

基本有机化学工程

第二篇

裂 解

广东化工学院基本有机化工教研组编

一九七五年一月

目 录

第一章 烃类化合物裂解过程中的化学反应 (1)

第一节 烃类裂解过程中的一次、二次反应 (3)

第二节 裂解反应的机理 (13)

第二章 烃类的管式炉裂解 (28)

第一节 管式裂解炉的结构和工艺流程 (29)

第二节 管式裂解炉裂解的产物分布 (35)

第三节 影响裂解过程的主要因素 (47)

第四节 管式裂解炉型介绍 (63)

第五节 管式裂解炉的清焦 (73)

第三章 蓄热式裂解炉和砂子裂解炉及烃类的高

温裂解 (74)

第一节 蓄热式裂解炉 (74)

第二节 砂子裂解炉 (81)

第三节 烃类的高温裂解 (91)

第四章 裂解气的急冷与能量回收 (92)

第一节 裂解气的急冷 (92)

第二节 裂解装置的能量回收 (96)

第三节 急冷和冷却的工艺设计 (101)

第五章 裂解炉的工艺设计 (132)

第一节 管式裂解炉的燃料燃烧 (132)

第二节 管式裂解炉的工艺设计 (141)

第三节 蓄热式裂解炉的设计设计 (168)

第一章 烃类化合物裂解过程中的化学反应

烃类化合物裂解的目的，是把原料中所含有的分子大小不同的烃类在高温下进行反应，而生成分子较小的不饱和烃如乙烯、丙烯等。这个反应过程是怎样进行的？它有什么特点？这是我们研究裂解过程时必须首先注意的问题。

毛主席教导我们：“事物发展的根本原因，不在事物的外部而是在事物的内部，在于事物内部的矛盾性。任何事物内部都有这种矛盾性，因此引起了事物的运动和变化。”裂解过程所以能发生，也是由于烃类分子内部的矛盾性所致。

烃类的裂解反应过程是极其复杂的，一般地说，不可能精确地将裂解产物分布从理论上推算出来。即使用最简单的烷烃，例如乙烷进行裂解，裂解产物中也远不只是 H_2 和 C_2H_4 ，而是还有其他产物如 CH_4 ， C_3H_6 ， C_3H_8 ， C_4H_6 ， C_4H_8 和 C_5 以上组分。目前已知道烃类裂解过程包括有脱氢、断链、二烯生成、异构化、脱氢环化、脱烷基化、迭合、歧化，聚合、脱氢缩合、脱氢交联、碳化等一系列十分复杂的反应。因此，裂解产物中可鉴别出的化合物已达数十种乃至百多种，至若使用多组分的原料进行裂解，情况就更为复杂，各个参量反应的物质浓度和速度都有差异，因此，要全面地描述这样一个十分复杂的反应系统是十分困难的。而且有许多问题到现在还没有完全研究清楚。但是为了对这样一个反应系统有一个较概括的认识，我们把烃类在裂解反应过程中的主要化学变化用图1—1来说明：

