譯

中 国 工 业 出 版 社

Benjamin T. Brooks Cecil E. Boord
Stewart S. Kurtz Jr. Louis Schmerling
THE CHEMISTRY OF
PETROLEUM HYDROCARBONS
VOLUME I

根据 Reinhold Publishing Corporation 1955 年紐約版翻譯

* * *
石 油 煙 化 学
第 二 卷

北京石油学院炼制系石油工学教研室譯

（復習原石油工业出版社紙型重印）

*
石油工业部石油科学技术情报研究所图书編輯室編輯
（北京北郊六鋪炕石油工业部）

中国工业出版社出版（北京佟麟閣路丙10号）

北京市书刊出版业营业許可証出字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*
开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $15^{1/4}$ ·字数350,000

1960年1月北京第一版

1965年4月北京新一版·1965年4月北京第一次印刷

印数001—960·定价（科七）2.30元

*
統一书号：15165·3464（石油-270）

序 言

我們在考虑本书的編写計劃和范围时，发现已有許許多多精彩的研究報告，同时炼油工艺正在突飞猛进，若把所有材料都蒐罗进来，本书将会有百科全书那样庞大。为了保持合理的篇幅和出版費用，我們决定把本书內容限制在基本科学論述的范围內。这样，就不得不放弃大部分工艺过程，仪器設計，石油炼制中的分析方法和石油产品应用方面的論述。

书中有几章的內容，在其他著作中已記載过，有的甚至是出于同一著者的。但是，为了完成包括近代的重要科学貢獻的石油烴类化学大全，这样做似乎仍有其价值和意义。

由书中的內容可以看出，其中包括了許多有关烴类工业中所应用的基本化学知識。同时，由于人們关于烴类反应的知識，常是在理論探討中丰富起来的，因此我們將各种可能的反应机理也編纂在內。

一般來說，本书的目的在于討論烴化学，而不涉及其衍生物的化学，否則无限制伸延下去，其內容势必包括了全部有机化学。

近年来，有无数物理方法应用在石油成分的研究中，它們占有十分重要的地位。許多石油中复杂烴类結構，可借物理方法来加以解决。因此我們覺得，把用处較广的物理方法放在本书范围以內，也是必要的。

最后，我們要向各位著者致謝。由于他們的协助，才使本书得以如期出版。

B.T.布魯克斯

C.E.伯尔特

S.S.庫尔茲

L.施麦尔林

目 录

序言

第 一 章	烴类热分解的机理·····	1
第 二 章	热裂化生产汽油的条件与結果·····	27
第 三 章	合成汽油与裂化汽油的組成·····	65
第 四 章	以低級烴类的热解制造乙炔·····	76
第 五 章	芳香烴的热解反应·····	120
第 六 章	催化裂化理論·····	145
第 七 章	催化裂化中变数的影响·····	178
第 八 章	芳構化, 临氫重整及鉑重整·····	206
第 九 章	催化脫氫·····	239
第 十 章	非芳香烴类的反应机理·····	270
第十一章	烴类氧化的一般原理·····	304
第十二章	石蜡烴的低溫氧化。石蜡的氧化·····	341
第十三章	烯烴的自动氧化·····	357
第十四章	由甲烷、氧和水蒸汽制取合成气·····	394
第十五章	簡單石蜡烴的局部氧化·····	402
第十六章	不飽和烴的特殊氧化反应·····	438

第一章 烴类热分解的机理

E. W. R. 史梯塞 S. 白瓦特尔

烴类热分解的研究已經有很多年了，在这个期間曾提出了許多机理。最早提出的是柏塞洛[3]，他說每一个烴分解时都先生成乙炔这样一个中間物，随之叠合成較复杂的烴类，而后再分解。后来經過研究者们更精确的分析發現乙炔产物佔少数时，这个理論很快就被拋棄了。

