

# 色谱模型理论 导引

林炳昌 编著



科学出版社  
[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

# 色谱模型理论导引

林炳昌 编著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

色谱模型理论是研究色谱分离过程的理论基础,也是用色谱方法研究吸附剂及催化剂物化性质的理论基础。本书主要讨论线性与非线性色谱模型,后者对应浓度较高的情形,与制备色谱及生产色谱密切相关。从理想到非理想,从单组分到多组分,从普通吸附色谱到反应色谱,本书对所有这些过程都从线性到非线性作了系统讨论,每一部分都力求给出谱带函数及流出曲线。本书讨论了吸附(分配)等温线及分子相互作用与表面几何对它的影响,它是色谱的热力学基础。本书内容由浅入深,并将一些详细的数学推导放在附录中,便于不同兴趣的读者阅读。本书对一些经典结果进行了讨论,力求理论与实践相结合,并将一些实验结果与理论结果作了比较。

本书可供分析化学、物理化学和精细分离等有关专业的研究人员及工程技术人员以及相关专业的教师、研究生及大学生阅读和参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

---

色谱模型理论导引/林炳昌 编著. —北京:科学出版社, 2004  
ISBN 7-03-012846-X

I. 色… II. 林… III. 色谱法-数学模型 IV. O657.7

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第010283号

---

责任编辑: 鄢德平 黄 海 / 责任校对: 鲁 素  
责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 耕者设计工作室

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2004年5月第 一 版 开本: A5 (890×1240)

2004年5月第一次印刷 印张: 7 1/8

印数: 1—2 500 字数: 214 000

定价: 30.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈环伟〉)

# 前 言

本书讨论色谱过程的数学描述以及色谱方程的求解。色谱方程的解，即模型理论的结果是色谱技术应用开发的理论基础之一。在色谱作为分离工具时，模型理论的结果可以作为操作参数优化的出发点；而当色谱被用来研究填料的物化性质时，模型理论的结果又是由注入与流出曲线确定物化参数的依据。

本书是从原书《非线性色谱数学模型理论基础》（科学出版社，1994）改写的，原书出版已近十年。十年来色谱技术尤其是生产规模色谱包括模拟移动床色谱已经有了很大的发展，色谱模型理论的作用已变得十分现实。十年来，作者使用原书为教材，在教学过程中对原书作了不少修改。近年来，作者在与 G. Guiochon 教授合写“Modeling for Preparative Chromatography”（Academic Press, 2003, 4）及与王际达教授合写《非线性色谱的数值分析》（中国矿业大学出版社，2002）过程中对其中的一些解析计算及数值计算又作了不少补充与修改，这些都是出版本书的基础。

本书第一章主要增添了建模部分，目的是对色谱模型的意义、模型的建立与模型的计算作一个系统完整的阐述。本书第二章是原书第二章的线性部分，补充了线性理想色谱与反应色谱，使得在第三章中要讨论的非线性理想色谱与非线性反应色谱从方法到结果都有所对应。第二章最大的增补是扩散（ $D$ ）的影响，这一部分是色谱模型的主干部分，本章对各种不同注入条件的计算和结果作了详细的分析与比较，传质阻力（ $k_f$ ）的影响与  $D$  及  $k_f$  的综合影响在这一章也作了系统的介绍。本书的第三章与原书比较，主要是增加了理想色谱的谱带与流出曲线，并在附录中给出了非线性反应色谱的计算，对其中的一些部分，如激波形成、特征线交点包络等作了必要的修正。本书第四章的基础是原书第二章中的非线性部分，其中有关  $D$  的影响补充了许多重要的推导，有关  $k_f$  的影响作了详细分析，而且将上述两者的影响作了系统的比较。本书的第

五章是从原书第四章改写的，原书以 Hodograph 变换为基础，本书改写为用更普遍、更方便的 Coherent 条件为基础，对简单波部分作了重新整理，对 Coherent 条件的依据作了必要的说明。本书的第六章是数值计算，比原书增加了正交配置与各种格式的误差分析与比较。本书的第七章是原书的第六章，删除了动力学部分，在文字上作了必要修订。