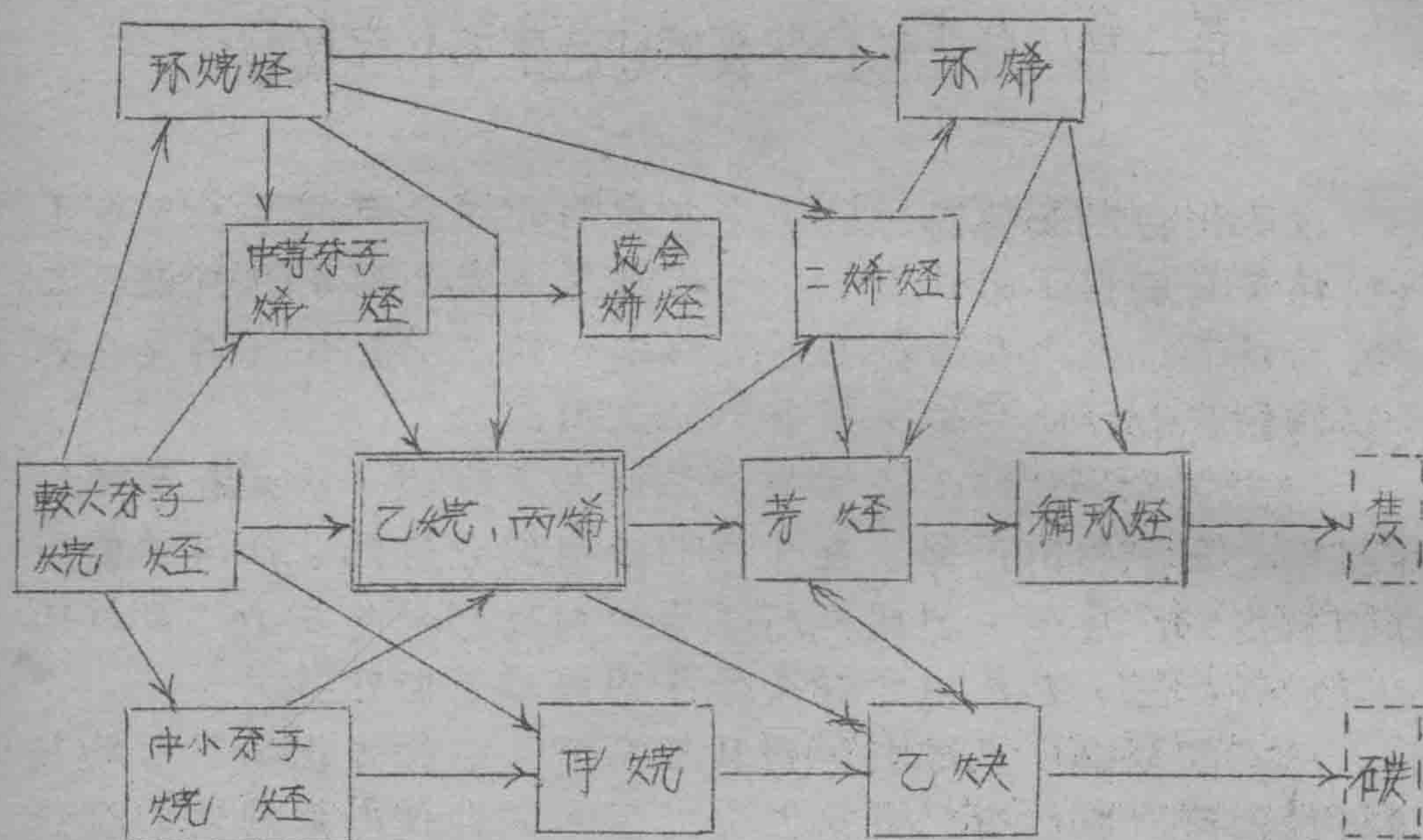


图 1-1 烃类裂解过程中一些主要化学变化示意图

从图 1-1 中所示的化学反应中，从其先后顺序看，我们可以将它们划分为一次反应和二次反应：

一次反应，即由原料烃（特别是烷烃）经一次分解反应生成乙烯和丙烯的反应，这是主反应，是我们目前裂解工艺中的目的生成物，在确定工艺条件时要千方百计促使反应进行，生成更多量的乙烯和丙烯。

二次反应，即一次反应的生成物进一步进行的反应，例如乙烯、丙烯等一次生成物进一步反应，最后甚至生成焦炭和碳，这类反应不仅多消耗了原料，降低了烯烃的产率，而且分解生成的焦炭和碳，又会堵塞设备，对裂解操作稳定带来很大的影响，所以这类反应是我们不希望的，在确定工艺条件时，要设法抑制这类反应，特别是结焦生碳的进行。

在结焦生碳之前，有一个反应的中间阶段，在这中间阶段生成了二烯和芳烃，它们可以作为付产物回收，它们在裂解过程中不占主流。

第一节 烃类裂解过程中的一次、二次反应

一、裂解过程中的一次反应

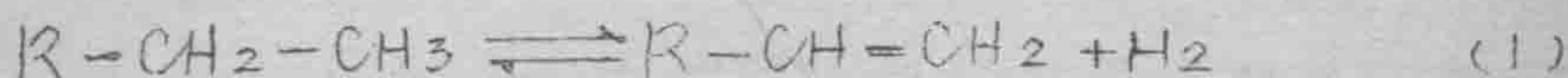
在各种石油原料中，主要含有烯烃，其次有环烷烃和芳香烃。用炼厂气作原料则还含有一些炔烃。裂解用原料虽然种类繁多，无非是所含各种烃类的比例有所差别而已，而裂解过程的反应都是这些烃类在起化学变化。下面分别讨论各种烃类的一次反应。

(一) 烷烃裂解的一次反应

烷烃裂解的一次反应主要有二类

1. 脱氢反应

这是C—H键断裂的反应，反应以后，产物分子的碳原子数保持不变，其通式如下：

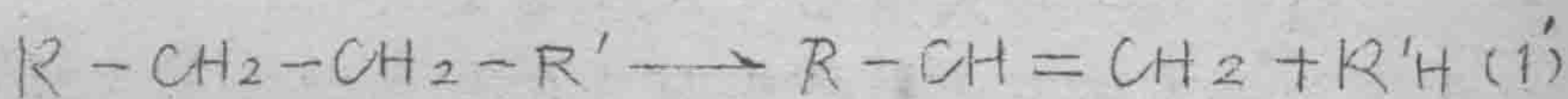


或写成



2. 断链反应

这是C—C键断裂的反应，反应以后，产物分子的碳原子数减少，其通式如下：



或写成



式中R, R'——烷基或H。

除了这两种反应外，还有一些占比例不大的其他反应。但脱氢反应和断链反应是基本的，所以我们主要来讨论这两种反应。

一般认为脱氢反应是可逆反应，断链反应是不可逆反应。但有些不可逆反应当进行到某一转化率时，继续进行反应的速度变得极小而接近于零，好象是可逆反应达到平衡状态似的。

对于这一类反应，有人认为也可按可逆反应来处理。烷烃的断链反应，即属于这一类反应，所以亦可按可逆反应来处理。

由于裂解反应是在高温低压下进行的，各种气态烃可看作是理想气体。由化学热力学知道，反应的平衡常数 K_p 与反应的标准自由能改变 ΔG° 有如下关系：

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (1-1)$$

式中， K_p ——以分压项表示的平衡常数，

ΔG° ——反应的标准自由能改变，简称标准自由能，即在标准状态（各组分压都等于1大气压）下进行反应时，产物的标准生成自由能与反应物的标准生成自由能之差，

$$\Delta G^\circ = \left[\sum_i \nu_i \Delta G_{f,i}^\circ \right]_{\text{产物}} - \left[\sum_i \nu_i \Delta G_{f,i}^\circ \right]_{\text{反应物}} \quad (1-2)$$

式中， ν_i ——化合物 i 在化学反应式中的化学计量系数，

$\Delta G_{f,i}^\circ$ ——化合物 i 的标准生成自由能。石油化工中常见的一些烃在不同温度下的标准生成自由能数据见表1-1。为了获得所指定温度下的数据，利用表1-1时可进行内插或适当外推。

