



非线性色谱 数学模型理论基础

林炳昌 著

科学出版社

G457-7
14

1705573

非线性色谱数学模型 理论基础

林炳昌 著

J41149115

国家自然科学基金资助项目



科学出版社

1994



B1318387

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

非线性色谱数学模型理论是色谱理论研究、技术开发及色谱智能化的基础。本书讨论了非线性色谱的各种数学模型、扩散与相间传质阻力在非线性色谱中的影响、非线性色谱谱带特征与保留值的计算、双组分色谱中各组分的耦合及谱带运行特征,并介绍了色谱模型的各种数值计算方法,分析了非线性色谱数值计算的特点及计算中的误差与消除方法。本书还分析了作为非线性色谱中非线性起因的吸附(分配)等温线及分子相互作用与表面几何对它的影响。

本书适合于有关色谱、化工与计算机应用研究工作人员、工程技术人员、教师及研究生、大学生阅读和参考。

非线性色谱数学模型理论基础

林 炳 昌 著

责任编辑 张建荣 李雪芹

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1994年6月第一版 开本:787×1092 1/32

1994年6月第一次印刷 印张:8

印数:1—1300 字数:177000

ISBN 7-03-004108-9/O·717

定价: 9.60 元

前 言

非线性色谱的数学模型理论是非线性色谱研究的基础，而后者又是制备色谱发展的基础。随着生命科学的发展，制备色谱作为获取高精度生化样品的重要工具，已日益受到重视。

非线性色谱的理论研究较线性色谱有明显的困难，原因之一是非线性问题即使在数学中也并不成熟。因此，虽然从40年代起陆续有非线性色谱理论的研究，但迄今为止，其广度与深度都远不能适应实际发展的需要。

由于“非线性”本身是一种数学特征，因此，对非线性效应的研究很难离开数学，本书正是出于这种考虑，集中讨论色谱的各种数学模型，从数学分析出发，研究非线性对结果的影响。

本书主要内容是总结有关非线性色谱理论研究的成果，其中包括作者及合作者们的工作。作者在工作中的不少想法来自与林炳承教授的讨论。不少数值计算工作得到了王际达副教授的帮助。作者曾与 G. Guiochon 教授及马子都博士、S. Golshan 博士等合作，许多工作是与他们一起完成的。在本书成稿过程中李培廉教授、杨敦悌副教授、王际达副教授及王开明同志都曾给予许多有益的帮助。本书原来是讨论班的讲义，参加讨论班的同志对讲义的形成提出过许多宝贵意见，特此致谢。

作者

1992年10月

主 要 符 号 表

b 吸附系数

C, C_m 组分在流动相的浓度

$C_{m,s}$ 组分在流动相的饱和浓度

C_0 注入浓度

$C_0(t)$ 注入浓度函数

C_p 进样量

C_p 组分在填料颗粒孔隙内的浓度

C_s, q 组分在固定相的浓度

D 扩散系数

D_p 组分在填料颗粒孔内的扩散系数

E 能量

F 相比, 自由能(第六章)

$f(C)$ 吸附(分配)函数

$f_i, f(E)$ 吸附位置按能级 E_i 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 步长

I 散射强度

K 相间传质系数

k 玻尔兹曼常数

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 组分在固定相的浓度
 q^* 组分在固定相的平衡浓度
 R 截断误差
 S 柱截面
 T 温度
 t 时间
 t_m 死时间
 t_p 进样时间
 u 流动相的线速度
 u_v 流动相的体积流速
 U 内能
 V 体积
 V_R 保留体积
 x 空间坐标
 $\bar{Z}$ 巨配分函数
 ε 流动相的体积比
 $\varepsilon_w(x)$ 随机填充时在柱内 x 处流动相的体积比
 θ 散射角
 $\theta_i, \theta(C, E)$ 在吸附能级 E_i 或 E 上的吸附覆盖率
 ξ 双组分浓度 C_1 - C_2 平面上的特征方向
 λ 关联长度, 波长(第六章)

μ 固定相的体积比,化学势(第六章)