本书的出版得到了鞍山科技大学的资助，另外除 G. Guiochon 教授及王际达教授外，鞍山科技大学分离技术中心的老师和研究生对本书的出版给予很大支持，研究生周卫红、丛景香在书稿形成中做了许多具体工作，特此致谢。

作者  
2003年7月

## 主要符号表

$b$	吸附系数
$c$	组分在流动相的浓度
$c_0$	注入浓度
$c_0(t)$	注入浓度函数
$c_s, q$	组分在固定相的浓度
$D$	扩散系数
$E$	能量
$F$	相比
$f(c), f$	吸附(分配)函数
$f_l, f(E)$	吸附位置按能级 $E_l$ 或能量 $E$ 的分布函数
$G$	吸附系数
$G_0, G_1, G_2$	吸附(分配)函数展开式中零次项、一次项及二次项的系数
$h$	空间步长
$I$	散射强度
$k_f$	相间传质系数
$k$	玻尔兹曼系数
$k_r$	反应速率系数
$L$	柱长
$m$	质量
$N_m$	组分在流动相的分子数
$N_s$	组分在固定相的分子数
$Q_N, Q$	正则配分函数
$q^*$	组分在固定相的平衡浓度
$R$	截断误差

$s$	柱截面
$T$	热力学温度
$t$	时间
$t_m$	死时间
$t$	时间坐标
$t_p$	进样时间
$u$	流动相的线速度
$U$	内能
$V$	体积
$V_R$	保留体积
$x$	空间坐标
$\tilde{Z}$	巨配分函数
$\epsilon$	流动相的体积比
$\theta$	散射角
$\theta_l, \theta(C, E)$	在吸附能级 $E_l$ 或 $E$ 上的吸附覆盖率
$\xi$	双组分色谱 $C_1 - C_2$ 平面上的特征方向
$\lambda$	波长
$\mu$	固定相的体积比, 化学势 (第七章)
$\tau$	弛豫时间, 时间步长 (第六章)

# 目 录

## 前言

## 主要符号表

第一章 概论	1
第一节 色谱模型理论的意义	1
第二节 色谱模型的建立	3
第三节 色谱模型的求解	7
附录 偏微分方程基本知识	12
参考文献	16
第二章 线性色谱	19
第一节 理想过程	19
第二节 反应色谱	22
第三节 扩散的影响	24
第四节 相间传质阻力的影响	39
第五节 同时含扩散与相间传质阻力的情形	42
附录 A Duhamel 原理	46
附录 B 线性非理想色谱模型的一般解	47
附录 C 矩分析	53
参考文献	56
第三章 单组分理想非线性色谱	57
第一节 理想非线性色谱数学模型分析	57
第二节 谱带发展与流出曲线	61
第三节 实验分析	74
第四节 理想非线性色谱间断解的数学意义——弱解	80
第五节 非线性反应色谱	84
附录 方程 (3-5-12) 的推导	94
参考文献	96



<b>第四章 扩散及相间传质阻力对非线性色谱的影响</b> .....	98
第一节 扩散对非线性色谱的影响 .....	98
第二节 相间传质阻力对非线性色谱的影响 .....	104
第三节 同时含扩散与相间传质阻力的非线性色谱 .....	113
第四节 色谱的零次矩与边界条件 .....	118
附录 $\delta$ -注入条件下 Houghton 近似方程的解 .....	122
参考文献 .....	123
<b>第五章 双组分理想非线性色谱</b> .....	125
第一节 数学模型分析 .....	125
第二节 Langmuir 情形 .....	128
第三节 简单波的传播 .....	131
第四节 激波 .....	133
第五节 谱带的发展与保留值的计算 .....	136
第六节 关于 Coherent 条件的讨论 .....	141
参考文献 .....	143
<b>第六章 数值分析</b> .....	144
第一节 色谱方程的离散化与逆风格式 .....	145
第二节 稳定性、相容性与收敛性 .....	149
第三节 人工耗散与扩散补偿 .....	153
第四节 理想双组分色谱方程的逆风格式 .....	156
第五节 理想色谱方程的守恒型差分格式 .....	158
第六节 理想色谱方程的 TVD 格式 .....	165
第七节 含扩散的平衡色谱方程的数值解法 .....	168
第八节 Galerkin 方法 .....	173
第九节 正交配置法 .....	178
第十节 不同数值方法的误差比较 .....	182
附录 正交配置法的配置点和相应的变换矩阵 $[A]$ $[B]$ .....	187
参考文献 .....	189
<b>第七章 吸附与分配等温线</b> .....	191
第一节 吸附(分配)等温线与统计力学 .....	191
第二节 正则配分函数与吸附(分配)等温线 .....	193