这样，有了 $\Delta G_{f,i}^\circ$ 的数据，就可按(1-2)式计算指定温度下进行各种反应的标准自由能改变 ΔG° ，从而按(1-1)式计算平衡常数 K_p 。

由(1-1)式得知， ΔG° 值愈小，甚至更得愈甚（很大的负值），表示反应达到平衡时生成物愈占优势，或者说反应物的平衡转化率愈高，反应可能向正方面进行的程度（倾向）愈大。而 ΔG° 若是很小的正值，并不是说反应不能进行，它只表明平衡转化率比 ΔG° 是负的情况要小，反应不能向正方面进行的程度较小。但若 ΔG° 是一个很大的正值，则反应进行程度就极小了。因此可以用 ΔG° 的大小和正负来比较各种烷烃进行脱氢反应和断链反应的难易程度。

我们将乙烯、丙烯、正丁烷、正戊烷、正己烷于1000°K下进行脱氢反应和断链反应的标准自由能改变 ΔG° 计算值列于表1-2，表中还列入了按热化学方法计算的反应热效应数据。

氢和一些气态烃的标准生成自由能 ΔG_f° (千卡/克分子)

表1-1

化合物		298°K	300°K	400°K	500°K	600°K	700°K	800°K	900°K	1000°K
氢	H ₂	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
甲烷	CH ₄	-12.15	-12.11	-10.07	-7.85	-5.51	-3.06	-0.56	1.99	4.58
乙炔	C ₂ H ₂	50.00	49.97	48.57	47.19	45.83	44.50	43.18	41.88	40.61
乙烯	C ₂ H ₄	16.28	16.31	17.69	19.25	20.92	22.68	24.49	26.35	28.25
乙烷	C ₂ H ₆	-7.87	-7.79	-3.45	1.16	5.96	10.90	15.91	21.00	26.13
丙烯	C ₃ H ₆	14.99	15.05	18.62	22.45	26.46	30.60	34.82	39.10	43.43
丙烷	C ₃ H ₈	-5.61	-5.50	1.19	8.23	15.50	22.93	30.45	38.05	45.71
丁二烯	C ₄ H ₆	47.43	47.48	50.54	53.82	57.24	60.78	64.39	68.06	71.77
丁烯-1	C ₄ H ₈	17.04	17.14	23.10	29.39	35.91	42.58	49.34	56.19	63.08
顺丁烯-2	C ₄ H ₈	15.74	15.84	21.94	28.42	35.14	42.05	49.07	56.18	63.34
反丁烯-2	C ₄ H ₈	15.05	15.16	21.33	27.83	34.56	41.46	48.45	55.52	62.65
异丁烯	C ₄ H ₈	13.88	13.99	20.23	26.78	33.55	40.47	47.49	54.59	61.73
正丁烷	C ₄ H ₁₀	-4.10	-3.94	5.10	14.55	24.27	34.19	44.21	54.33	64.50
异丁烷	C ₄ H ₁₀	-4.99	-4.83	4.85	14.39	24.48	34.75	45.13	55.60	66.11
戊烯-1	C ₅ H ₁₀	18.91	19.06	27.37	36.07	45.04	54.20	63.47	72.88	82.24
正戊烷	C ₅ H ₁₂	-2.00	-1.80	9.61	21.52	33.75	46.19	58.76	71.44	84.17
苯	C ₆ H ₆	30.99	31.06	35.01	39.24	43.66	48.21	52.84	57.53	62.27
环己烯	C ₆ H ₁₀	25.54	25.70	35.02	44.78	54.80	65.00	75.28	85.63	96.01
环己烷	C ₆ H ₁₂	7.59	7.81	20.65	34.07	47.85	61.84	75.94	90.11	104.29
己烯-1	C ₆ H ₁₂	20.90	21.09	31.78	42.94	54.41	66.10	77.91	89.82	101.80
正己烷	C ₆ H ₁₄	-0.06	0.18	13.96	29.31	43.02	57.98	73.08	88.30	103.57
庚烯-1	C ₇ H ₁₄	22.90	23.14	36.20	49.81	63.78	78.00	92.35	106.82	121.35
正庚烷	C ₇ H ₁₆	1.91	2.21	18.55	35.13	52.32	69.80	87.43	105.19	123.01
辛烯-1	C ₈ H ₁₆	24.91	25.18	40.63	56.69	73.16	89.90	106.79	123.82	140.91
正辛烷	C ₈ H ₁₈	3.92	4.25	22.78	42.02	61.71	81.71	101.88	122.20	142.58
壬烯-1	C ₉ H ₁₈	26.93	27.24	45.07	63.58	82.54	101.81	121.25	140.82	160.47
正壬烷	C ₉ H ₂₀	5.93	6.30	27.21	48.90	71.09	93.62	116.34	139.21	162.15
癸烯-1	C ₁₀ H ₂₀	28.93	29.29	49.49	70.46	91.91	113.71	135.69	157.82	180.03
正癸烷	C ₁₀ H ₂₂	7.94	8.35	31.64	55.78	80.47	105.53	130.78	156.20	181.70
联苯	C ₁₂ H ₁₀	66.94	67.08	75.24	83.81	92.62	101.63	110.71	119.88	129.10