另一些研究者提出所謂分子直接重排的概念，即烴在初級断鍵后立即进行氢原子轉移生成烯烴及鍵較短的饱和烴或者氢分子。薩尔普及楊[53]是这个理論的早期代表者。哈布尔[15]坚持說初級断鍵在边缘的 C—C 鍵上發生，断鍵后常生成甲烷。后来的工作者們指出，一般情况下烴鍵的任何位置都可断裂，其总反应是这些个别步驟的总和。

自由基中間物概念是后来才發展的。布恩及考瓦得[6]假設，乙炔热分解时生成 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 、 $\equiv\text{CH}$ 基，这些基进一步加氢生成甲烷，分解生成碳或者再又化合。海格和惠勒[16]認為，甲烷在热分解时分裂成次甲基及一个氢分子。萊司[35]使自由基机理得到进一步發展。他認為甲基、乙基、丙基及其他类似的高分子基是唯一的中間物，并运用各种基反应近于合理的活化能数值制定了詳細的机理，他有力的表明这种机理与总的实验动力学的結果十分符合。

早期的理論所根据的实验，其轉化深度都很大，因而分出的产品在許多情况下决定于最初产品的相繼反应。后来由于一次又一次地更为精确地分析，使反应的真正机理逐漸了解。今天受到

大家支持的只有分子直接重排及萊司提出的自由基方案兩個基理。

分子直接重排是最簡單的机理，不需要很多的說明。簡單分子反应的比速可用熟知的阿倫尼阿斯方程式表示：

$$k = A \cdot e^{-E/RT},$$

其中， A 是頻率因素，可以認為與每秒每立方厘米的分子碰撞數成比例； E 是反应的活化能。能起反应的分子是那些在广泛速度範圍中而动能都大于 E 的分子。按林德曼[27]原理，甚至單分子反应也可借分子碰撞而活化，假設其中形成的“富能”分子在碰撞与分解之間有一定間隙的話。这个原理說明在許多反应中反应級數与压力有关。很多的烴分解，其比速大于由上式算出的数值，这自然可以像許多作者指出的解釋而为連鎖反应。但即使反应中用氧化氮（一般認為它可使基的連鎖完全停止）抑制，这个差別仍然存在。所以需要假設：对于复杂分子按分子机理进行分解时，由許多內自由度联合的能，可以轉化成活化能，以及位移动能。因而，最大速度成为：

$$k = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot \frac{\left(\frac{E}{RT}\right)^{\left(\frac{n}{2}-1\right)}}{\left(\frac{n}{2}-1\right)!},$$

这里， n 是內和外自由度联合的“平方項”数。

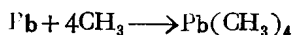
如果这个理論是正确的，而且用氧化氮抑制的烴分解确实是分子反应的話，則振动自由度不是全部的，根据实验的結果只适合于 5—20 个平方項。最大速度沒有达到。对分子复杂性的校正似乎也是沒有的，如甲烷到庚烷的正構烴分解，从实验的結果来看， n 值的变化与分子大小的关系十分混乱。

萊司提出的基的連鎖机理包括：初級 C—C 鍵的分裂生成自由基，自由基进而發生一系列的 reaction，特别是从烴上夺取一个氢原

子生成一个不同的基，碳鏈較長的基的热分解和基与基的再化合使連鎖中斷。每一个初級C—C鍵的分裂都产生若干个烃分子的分解，連鎖过程的限度决定于連續反应及中斷反应的相对速度。动力学連鎖長度(N)的定义是每一个初鍵产生連續反应的个数。热分解不是研究相繼基反应的理想方法，因为相繼基反应比初級C—C鍵的分裂反应快。总反应的速度及活化能在極大的範圍内决定于初級反应。烃类热分解基反应的主要知識来源于烃类、酮类、烷基汞类、醛类光化学及光感反应的研究。在这些情况下初級分裂的活化能不包含在动力学分析中，总活化能常常是各基反应相对活化能的一些簡單函数。这些实验工作也可以在較低溫度下进行，以减少副反应的麻煩。这样基反应的活化能和位阻因数就能分別地估計出来。