$\mu_{\omega}(x)$ 随机填充时在 x 点的固定相体积比

τ 弛豫时间,时间步长

目 录

主要符号表.....	v
第一章 绪论.....	1
1.1 概述.....	1
1.2 色谱的数学模型.....	6
第二章 纵向扩散及相间传质阻力对单组分色谱谱带的影响.....	24
2.1 纵向扩散对线性色谱的影响.....	25
2.2 纵向扩散对非线性色谱的影响.....	34
2.3 相间传质阻力对线性、非线性色谱的影响.....	42
2.4 同时含纵向扩散与相间传质阻力的线性色谱.....	47
2.5 同时含纵向扩散与相间传质阻力的非线性色谱(微扰解).....	51
2.6 填充不规则性对色谱的影响.....	57
2.7 色谱的零次矩与边界条件.....	68
第三章 单组分理想非线性色谱.....	74
3.1 理想非线性色谱数学模型分析.....	74
3.2 实验分析.....	94
3.3 理想非线性色谱间断解的数学意义——弱解.....	101
3.4 Lax 解.....	107
3.5 非线性反应色谱.....	114
第四章 双组分非线性色谱.....	126
4.1 双组分非线性色谱.....	126
4.2 Langmuir 情形.....	135

4.3	简单波	139
4.4	激波	147
4.5	谱带的发展与保留值的计算	150
第五章	数值分析	157
5.1	色谱方程的离散化与逆风格式	159
5.2	稳定性、相容性和收敛性	164
5.3	人工耗散与扩散补偿	169
5.4	理想双组分色谱方程的逆风格式	172
5.5	理想色谱方程的守恒型差分格式	174
5.6	理想色谱方程的 TVD 格式	183
5.7	含扩散的平衡色谱方程的数值解法	187
5.8	Galerkin 方法	193
第六章	吸附与分配等温线	201
6.1	吸附(分配)等温线与统计力学	201
6.2	正则配分函数与吸附(分配)等温线	203
6.3	吸附(分配)等温线与巨正则系综	211
6.4	组分分子间相互作用的影响	216
6.5	吸附等温线与动力学方程	220
6.6	不均匀表面的吸附等温线	226
6.7	填料的“分形”特征及其测量方法	231
	参考文献	239

第一章 绪 论

1.1 概述

一般的色谱过程包括对流、扩散与吸附（分配）。其中吸附（分配）过程取决于组分在流动相与固定相之间的吸附（分配）等温线。最简单的平衡色谱过程的数学表达式为^[1]

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

$$q = f(C)$$

这里 C , q 分别为组分在流动相与固定相中的浓度, F 为相比, u 为流速, D 为扩散系数, x 为柱的纵向坐标, $f(C)$ 为吸附（分配）等温线。一般来说, 吸附（分配）等温线都是非线性的。当浓度较低时, $f(C)$ 通常可表示为: $f(C) = G_1 C + G_2 C^2$ 。因此, 就其实质来说, 一般的色谱都是非线性色谱, 但在常见的分析型色谱中, 进样浓度都很低, $f(C)$ 中的高阶项可略去, 从而可用线性近似来代替, 于是分析型色谱也称为线性色谱。但对于有限浓度色谱来说, 比如, 对用来作为分离与制备的色谱, 进样浓度都很高, 这时吸附（分配）等温线就不能取线性近似, 因此, 有限浓度色谱也称为非线性色谱。

长期以来, 分析型色谱一直占据色谱的主流^[1-3], 因此人们对色谱的非线性效应就缺乏注意。近年来, 由于生物技术的发展, 传统的分离手段已不能满足实验室以至工业部门对大量生化样品纯化的需求, 人们开始重新考虑启用制备色谱。生命科学的发展促进了制备色谱的发展, 从而也推动了

非线性色谱理论的发展^[4,5]。

过程的数学模型化既是理论研究的基础,也是过程开发、优化以及与近代计算技术结合的前提。非线性色谱的数学模型理论是制备色谱及有限浓度色谱理论的基础,也是色谱过程预测、优化与智能化的基础。