由表 1—2 中的数据，可以说明下列规律：

1. 不论脱氢反应、断链反应都是热效应很大的吸热反应，因而裂解过程一定要从外界供给大量的热，以使反应进行。

2. 断链反应与脱氢反应比较，后者的 ΔH_{1000} 值较大时表示着进行脱氢反应，裂解炉要供给更多的热量。而从 ΔG°_{1000} 的值看，前者 ($-\Delta G^{\circ}_{1000}$) 值较大，表示断链反应比脱氢反应要占优势。而且随着烷烃分子量的增大，断链反应的优势更甚。例如，从 C_3H_8 和 C_6H_{14} 对比来看： C_3H_8 可能进行两个反应，其中断链反应占 $1/2$ ，而 C_6H_{14} 可能进行五个反应，其中断链反应占 $4/5$ ，而且断链反应要比脱氢反应容易进行，所以所占的优势，比 $4/5$ 还要大得多。据生产实践， C_4 ， C_5 以上烷烃裂解时，基本上断链反应占绝对比重。

3. 断链反应，以 C—C 键断裂在分子两端比断裂在分子中央要占优势（例如，比较 (8) 式与 (9) 式），断链所得大小不同的分子，较小的是烷烃，主要是甲烷，较大的是烯烃（它又可进一步断链生成两个小分子烯烃，参见后面烯烃消失问题）；随着烷烃分子量的增大，C—C 键断裂在两端的优势逐渐减弱，断裂发生在分子中央的可能性增大（例如比较表 1—2 中的 (8) ~ (9) 式与 (13) ~ (16) 式）。

4. 由以上规律决定：烷烃裂解产物中含量较多的是甲烷（主要由断链反应而来），氢（主要由脱氢反应而来）。因为随着烷烃分子量的增大，断链反应渐占优势，所以实际生产中，以乙烷为原料时，裂解气中氢含量高于甲烷，而当用较大分子量的烷烃作原料时，裂解气中甲烷含量就高于氢的含量。

上面所讨论的是用化学热力学的方法来研究反应具有足够的时间进行而达到平衡状态时的结果， ΔG° 可反映出一个反应到达平衡时可能进行的程度。但在工程上是否能实现，还是要看这个反应的速度如何。即便 ($-\Delta G^{\circ}$) 值再大，平衡转化率再大，如果反应速度很慢，也不能获得很大的实际转化率。所以，热力学因素是第一位的，它决定反应可能进行的程度，但是要使这个可能性真正能实现，还要考虑动力学因素。关于综合考虑热力学，动力学分析，将在下面进行讨论。

正构烷烃于 1000°K 的裂解一次反应的 $\Delta G^{\circ}1000$ 和 $\Delta H1000$ 值

表 1—2

	反	应	反应的标准自由能改变 ΔG°_{1000} (什卡/克分子)	反应的热效应 ΔH_{1000} (什卡/克分子)
脱 氢 反 应	$C_nH_{2n+2} \rightleftharpoons C_nH_{2n} + H_2$	(1)		
	$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$	(2)	2.12	34.49
	$C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$	(3)	-2.28	30.93
	$C_4H_{10} \rightleftharpoons C_4H_8 + H_2$	(4)	-1.42	31.31
	$C_5H_{12} \rightleftharpoons C_5H_{10} + H_2$	(5)	-1.93	31.26
	$C_6H_{14} \rightleftharpoons C_6H_{12} + H_2$	(6)	-1.77	31.25
断 链 反 应	$C_m + n H_2 (m+n) + 2 \rightleftharpoons C_nH_{2n} + C_mH_{2m+2}$	(17)		
	$C_3H_8 \longrightarrow C_2H_4 + CH_4$	(7)	-12.88	18.70
	$C_4H_{10} \longrightarrow C_3H_6 + CH_4$	(8)	-16.49	15.89
	$C_4H_{10} \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	(9)	-10.12	21.18
	$C_5H_{12} \longrightarrow C_4H_8 + CH_4$	(10)	-16.51	15.86
	$C_5H_{12} \longrightarrow C_3H_6 + C_2H_6$	(11)	-14.61	17.96
	$C_5H_{12} \longrightarrow C_2H_4 + C_3H_8$	(12)	-10.21	21.52
	$C_6H_{14} \longrightarrow C_5H_{10} + CH_4$	(13)	-16.75	15.91
	$C_6H_{14} \longrightarrow C_6H_8 + C_2H_6$	(14)	-14.36	18.03
	$C_6H_{14} \longrightarrow C_3H_6 + C_3H_8$	(15)	-14.43	18.40
	$C_6H_{14} \longrightarrow C_2H_4 + C_4H_{10}$	(16)	-10.82	21.21

对于异构烷烃，它在裂解时每正构烷烃相比，它的乙稀丙烯产量要少，但随着反应物碳原子数增加，这一差别逐渐减小。

(二) 烯烃裂解的一次反应

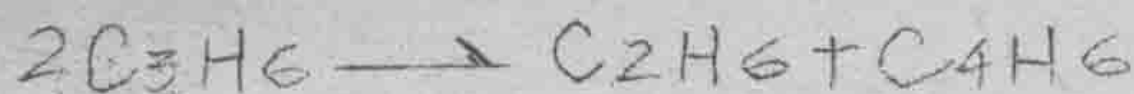
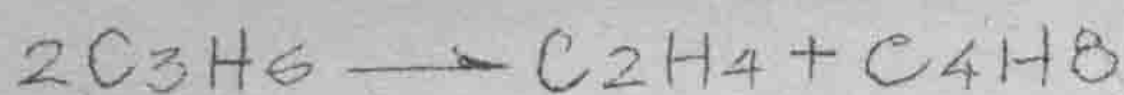
前面已提到，较大分子烷烃断链反应生成两个大小不同的分子，其中较大的分子是烯烃。所生成的烯烃可以进一步断链为两个烯烃分子：