資料的另一个重要来源是各种鍵离解能的确定。这些因素可用以鑑定分子中的最弱鍵。又因为理論上的总活化能是初級鍵离解能与各个基反应活化能的函数，这就使理論和实验之間的比較成为可能。

烃分解产生基連鎖已被証明是無須怀疑的，長期以来唯一未決的問題，是它在全部反应中佔有如何的地位。派尼斯及其合作者[31,32]首次証明四甲基鉛蒸汽分解时甲基的存在。他們以氫作携帶气体使蒸汽流在高速下通过硬質玻璃長管，長管的一部分放在爐子里，以使四甲基鉛分解，这部分的管壁上就产生了鉛鏡。然后把爐子向前移动使反应产物經過原来的鉛鏡，可以發現一直移动到距分解点30厘米远都可使鉛鏡除掉，可能是由于下列反应：



这方法經過萊司及其合作者[37,38]的修正，他們指出許多別的金屬鏡也可以去掉基，并且鏡子可以被烃类、酮类、醚类热分解生成的基来去掉。这方法已被广泛地用来測定基的各种性質，并証

明种种結果是由基产生的，而不是別的因素譬如携帶气体的存在。基能去掉金屬鏡是被这样鑑定的：把反应产物冷凝，并使其与溴化醇汞反应，然后用昇华法把各种溴化烷基汞分离。这样，甲基、乙基及丙基的存在就被檢查出来。

同样，高潤[14]及后来布拉塞特和其合作者們[4,5]在醛类的光解中加入碘蒸气。由于反应产物中有碘化烷基的存在，就可說明是有基的存在，因为，如果原来的分解是按分子直接重排进行的話，显然碘化物不会生成。假設碘与基的反应是非常迅速的，因而任何非碘化物产物都是由同时發生的分子反应生成的。这样，反应产物中碘化物与醛类的比例就可做为估計两种机理相对重要性的依据。但是这个方法难以說明，而且結果不清楚。

最近，質譜仪成为檢驗自由基的有力工具。它所根据的事实是：基(R)的电离位(I_R)常常小于由原来烃直接产生的 R^+ 离子的出現势(A_R) (Appearance potential)。实验时只要有微小的反应产物进入質譜仪管子中，并通上介于上述二值之間的电离位，則在底板上的 R^+ 离子濃度直接指示出 R 基的原始濃度，因为 R^+ 离子在这里不可能由烃分子直接生成。实验異常困难，但能克服，而且最后的結果清楚。埃尔登頓[11]首先应用这个方法，他用来研究烃类热分解及四甲基鉛感光后的甲基、乙基和其他基的濃度。罗貝森[39]用它檢驗在鉑絲上甲烷热分解中的甲基和丁烷分解后的乙基。洛星[28]則鑑定出各种均相热分解中的甲基。

在光化反应中，用观察吸收光譜的方法查出了許多基。由于高能放电的發展在气相产生高濃度的基，使这个方法在近来引起人們的重視。泡耳特尔[34]、赫茲貝及拉姆賽[17]述叙了这方面的研究工作，可惜到現在为止，还無一人能用吸收光譜檢查出非常重要的甲基的存在。

对于基是氫原子的特殊情况，可以利用其他直接測定氫原子

濃度的方法。氫原子能用下列方法檢查：固体氧化物及染料的还原作用，在鉍表面上的再化合热，鄰位-对位轉化，与重氫的交換反应，以及其他类似的方法。

所有上面談到的方法，直接証明了在热分解及光化分解中有各种基存在。此外还有許多其他借助于反应速度及产品的动力学解釋的間接方法。

烴类热分解的萊司机理

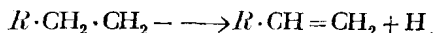
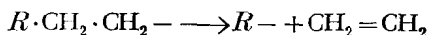
由于公認在烴类热分解中自由基过程最少也起有部分的作用，所以萊司型的机理值得討論。萊司[35]首先假定，反应开始是一个C—C鍵的分裂(这个假定是很合理的，因为烴类的C—C鍵比C—H鍵要弱得多)。这样就产生了两个自由基，自由基进行的繼起反应决定了反应产物。基的反应有三个基本类型[36,38]，这些反应都由光化法广泛的研究过。