---

第三节	吸附(分配)等温线与巨正则系综·····	198
第四节	组分分子间相互作用的影响·····	203
第五节	不均匀表面的吸附等温线·····	206
第六节	填料的“分形”特征及其测量方法·····	210
参考文献	·····	215

# 第一章 概 论

## 第一节 色谱模型理论的意义

色谱模型主要是指色谱的数学模型,这实际上就是指描述色谱过程及工作条件的数学方程。具体地说就是指描述色谱过程的偏微分方程与初始、边界条件。

色谱的模型理论主要包括模型的建立、模型的求解及对系统参数的理论分析。

色谱模型理论其主要目标是通过方程求解建立各种条件下色谱的输入、输出与系统的关系。而这一关系至少有两个重要的用处:一是可通过调节参数来优化分离效果;二是可通过输入条件和输出信号来辨识系统的参数,确定系统的某些物化性质。前者是色谱的正问题,实际上是通过已知的系统参数来求流出曲线;而后者是色谱的逆问题,是通过已知的注入条件与流出曲线来求系统的吸附参数、扩散系数、相间传质系数或者反应速率等等。色谱的正问题属于分析化学与化工领域,而色谱的逆问题则属于物理化学领域。但这两者是密切相关的,因为只有辨识了参数,才能优化与控制流出与分离效果。

一百年来色谱的应用大多在分析化学领域<sup>[1~3]</sup>,这只是上面提到的色谱正问题中的一部分,它不计产量,只为分析。从 20 世纪 60 年代以来,色谱的分离应用不断受到重视,它不仅需要将组分分开,还必须得到一定的产量,这属于色谱正问题中分离部分,它主要在化学、化工、生物工程与制药工程领域,其发展速度很快,尤其是 20 世纪 60 年代初以模拟移动床色谱为代表的各种连续的生产型色谱的出现使色谱的分离应用变得更加突出。色谱生产功能的加强,对色谱过程的优化与控制的要求也越显重要。而为了优化色谱的操作条件,色谱系统热力学参数的辨识也变得必不可少,这是色谱逆问题的一大内容。另外,把色谱作为工具研究催化剂的特性也已取得了巨大成就,反应色谱包括催化色谱已是色谱逆问

题的另一个重要内容<sup>[4]</sup>。

在色谱模型理论发展中有许多重要的工作。在线性模型理论中最具代表性的包括 Lapidus 与 Amundson<sup>[3]</sup>以及 Van Deemter<sup>[5]</sup>的工作。在非线形色谱模型早期的工作中, Wilson<sup>[6]</sup>, De Vault<sup>[7]</sup>, Weiss<sup>[8]</sup>, Thomas<sup>[9]</sup>, Goldstein 和 Murry<sup>[10]</sup>, Houghton<sup>[11]</sup> 都做出了重要的贡献。在非线形多组分色谱研究中, Glueckauf<sup>[12]</sup>, Helfferich<sup>[13]</sup> 与 Aris, Amundson<sup>[14]</sup>, Rhee<sup>[15]</sup>做了基础性的工作。1962年,丁景群与朱葆琳<sup>[16]</sup>用电模拟方法分析了色谱方程。后来, Guiochon<sup>[17~20]</sup>等人率先用计算机求解非线性色谱方程。20世纪80年代中, Knox<sup>[21]</sup>, Guiochon<sup>[22,23]</sup>, Cox 及 Snyder<sup>[24]</sup>等开始对非线性色谱和分离条件的优化作了系统的讨论。在20世纪末, Morbidelli 等人在 Rhee 的理想多组分非线性色谱方程求解的基础上,完成了模拟移动床色谱可分离区间的计算,给出了二组分情形的 Morbidelli 三角形,这是色谱模型理论发展的新成就<sup>[25]</sup>。