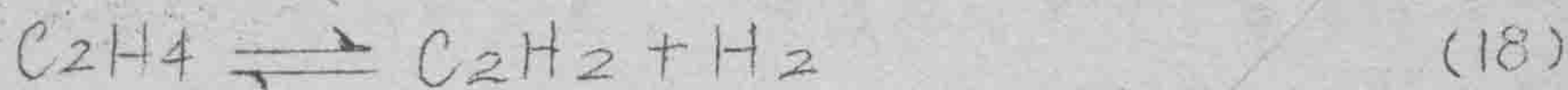
由于分子中有双键的存在，对于碳链的断裂位置有一定的影响，很可能主要断裂在每双键共轭的位置：



生成的小分子烯烃，也可进一步反应：



乙烯在1000°C以上的高温下也可进一步脱氢为乙炔：

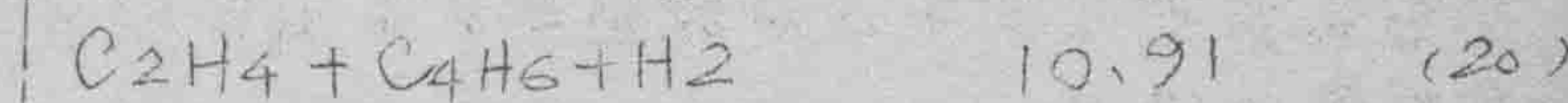


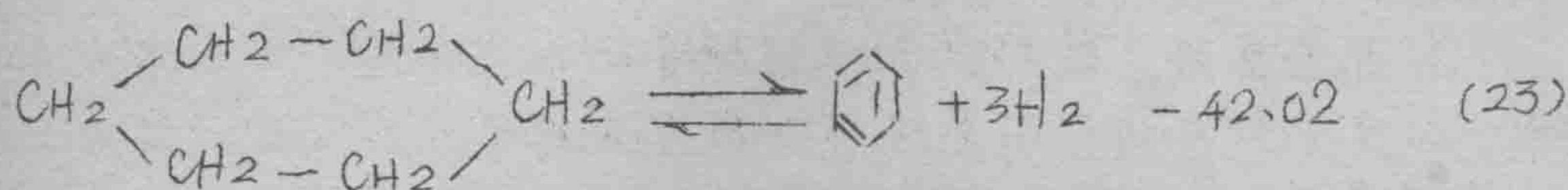
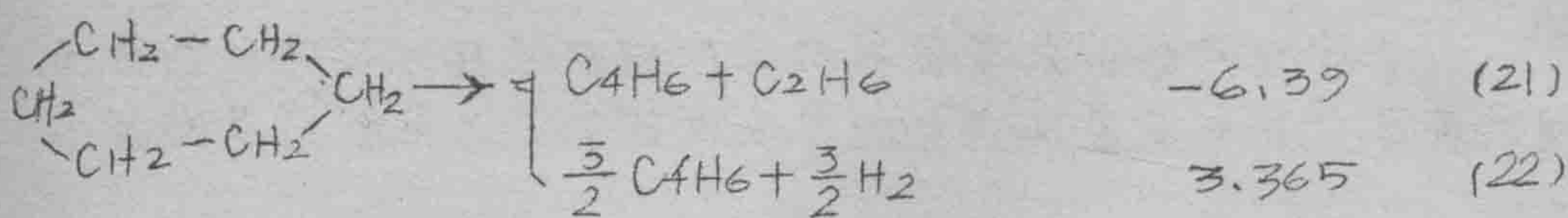
烯烃还有可能发生生成苯的反应和迭合为较大分子烯烃的反应，这些不在一次反应中讨论。

(三) 环烷烃裂解的一次反应

原料中如含有环烷烃（或由烷烃脱氢环化生成），在高温下可发生生成乙烯、丁烯、丁二烯、芳烃的反应，例如环己烷的裂解：

$$\Delta G_{1000}^{\circ} \text{ (卡/克分子)}$$

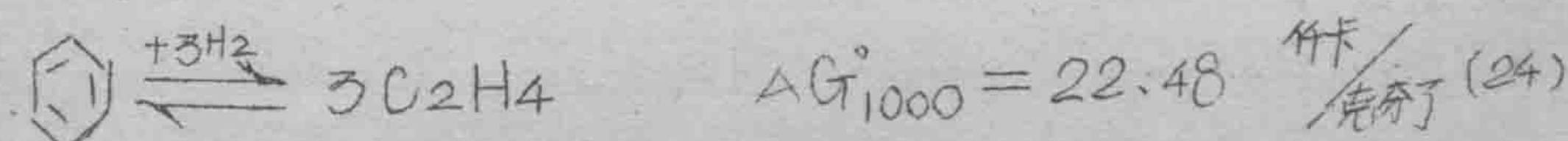




由上述反应的标准自由能改变 ΔG°_{1000} 的数值来看，在 1000°K 时，环己烷按反应 (19) 和 (21) 生成乙烯，丁烯和丁二烯较为可能，而按反应 (23) 生成苯的可能性更大。

(四) 芳烃裂解的一次反应

原料中为有芳烃（或由烯烃、炔烃再二烯烃生成，或由环烷烃脱氢按 (23) 式生成），在一般情况下，芳烃不易裂解生成乙烯，因为：



其 ΔG°_{1000} 是一个较大的正值，因此由苯生成乙烯的可能性小，而由乙烯生成苯的可能性大。苯主要是发生脱氢缩合为更大分子的多环芳烃。

总起来说，各种烃裂解为乙烯、丙烯的能力大体有如下规律：

烷烃——正构烷烃在各种烃中最利于乙烯、丙烯的生成。分子重量愈小时，烯烃的总产率愈高。异构烷烃的烯烃总产率低于同碳原子数的正构烷烃，但随着分子量的增大，这种差别就减少。