(1) 夺取氫的反应



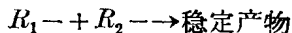
当 R_1- 是H、 CH_3 、 C_2H_5 时，这类反应的活化能現在已比較准确的知道了，某些情况下頻率因素也已知道。

(2) 热分解反应



較大的基(C_2H_5 , C_3H_7 , ...)在原来化合物(RH)分解的溫度以下对热是不稳定的。这反应的活化能比原来烴的热分解小得多，因为只一个鍵(C—C或C—H)分裂，致使剩余物立即重排列形成一个烯，后者是放热反应，使产生总反应所需的能减少。

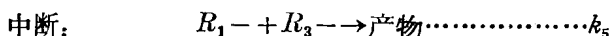
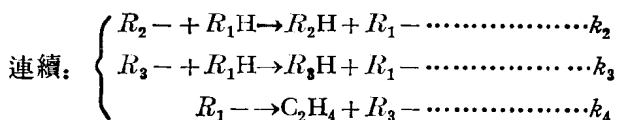
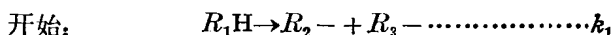
(3) 基与基的反应



产物可以是一个飽和分子 R_1R_2 ，或者它們一个基交互地能从另

一个基上夺取一个氢原子而产生烷及烯(不均衡的)。显然, 后一种情况活化能稍高。两种反应的速度都受系统中浓度較小的基的限制。

典型的自由基机理可用下列諸反应表示:



說明如下: 烃在C-C鍵分裂生成两个基 $R_2\cdot$ 及 $R_3\cdot$, 它們从原来的烃上夺取氢原子而生成 $R_1\cdot$ 基, $R_1\cdot$ 对热不稳定而生成一个烯烃及 $R_3\cdot$, $R_3\cdot$ 又可以使原来的烃产生 $R_1\cdot$ 。这过程一直重复下去, 直到 $R_1\cdot$ 与 $R_3\cdot$ 發生基与基的反应使其中断为止。主要产品是什么东西, 由 $R_1\cdot$ 分裂后生成中間产物的方法决定。因为基的浓度小, 可以在这个方案中应用稳定状态的处理。这样可以得到烃的分解速度的下列关系式,

$$-\frac{d[R_1H]}{dt} = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_4}{k_5}} [R_1H],$$

这里 $[R_1H]$ 表示烃的浓度。这样基鏈鎖机理能产生一个一级反应, 反应的总活化能

$$\left(\frac{E_1}{2} + \frac{E_2}{2} + \frac{E_4}{2} - \frac{E_5}{2} \text{在此情况下} \right)$$

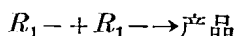
小于初級鍵离解能(E_1)。上例中,

$$E_2/2 + E_4/2 \text{要小于 } E_1/2,$$

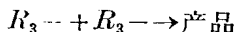
因为, 通常的

$$E_2/2 \approx 4 \text{ 千卡}, E_4/2 \approx 10-15 \text{ 千卡}, \text{ 而 } E_1/2 \approx 40 \text{ 千卡}.$$

必須着重指出, 这个方案是十分武断的, 选用另一个不同方案时其結果要有相当的改变。如果假定基的再化合是,



或



估計总反应級数分別是 $\frac{1}{2}$ 或 $1\frac{1}{2}$ 。同样的,假定是有双分子連鎖开始步驟,將产生总二級动力学反应。高尔德芬盖、莱托尔特及尼克劳斯在这方面作了許多工作,他們假設了各种类型的机理,并估計其总动力学,然后把它們列成一个表,如果已知开始反应与中断反应的級数,就可从表上查出总級数。