从线性到非线性,就其起因来看,往往只是一些数量的变化,比如色谱中的进样浓度的大小变化。但就其结果来看,两者之间都往往会表现出质的区别。在实际过程中,非线性因素总是与耗散因素互相制衡。比如,在非线性的可压缩流体动力学中,耗散表现为粘性,当粘性很小,非线性居主导时,可压缩流体力学过程产生“激波”或“激波层”,如超音速飞机的“声障”,或爆炸引起的“冲击波”^[6-8]。在色谱过程中,耗散表现为扩散及相间传质阻力。当耗散很小,非线性居主导时,色谱过程也将导致“激波型”的谱带出现^[8,10]。当然,流体力学过程中既有质量传递,又有动量与能量传递,而在色谱过程中主要只考虑质量传递。因此,非线性色谱过程中的“激波”与流体力学中的激波,在物理意义上有所区别,只是在数学概念上,它们都对应拟线性双曲型方程的间断解,当耗散不为零时,其极限趋向于间断解。非线性过程还有一些共同特征,如简单波解,这在多组分非线性色谱中具有重要意义。从物理上来说,虽然色谱过程只有质量传递,但它也是一种“扰动”或“信号”的传播过程,因此也是一种波动,即浓度波。在耗散趋近于零的极限,它对应双曲波(即其对应的偏微分方程为双曲型方程)^[8-12]。这时 $D = 0$, 方程(1-1)可表示为

$$\frac{1 + Fq'}{u} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (1-2)$$

写成算子形式为

• 2 •

$$\left[\frac{1 + Fq'}{u} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \right] C = 0$$

显然上述方程的算子恰好是二阶波动方程

$$\left[\left(\frac{1 + Fq'}{u} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] C = 0 \quad (1-3)$$

中算子的一个因子,也就是说,可以将色谱方程(1-2)看成波动方程(1-3)的一个分枝.这种波所对应的方程只对应质量的传递(反映质量守恒),这种波也称为运动学波^[8].因此,色谱过程是一种波动过程,色谱是一种浓度波,非线性色谱对应非线性浓度波.前面所说的,在一定条件下产生“激波”,这正是非线性传播过程的重要特征.非线性色谱的上述特性,必然会影响保留值的计算以及流出曲线的整体形状.所有这一切,都完全不同于线性色谱,当然也不可能从线性色谱理论导出.

色谱的数学模型是色谱过程及色谱输入条件的数学表达式.这就是描写色谱的偏微分方程及反映输入与操作状况的初始与边界条件.因此,色谱的数学模型是一个偏微分方程的定解问题.对于线性色谱,偏微分方程是线性的,这类色谱的定解问题早在 50 年代初已由 Lapidus 等人系统地解决了^[3].他们采用的主要是 Laplace 变换及矩分析,这是解决线性偏微分方程定解问题的重要工具. Laplace 变换是积分变换,它是线性变换.对于非线性方程,这种方法基本上是不适用的.非线性问题至今没有普遍的解法,对于某些特殊的问题,可以找到一些非线性变换,使之线性化,对于双曲型的方程,可以用特征线方法,对于更一般的情形,经常采用的是数值方法.为了准确计算“激波”,在数值计算中已出现了许多改进的算法.因此,计算机的应用对非线性问题来说更显重要.

非线性色谱理论的早期工作主要是 Wilson^[13], De Vault^[14] 及 Weiss^[15] 等人做的,他们最早指出,非线性色谱根本特点是谱带的移动速度与浓度有关,因此,在运行过程中非线性色谱的谱带将发生变形。Thomas (1944)^[16] 用非线性变换解决了无扩散的非线性、非平衡色谱方程的求解之后,Goldstein 与 Murry^[17] 用奇异摄动方法讨论了相间传质阻力较小(离开平衡态较近)时,非线性色谱方程的近似解,分析了传质阻力对非线性色谱的影响。Houghton^[18] 讨论了纵向扩散对弱非线性色谱的影响,他先将色谱方程近似为 Burgers 方程,然后用 Cole-Hopf 变换求解。Yeroshenkova 与 Saksodinskii^[19] 等讨论了填充随机性对色谱的影响。较早从理论上讨论多组分非线性色谱的是 Glueckauf^[20]。Helfferich^[21] 与 Aris, Amundson^[10], Rhee^[22] 等都对多组分非线性色谱作了广泛的讨论。Aris, Amundson 和 Rhee 与前面提到过的 Lapidus 都是化工数学家。Aris, Amundson 与 Rhee 主要是用特征线方法,对单组分、多组分非线性色谱的激波解、简单波解作了系统的分析,他们的工作具有基础性的意义。1962年,丁景群与朱葆琳^[23] 用电模拟方法分析了色谱方程。后来,Guiochon^[24-27] 等人率先用计算机求解非线性色谱方程。80年代中,Knox^[28], Guiochon^[29,30], Cox 及 Snyder^[31] 等开始对非线性色谱和分离条件的优化作了系统的讨论。