环烷烃——在通常裂解条件下，环烷烃生成芳烃和丁二烯的反应优先于生成单烯烃的反应。因此，相对来说，含烷烃较多的原料，丁二烯和芳烃的收率就较高。

芳烃——基本上不易裂解为烯烃，在不太高的温度条件下，芳烃不变化，而在较高的温度下，则有脱氢缩合为多环芳烃而有生焦的倾向。

上述分析，还没有涉及到混合原料裂解时，组分之间的相互影响问题。例如，丙稀的存在就影响乙烷脱氢为乙烯的反应，芳烃的存在能促进乙炔的生碳反应等。所以，裂解反应是很复杂的。

二、裂解过程中的二次反应

裂解过程中的二次反应更是复杂，由一次反应所生成的烯烃可以进一步分解成更低级烯烃，也可以进一步脱氢成二烯烃和炔烃，也可以进一步缩合成烯烃和芳烃直至最后生焦生碳。这样就造成了裂解产物十分复杂。

各种原料中所含的烷烃，环烷烃，芳烃以及反应生成的烯烃和炔烃，其标准生成自由能 ΔG_f° 在高温下都是很大的正值， 1000°K 时的 ΔG_f° 值列示如下，因而各种烃在高温条件下都是不稳定的，都有分解出氢而生碳（热力学上最稳定的石墨结构）的趋势：

标准生成自由能

分解为碳的反应

ΔG_f° 1000 (千卡/摩尔)

CH_4	4.58
C_2H_2	40.61
C_2H_4	28.25
C_2H_6	26.13
C_3H_6	43.43
C_3H_8	45.71
C_6H_6	62.27
环 C_6H_{12}	104.29

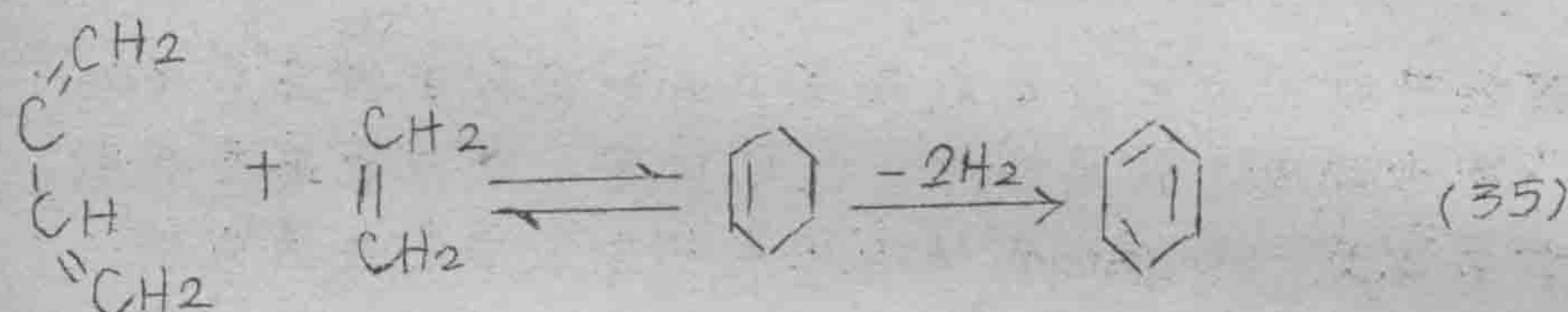
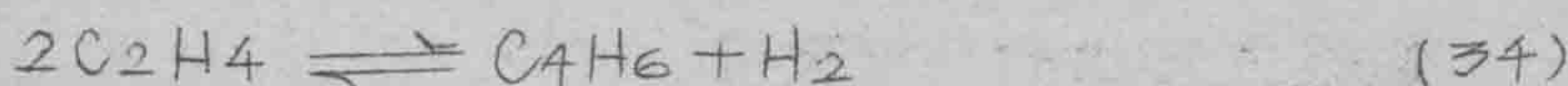
CH_4	$\longrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ (25)
C_2H_2	$\longrightarrow 2\text{C} + \text{H}_2$ (26)
C_2H_4	$\longrightarrow 2\text{C} + 2\text{H}_2$ (27)
C_2H_6	$\longrightarrow 2\text{C} + 3\text{H}_2$ (28)
C_3H_6	$\longrightarrow 3\text{C} + 3\text{H}_2$ (29)
C_3H_8	$\longrightarrow 3\text{C} + 4\text{H}_2$ (30)
C_6H_6	$\longrightarrow 6\text{C} + 3\text{H}_2$ (31)
环 C_6H_{12}	$\longrightarrow 6\text{C} + 6\text{H}_2$ (32)

这些生碳反应式仅说明了最终产物，没有表示出中间途径。实际上这些烃不是一步直接生成碳的，而是随着温度的不同经历着不同的途径。有些研究认为：在 $900 - 1100^\circ\text{C}$ 以上的高温下，经过乙炔的中间阶段而生碳；在 500°C 以上的温度下，经过芳烃的中间阶段而生焦，在 $1000 - 3000^\circ\text{C}$ 焦石墨化为