所以,萊司在選擇了合适的反应步驟,并假設了各步驟合理的活化能以后,就能很好的預計出反应級数和总活化能。用同样的方法并假設热分解时正構基在C—C鍵分裂,異構基在C—H鍵分裂,就可以估計出产物的分佈。进一步还假定所有仲位C—H鍵及叔位C—H鍵分別比伯位C—H鍵弱1200卡及4000卡。这样得到的結果見表1[35]。

由萊司机理估計出的及实验結果得到的数据进行产品的比較

表 1

	产物, %								
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	異C ₄ H ₈	正C ₄ H ₈	C ₅ H ₁₀	分解的烴
估計	20	30	—	30	20	—	—	—	} 丙烷
实验	20	30	—	←50→	—	—	—	—	
估計	26	24	0	0	26	24	—	—	} 異丁烷
实验	25	23	2	←50→	—	—	—	—	
估計	6	30	13	6.5	20	22	8.5	0	} 異戊烷
实验	6	30	24	—	15	←20→	—	4	

这种基連鎖机理从定性上能很好的解釋烴分解中所观察到的事实,但試圖从定量上确定反应的方案是困难的。首先,許多單純反应的实验常数現在已相当准确的知道了,許多常数与萊司早先假定的数值不同,为了使得与观察的总活化能符合,方案必須修正,而傾向于改变預計的反应級数。許多情况下頻率因素也是知道的,所以就能够比較各單純反应的絕對速度,估計它們的相

对重要性，以便計算各种基的濃度或者还可計算中断反应。現再說一遍：要使它們与观察到的反应級数相一致是困难的。总结起来，基反应步驟的选择必須符合于：(1)观察到的反应級数，(2)实验的活化能，(3)單純反应的速度，(4)已知的产物。要找到一个与上述条件都符合的方案是很困难的。用抑制实验也可以得到动力学連鎖長度的实验数据，它常常比从基反应各种特征計算出的数值小得多。

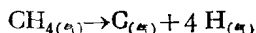
各种鍵能

了解烃分子中各种鍵的分裂能很重要，因为这个因素决定在高温下哪个鍵先分裂，而且不管是自由基机理或者分子机理，它也是决定反应总活化能的極重要因素。鍵能可以有不同的定义，其数值也不一样。“鍵离解能”的定义是在 0°K 把某一指定的鍵分裂并把生成的基分开所需的能，从反应动力学观点說这是一个重要的数量。“平均鍵能”常簡称为“鍵能”，它代表当分子中所有鍵同时分裂时，分裂一个鍵所需的平均能。显然，双原子分子的这二个数值相等，多原子的分子則有很大区别。

現以 CH_4 为例解釋以上名詞。甲烷中的 C—H 鍵离解能是下面过程在 0°K 时的反应热：



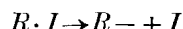
而平均鍵能是下面过程在 0°K 时反应热的四分之一：



前一个反应的反应热是 102 千卡，后一个則是 347.5 千卡，因此甲烷的 C—H 鍵离解能是 102 千卡，而平均鍵能則是 86.9 千卡。后一数值是从热化学数据算出的，决定于石墨的昇华潛热值，前者的数值是由实验测定的动力学数值。二者的关系是簡單的，虽然 CH_4 、 CH_3 、 CH_2 、 CH 諸鍵离解能各不相同，而有很大差别，但它們的总和等于平均鍵能的四倍。已有的一些鍵能表，例如保

林[33]做出的，是平均鍵能，它对烴分解的問題沒有直接用处，所以鍵离解能的单独确定在这里还需要考虑。

复杂分子鍵离解能的最早研究者是帕蘭依[7]及其合作者，他們用携帶气体在一个快速流动系統中研究了一系列碘化物的热解，实验采用低的碘化物压力。他們假设这样的条件下二級反应是次要的，測得的活化能相当于反应：