模型是一种抽象,也是一种简化。模型与实际的偏差总会影响优化与辨识的效果。如何使模型既有较高的精度又容易求解,这不但是一个实际问题,也是一个理论问题。一般来说,解决这一问题,既要通过实践,也要有理论分析。一个具体的模型往往只能反映某几个方面的因素,如理想模型是扩散与传质阻力均可忽略的极限情形,而非理想平衡色谱模型则着重反映扩散的影响等等。

模型理论连接着一系列的数学方法,因此研究模型理论必须涉及数学工具。色谱的模型理论主要涉及偏微分方程理论,在非线形色谱模型中还涉及非线形偏微分方程理论。非线形问题即使在数学中也不成熟,只有个别的典型例子才有解析解,因此对色谱模型的讨论,尤其是对非线形色谱模型的分析将遇到许多困难,求解也将有许多局限。因为求色谱模型解析解往往要做许多近似,因此数值分析为求解色谱问题提供了一个重要方法。但对非线形问题来说,即使是数值分析也有许多困难,例如在理想非线形色谱的数值分析中保证激波的位置、高度及谱带面积的准确性就需要克服很多困难,而且即使能够得到较为准确的解,数值分析也只能得到离散的结果而不能得到具体的函数关系。

模型理论虽然有以上所说的种种不足,但它仍然是认识色谱系统及色谱过程,尤其是认识生产型色谱系统与过程的一个重要工具。

## 第二节 色谱模型的建立

### 一、物理模型

色谱过程包括对流、扩散、相间传质及吸附过程,像任何物质传输过程一样,组分在运动过程中时时处处都遵守质量守恒定律,本书讨论的色谱过程已被简化为下述物理模型:

(1) 组分在柱内以恒定的线速度  $u$  运动;

(2) 运动中的组分分子不断从流动相传到固定相,相间传质有一定的阻力,阻力系数恒定;

(3) 传到固定相的组分分子将被吸附,然后脱附,再回到流动相,吸附平衡时组分在固定相的浓度与它在流动相的浓度的关系由吸附等温线决定;

(4) 吸附与脱附系数在柱内各处保持恒定,吸附与脱附速率与组分在固定相及流动相的浓度有关,还与固定相吸附容量及其在流动相中的溶解度有关;

(5) 组分在流动相中传播时有分子扩散及涡流扩散,两者可综合为轴向扩散,轴向扩散系数  $D$  在柱内各处保持恒定;

(6) 组分在固定相表面的扩散忽略不计;

(7) 组分的径向传播忽略不计;

(8) 填料及孔隙的分布大致均匀,流动相与固定相的体积占有率分别为  $\epsilon$  与  $\mu$ , 相比  $F = \frac{\mu}{\epsilon}$ ,  $\epsilon$  与  $\mu$  沿  $x$  轴保持常数。

以上 8 条,都是近似的考虑。

### 二、数学模型

在上述物理模型的基础上,可以建立数学模型<sup>[1~3]</sup>。

#### 1. 轴向方程

设沿柱方向坐标为  $x$ , 时间坐标为  $t$ , 组分在流动相中浓度为  $c(x, t)$ , 组分在固定相中的浓度为  $q(x, t)$ , 流动相体积比为  $\epsilon$ , 固定相体积比为  $\mu = 1 - \epsilon$ 。