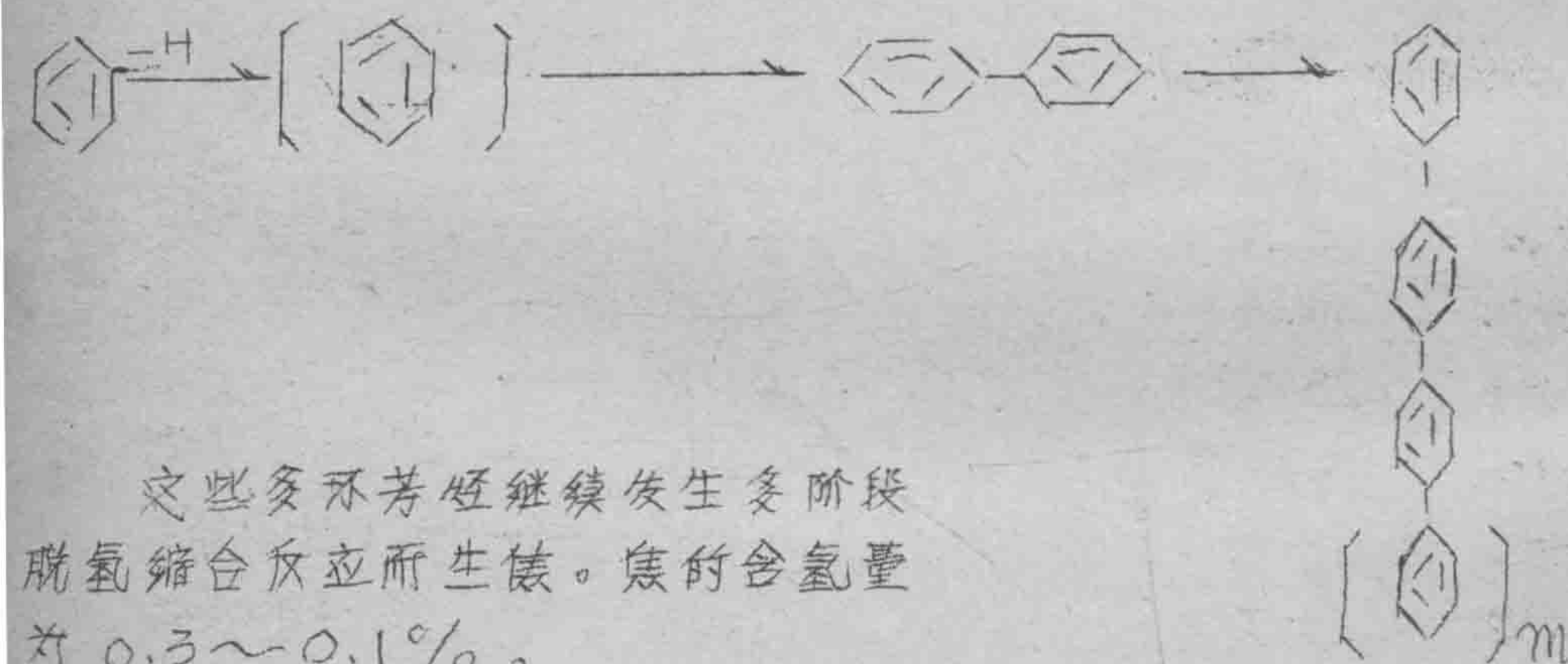
碳。

(一) 烃的生焦反应

烃的生焦反应要经过生成芳烃的中间阶段。例如乙烯可以转变为丁二烯，丁二烯再与乙烯发生二烯合反应而生成苯：



苯也可由环己烷脱氢生成，也可以是某些原料中（例如石油油及更重的馏分中）所含有的。因为苯的标准生成自由能、 $\Delta G_f^\circ_{1000} = 62.27$ ，是很大的正值，表示在 1000°K 时是很不稳定的。由于苯环不易裂开，因而实际上不是苯环裂开分解为碳，而是保持环状结构积放氢气，发生脱氢缩合反应而形成多环芳烃。

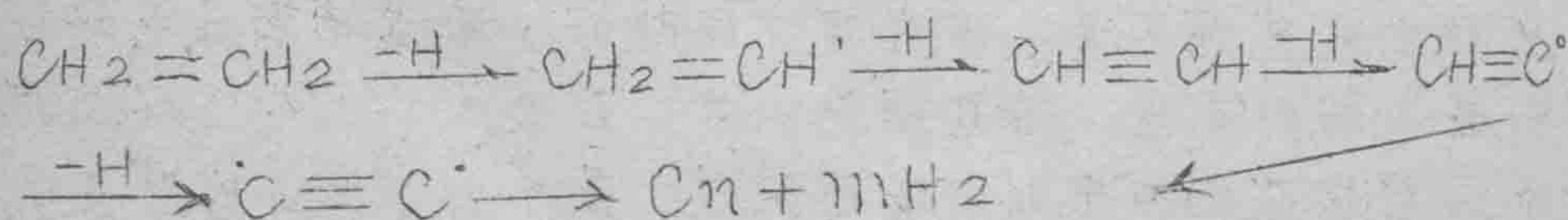


这些多环芳烃继续发生多阶段脱氢缩合反应而生焦。焦的含氢量为 $0.3 \sim 0.1\%$ 。

聚苯撑—1.4

(二) 烃的生碳反应

例如由一次反应生成的乙烯，据研究认为是经过乙炔阶段而生成碳的：



乙烯为什么不是直接一步分解成碳而要经过乙炔这个中间阶段呢？因为直接进一步分解就需要同时打断一个 $C=C$ 键和两个 $C-H$ 键（生成一个 $H-H$ 键），在能量上是不利的，而是先断一个 $C-H$ 键，再打断一个 $C-H$ 键，同时由 $C=C$ 键生成 $C\equiv C$ 键（同时生成一个 $H-H$ 键）在能量上是有利的。而生成的乙炔为什么不是直接一步分解为碳呢？也是基于同样的原因，因为打断乙炔分子中的 $C-H$ 键，比打断 $C\equiv C$ 键所需能量要小。所以，乙炔分子主要是释出氢，并不是断裂 $C\equiv C$ 键而生成单个碳原子，而是聚集成含几个（一般为几百个）碳原子按六角形排列的平面“分子”。这种碳含氢几乎等于零。