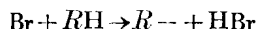
可以有力的証明，逆反应的活化能为零，因而測定的活化能等于反应热，也等于 $R-I$ 鍵离解能 ($\Delta H = E_{\text{正}} - E_{\text{逆}}$)。把实验的 $R-I$ 鍵离解能同标准热化学数据結合起来，就可得到 $R-H$ 鍵离解能。

这样得到的数值大都是值得怀疑的，因为没有測温度系数，而且 E 是武断地从下列关系式算出来的：

$$k = 10^{13} e^{-E/RT}$$

实际上單分子反应的頻率因素与 10^{13} 相差很大，利用这个公式会产生严重的錯誤。还有值得怀疑的是会不会發生基的繼起反应，因为虽用了快速流动系統，但基的生命期比接触時間还要短。所以这数据在数量上是不可靠的，但可表示烴同系物的特性趋势。

基司泰考夫斯基、范-阿茨戴陵[1, 20, 23]及其合作者，对于烴类光溴化作用进行詳細的动力学研究，測得了一些鍵离解能。可以証明实验的活化能相当于反应式：

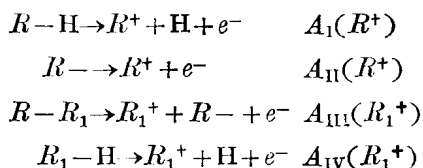


先来估計出逆反应的活化能，因为反应热等于正反应与逆反应活化能之差，証明視活化能等于正反应即可算出反应热。然后可用标准热化学数据算出 $R-H$ 鍵离解能。甲烷的机理似乎可以最恰当的确定，乙烷也相当好。在这些情况下算出的鍵离解能誤差在 3 千卡以內。

斯瓦尔尔[50]及其合作者用烴类的热分解（在快速流动系統

中及大量过剩甲苯的存在下)测定了许多键离解能。高速流动可以保证产物的分子不再起反应,减少动力学复杂性。大量过剩甲苯的存在能使生成的自由基先与它反应,抑制基連鎖反应,结果生成苯基,苯基由于共振现象极稳定而不活泼,所以只有二合物。反应的简化可由分离出的二苯基和比较它同其他化合物的数量来校核。这样视活化能就等于键离解能。这方法只限于测定键能比甲苯中C-H键更弱的化合物,否则由于甲苯的热分解就使反应复杂化,虽然产物分析的结果表明有副反应发生,但假定它对测得活化能的影响很小。方法的另一个缺点是:由于高速流动使真实的温度有些波动,反应物的压力也在一定范围内变化。如果这反应是单分子反应,就难于校核。但是,这方法是有利的,在最好的情况下键离解能可测到2—3千卡以内。有些情况下假定的机理不能很好的确立,结果值得怀疑。

电子碰撞数据给从动力学测定的键离解能以有价值的校核。憑借的方法[18, 46, 47]是在質譜仪中观察下列反应的出現势($A_{(R)}$):



改变仪器的条件可以分别观察到每个反应的离子流。电子撞击能逐渐在增加,测得的相应离子流也就增加。出現势是产生一定的离子所必須的最低势。从实验得到圖一的曲綫,可以猜想点A或点B就是必須的电位。电位的尺度由观察氫的离解曲綫确定,氫的离解位已从光譜仪中被精确的测得。这样可减少描繪中的誤差,因AB粗略的与A'B'相等,每一个外延法所得的结果也粗略相等。但差別对要求的准确度而言仍然太大。斯梯文生[47]进一步証明,开始破裂点(A, A')相当于仅由热能来分离产