按上述物理模型,色谱柱可示意为图 1-1,其中斜线部分为固定相。

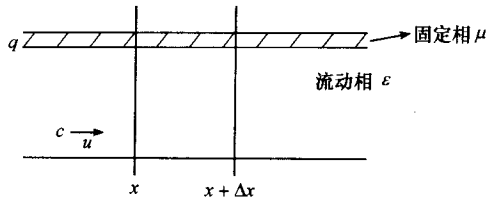


图 1-1 色谱过程示意图

按照上述物理模型分析某一个元段( $x, x + \Delta x$ ),当  $D=0$  时,在  $x$  处进入该元段的物质通量为  $uc(x, t) \cdot s\varepsilon$ ,在  $\Delta t$  时间内进入的物质的量为  $uc(x, t) \Delta t s\varepsilon$ ,而在  $x + \Delta x$  处,从元段流出的量为  $uc(x + \Delta x, t) \Delta t s\varepsilon$ ,在同一时间中该元段内的物质数量发生改变,其变化是  $[q(x, t + \Delta t) - q(x, t)] \Delta x \cdot s\mu + [c(x, t + \Delta t) - c(x, t)] \Delta x \cdot s\varepsilon$ ,由质量守恒定律显然有

$$[q(x, t + \Delta t) - q(x, t)] \Delta x \cdot s\mu + [c(x, t + \Delta t) - c(x, t)] \Delta x \cdot s\varepsilon = u[c(x, t) - c(x + \Delta x, t)] \Delta t \cdot s\varepsilon \quad (1-2-1)$$

两边除以  $s\varepsilon \cdot \Delta t \cdot \Delta x$ ,并让  $\Delta x, \Delta t$  趋近于零,有

$$\frac{\partial c}{\partial t} + F \frac{\partial q}{\partial t} = -u \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1-2-2)$$

或

$$\frac{\partial c}{\partial t} + F \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (1-2-3)$$

上式是对色谱柱内过程简化的质量守恒定律的表达式。如果  $D \neq 0$ ,在上述讨论中用  $\left(uc - D \frac{\partial c}{\partial x}\right)_x \cdot \Delta t \cdot s\varepsilon$  及  $\left(uc - D \frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x+\Delta x} \cdot \Delta t \cdot s\varepsilon$  代替  $uc(x, t) \Delta t \cdot s\varepsilon$  及  $uc(x + \Delta x, t) \Delta t \cdot s\varepsilon$ ,通过同样的讨论有

$$\frac{\partial c}{\partial t} + F \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1-2-4)$$

## 2. 相间传质方程

现在讨论  $\frac{\partial q}{\partial t}$  的表达式,即相间传质过程。从物理模型中第(2)条与

第(3)条可知,关于 $\frac{\partial q}{\partial t}$ 的表达式可有两种形式,一种是动力学方程,另一种是驱动力方程,两者在线性条件下趋于一致,但有不同的平衡极限与不同的出发点。

### (1) 动力学方程

$\frac{\partial q}{\partial t}$ 动力学方程主要考虑的是组分分子已经到达固定相表面的情形,

这时决定 $\frac{\partial q}{\partial t}$ 的是吸附与脱附。一个简单的模式是

吸附速率为  $k_a(A - q)c$

脱附速率为  $k_d(B - c)q$

这里  $A$  是固定相的吸附容量,  $B$  是流动相的饱和度,  $k_a, k_d$  分别为吸附与脱附过程的速率系数。这个表达式说明, 吸附速率与  $c$  成正比, 也与固定相的空位成正比, 而脱附速率与  $q$  成正比, 也与流动相的剩余容量成正比。由上述模式有

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_a(A - q)c - k_d(B - c)q \quad (1-2-5)$$

这即是相间传质的动力学方程。它的出发点是吸附与脱附。当 $\frac{\partial q}{\partial t} = 0$ 时, 两相平衡。这时, 动力学方程给出的平衡极限是

$$q^* = \frac{k_a A c}{k_d B + (k_a - k_d) c} \quad (1-2-6)$$

这里  $q^*$  指平衡时组分在固定相的浓度。

令  $\frac{k_a A}{k_d B} = G, \frac{k_a - k_d}{k_d B} = b$ , 即有

$$q^* = \frac{Gc}{1 + bc} \quad (1-2-7)$$

此即 Langmuir 吸附等温线。

### (2) 驱动力方程

关于 $\frac{\partial q}{\partial t}$ 表达式的另一形式是驱动力模式, 即

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -k_f(q - q^*) \quad (1-2-8)$$