综上所述，生焦和生碳都是二次反应中有害的反应，但是两者都经历不同的途径和在不同的温度条件下发生。因为生碳反应是通过生成乙炔的中间阶段，而生成乙炔需要较高的温度，所以生碳反应需 $900\sim 1000^{\circ}C$ 以上的温度才能明显地发生，而生焦反应则是通过生成芳烃以至稠环芳烃的中间阶段，因为生成稠环芳烃不需要极高温度，仅在 $500\sim 600^{\circ}C$ 以上的温度就能开始。因此在实际生产上随着温度的提高和接触时间的延长，进行着多阶段脱氢缩合和脱氢交联反应，不断放出氢，残余物的含氢量逐渐降低而含碳量逐渐增大，开始由单环或环数不多的芳烃，转变为多环芳烃，稠环芳烃，继而由液体转变为固体沥青质（能在苯中溶胀），进而转变为炭青质（在苯中不溶胀），最后生成高分子焦炭。在 $1000^{\circ}C$ 以上含氢量可降到 0.3% ，在 $1300^{\circ}C$ 以上可降到 0.1% 以下，含氢量继续下降，渐趋接近于元素碳的化学组成。

因此我们可以看出，如果裂解制乙炔，其温度条件在 $1100^{\circ}C$ 以上，二次反应的主要倾向是生碳。在裂解制乙烯的温度条件下（ $750\sim 900^{\circ}C$ ），二次反应的主要倾向是生焦。不论何种情况，只要有适合于结焦、结碳的物理条件就能在设备表面上（管式炉炉管内表面）结成固体焦层。它给稳定操作带来的影响，主要是：

- 1、降低烯烃产率。因为所生成的烯烃的一部份发生二

次反应，甚至生焦结碳，导致烯烃的损失。

2、用管式炉裂解时，炉管表面温度升高，影响炉管寿命。这由于结焦层的导热系数比不锈钢小得多。因此在结焦的地方局部热阻增大，炉管径向温度梯度升高，甚至导致在炉管表面上出现过热点，而管内物料则达不到正常的裂解温度。

3、炉管的压力损失增大。结焦现象严重时甚至堵塞炉管，迫使生产停车。

4、易损坏炉管。钢管内表面如果比较粗糙（例如离心浇铸管）不打光时，就易渗碳，影响钢管强度。在管内发生结焦以后，由于钢管比固体焦层的线膨胀系数要大，倘在行炉以前不先清焦，在炉膛冷却过程中钢管收缩得^度要比焦快，于是钢管实际上是受了拉应力，由于渗碳的结果^度变^度并，就会发生炉管开裂事故。

总之，发生二次反应会带来有害的影响。

第二节 裂解反应的机理

（一）裂解机理

上面只讨论了各种烃类在高温下发生裂解反应的结果，而没有讨论裂解过程到底是怎样机理进行的。烃类的裂解反应是极其复杂的，其复杂的程度是随反应物质的分子量增大和转化率的升高而增大的，即使最简单的烃如乙烷的裂解，它的反应就够复杂了，到目前为止尚不能完全搞清楚它的产物分布情况，特别是在高转化率^时是这样。

烃类裂解的反应机构，一般公认是自由基反应。自由基反应一般分成三个阶段：（1）链的引发，生成自由基，（2）链的发展，进行链锁反应，（3）链的中断，自由基消失。链的引发一般是由共价键的均裂而形成，因此均裂后生成的自由基是中性的，它含有未配对电子的原子或基团，性质十分活泼、有很大的化合力，当它和其他质点相碰时，能夺取别的质点的电子，这样，旧的自由基消失、新的自由基生成，引起链锁反应。这种链锁反应及其中断，就构成了裂解反应的化合和分解的复

容内容。

我们以乙烷裂解制乙烯为例，来说明这个过程。是否可以认为从乙烷得到乙烯就是从乙烷分子中直接脱掉两个氢原子而^能生成了乙烯呢？我们先看乙烷分子中各种键的离解^能和平均键能，见表1—3和表1—4。

从表中所列的数据可以看出，乙烷分子断键要比脱氢容易，因为断裂C—C键所需能量比断裂C—H键为低，由此可以看出乙烷生成乙烯

各种碳氢共价键的键性质数据

表1—3

碳氢键	键的离解能($\frac{\text{千卡}}{\text{克分子}}$)	平均键能($\frac{\text{千卡}}{\text{克分子}}$)
CH ₃ —H	102.5, 101.4, 102, 101	98.2, 98.7, 91.1
CH ₃ CH ₂ —H	97.5, 96.8, 98, 96	
正C ₃ H ₇ —H	95.0, 99, ~100	
异C ₃ H ₇ —H	89.0, 93.5, 94	
正C ₄ H ₉ —H	86, 89,	
正C ₄ H ₉ —H	94, 101,	
CH ₂ =CH—H	96, <121	
CH≡C—H	112.2, 104	
苯中C ₆ H ₅ —H	102	
C—H(一般)		90.5

注：1. 上表中并列的数据，表示由不同研究者测定或计算的数值。

2. 键的离解能是把所指定的键断裂并把生成的基分开所需的能(0°K)，

3. 平均键能是代表分子中所有该种键同时断裂时，折称到一个键所需的平均键能。