物。这里出現势相当于反应热。設逆反应活化能 为零，則鍵离解能 $D_{(R-H)}$ 可由下面两个方法求得：

各 $Hf()$ () 項表示括弧内化合物的生成热。間接法可用几个不同的化合物 ($R_1 = CH_3, C_2H_5$, 等) 校核，所有情况下 $D_{(R-H)}$ 的数值应该一样。經過斯梯文生[47]利用各个独立测定的一致性，指出始破裂法是正确的，而且产物的分离不需要額外的动能，否則由于用不同量的动能分离不同的顆粒就可看到差。別同样地这里也認為逆反应活化能 为零。

$$\text{直接法 } D_{(R-H)} = A_I(R^+) - A_{II}(R^+)$$

$$\text{間接法 } D_{(R-H)} = A_{III}(R_1^+) - A_{IV}(R_1^+) + Hf(RH) + Hf(R_1H) - Hf(RR_1)$$

所有測定 $R-H$ 鍵离解能的方法与 $R-R$ 、 $R-H$ 生成热的数据联合起来，就得到相应的 $R-R$ 鍵离解能。鍵离解能測定的可靠性可以用根据不同方法获得的数值的比較来表示，見表 2。

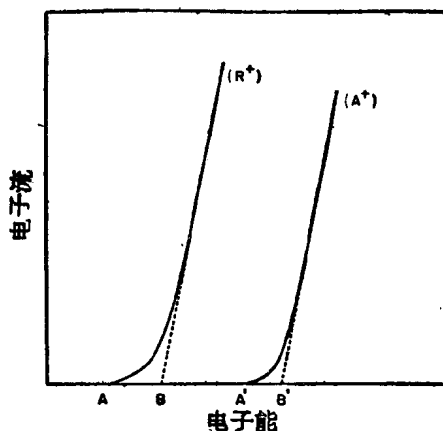


圖 1 質譜仪中測定的典型离解波 (圖解)

鍵 离 解 能

表 2

研 究 者

鍵	帕蘭依	斯梯文生	基司泰考夫斯基	斯瓦尔克
CH_3-H	102.5	101.4	102	—
C_2H_5-H	97.5	96.8	98	96
正- C_3H_7-H	95.0	99	—	~100
正- C_4H_9-H	94	101	—	—

異-C ₃ H ₇ -H	89	93.5	—	94
叔位-C ₄ H ₉ -H	86	—	—	89
CH ₃ -CH ₃	87	83.4	85.6	—
CH ₃ -C ₂ H ₅	85	81.1	83.8	—
C ₂ H ₅ -C ₂ H ₅	—	79.1	82.4	—

热分解的抑制

加入百分之几的氧化氮对烃的分解速度就产生显著的阻止作用，随 NO 压力的增加速度继续下降，但 NO 压力增加到一定程度后速度就不再降低。加入丙烯有同样效果，但需加入的量较大。在许多情况下其极限速度是相同的（图 2）。氧化氮逐渐被消耗，但在反应的最后常常有一点残余。

亨协乌德及其合作者对烃类的最大抑制反应作了很多的研究工作。在高压下其总活化能比正常反应稍大一些。抑制反应的活

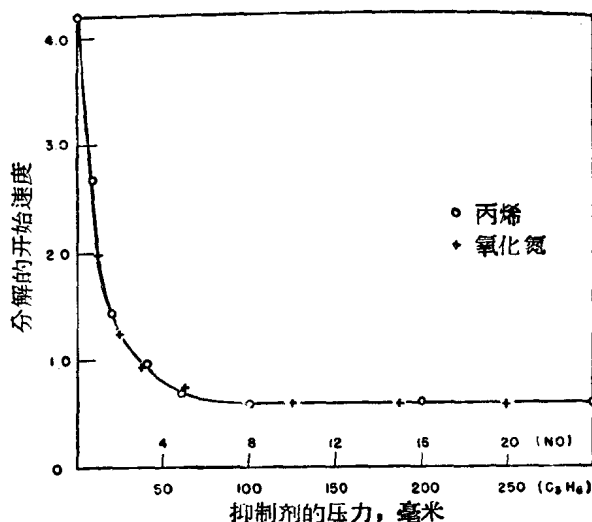


图 2 530°C、100 毫米下 NO 及 C₃H₆ 对正-C₅H₁₂分解的影响，根据斯塔布司及亨协乌德[48]数据划出