这里  $q$  是实际值,  $q^*$  是平衡值,  $k_f$  是相间传质速率。而  $q - q^*$  即是驱动力。直观地看, 当  $q$  的实际值小于平衡值  $q^*$  时, 固定相中组分浓度  $q$  将增大, 反之则下降, 这种模式中  $q^*$  是任意的, 可以是 Langmuir 函数也可以不是, 因此其平衡极限就不一定与动力学方程的结果相同。

### (3) 相间传质动力学方程与驱动力方程的比较

在线性条件下, 动力学模式可以推导出驱动力模式。改写动力学方程有

$$\frac{\partial q}{\partial t} = - [k_d B + (k_a - k_d)c] \left[ q - \frac{k_a A c}{k_d B + (k_a - k_d)c} \right] \quad (1-2-9)$$

当  $(k_a - k_d)c \ll k_d B$  即  $bc \ll 1$  时, 有

$$\frac{\partial q}{\partial t} = - k_d B \left[ q - \frac{k_a A c}{k_d B} \right] \quad (1-2-10)$$

取  $k_d B = k_f$ , 则有

$$\frac{\partial q}{\partial t} = - k_f (q - Gc) \quad (1-2-11)$$

同样,  $\frac{\partial q}{\partial t}$  也可表示为

$$\frac{\partial q}{\partial t} = [k_a A + (k_d - k_a)q] \left[ c - \frac{k_d B q}{k_a A + (k_d - k_a)q} \right] \quad (1-2-12)$$

而当  $(k_d - k_a)q \ll k_a A$  时, 则有

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k'_f [c - c^*] \quad (1-2-13)$$

这里  $k'_f = k_a A$ , 而  $c^* = \frac{k_d B}{k_a A} q = \frac{1}{G} q$ , 是平衡时组分在流动相的浓度。

传质过程的动力学方程与驱动力方程是两种不同的模式, 它们的出发点不同, 平衡极限也不一定相同, 在线性条件下后者可由前者导出。但无论如何两者是不同的近似。一般来说, 采用驱动力方程比较方便, 并且对不同的吸附等温线都能适用。

### 3. 初始与边界条件

色谱数学模型除反映柱内过程与相间传质过程的微分方程外, 尚需



要初始与边界条件。因为微分方程只是一般地反映过程的基本规律,从数学来说只能给出泛定解。要具体给出流出曲线的函数形式,即要得到具体定解,必须配上完备的定解条件。对偏微分方程来说必须配上初始及边界条件。从色谱问题来说,必须说明具体的初始状态及给出具体的注入条件。

反映一个色谱柱的具体的初始( $t=0$ )状态的表达式是

$$c(x,0) = \varphi(x)$$

而反映色谱的柱端边界( $x=0$ )的注入情况的表达式是

$$c(0,t) = \psi(t)$$

普通色谱问题中,初始是空柱,即

$$c(x,0) = \varphi(x) = 0$$

但是在模拟移动床色谱这样的连续色谱中, $\varphi(x)$ 并不为零。

一般的分析型色谱其注入量很小,注入时间极短,因此,通常将这种注入称为脉冲注入,因而其边界条件 $\psi(t)$ 也可写成 $\delta$ 函数,即 $c(0,t) = A\delta(t)$ , $\delta(t)$ 满足 $\int_0^{\infty} \delta(t) dt = 1$ ,可见 $A = \int_0^{\infty} c(x,0) dt$ 。

一个常用的边界条件是宽脉冲近似,即

$$c(0,t) = \psi(t) = \begin{cases} c_0, & 0 < t \leq t_p \\ 0, & t > t_p \end{cases}$$

$t_p$ 为脉冲宽度,即注入时间。

如果是迎头法,则 $t_p = t$ ,这时 $c(0,t) = \psi(t) = c_0$ 。

### 第三节 色谱模型的求解

通常遇到的色谱模型包括如下几种。

#### 一、理想色谱( $D=0, k_f = \infty$ )

$$\frac{\partial c}{\partial t} + F \frac{\partial f}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad q = q^* = f(c)$$

或

$$(1 + Ff') \frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = 0$$