本书主要讨论色谱方程的各种数学模型,讨论在不同近似条件下,色谱系统的各种参数对色谱的流出与分离特性的影响。第二章讨论扩散、相间传质阻力、填充随机性及边界条件对色谱流出曲线的影响。第三章讨论理想色谱,即扩散与相间传质阻力为零时的极限。在理想极限下,非线性占绝对优势,过程将出现激波。在这一章将具体分析激波的形成、激

波的速度及保留时间。为了使分析不限于 Langmuir 吸附模型,也讨论了 Lax 解,这是对于吸附等温线为凸函数的色谱方程的一种一般解法。为了深入了解“间断解”的意义,也分析了“弱解”这一概念。在本章还介绍了非线性反应色谱,这可作为非线性色谱理论在多相催化中的一种应用。第四章讨论双组分理想非线性色谱。本来色谱的基本目的就是分离,因此多组分色谱理论更具有实际意义。在非线性时,叠加原理不能成立,这时多组分色谱就不能像在线性时那样看成多个单组分色谱的叠加。在本书中我们只讨论双组分,它在多组分情形中最简单,当然也是最基本的。在非线性时,多组分中各个组分都互相耦合,因此必须从整体来分析。在这一章,我们只讨论理想的双组分非线性色谱。用特征线方法可求出双组分系统的特征方向及黎曼 (Reimann) 不变量,并在 Langmuir 条件下具体给出简单波与激波解,也计算了保留时间。第五章讨论非线性色谱的数值分析,非线性问题在很多情况下很难有解析解。如果考虑扩散、相间传质阻力及多组分耦合等因素,求解将更加困难。因此在非线性色谱的数学模型研究中,数值方法是必不可少的。但是对非线性偏微分方程的数值分析也与线性情形有所区别。这一章主要介绍数值方法的一般概念及有关非线性色谱方程计算的一些特点,也介绍了离散方法与色谱塔板理论的关系。关于具体的计算格式,主要介绍迎风格式与守恒型格式,也介绍了 TVD 格式,因为非线性色谱的保留值计算必须尽量防止伪振荡带来的误差。对于含扩散的情况,仅介绍一些有关的差分格式和 Galerkin 方法。第六章将讨论吸附(分配)等温线的计算基础。本书中所讨论的色谱过程,其非线性特征均取决于吸附(分配)等温线,各种色谱方程表述的吸附(分配)等温线都采用

Langmuir 型。 这种吸附(分配)模型虽然对于不少色谱问题来说比较适合,但毕竟过于理想。在实际的高浓度色谱中很难忽略的吸附质分子之间的相互作用及对于大多数填料来说必须考虑的表面不均匀性,在 Langmuir 模型中均未予以考虑。这一章在 Langmuir 模型基础上,重点讨论上述两个因素的影响,具体论述用 Monte-Carlo 方法计算吸附质的相互作用对 Langmuir 等温线的修正。本章前一部分介绍如何用统计力学配分函数计算吸附(分配)等温线,在统计配分函数计算中,容易看到吸附质分子相互作用所产生的影响;后一部分介绍表面不均匀性的影响。近年来,不少文献指出硅胶等填料具有“分形”特征,一些作者也指出这种“分形”特征对表面性能有影响,这方面的研究尚属初步,但基于这方面工作的重要性,本章也介绍了有关“分形”的基本概念。

1.2 色谱的数学模型

色谱柱有各种类型,但其过程的物理本质大致相同,本书主要讨论填充色谱,它的柱内填充有许多颗粒,称为填料,在其表面涂有吸附剂之类的物质,称为固定相。在填料的孔隙之间,在固定相的表面,有液体或气体通过。在色谱过程中,这些携带组分向前移动的物质称为流动相,在流动相中的组分分子要受到固定相的作用,因此,组分在流动相中的浓度峰的速度就要受到影响,不同的组分受到的作用不同,峰的速度也不同,色谱分离的原理也就在于此。在这样一个分离过程中,最基本的内容是对流、扩散及吸附(分配)。一定条件下,还可能包括化学反应。为了分析方便,上述过程可以抽象为一个简化的物理模型(图 1-1)。

图中柱内壁为固定相,占有的体积比为 μ 。中间为流动

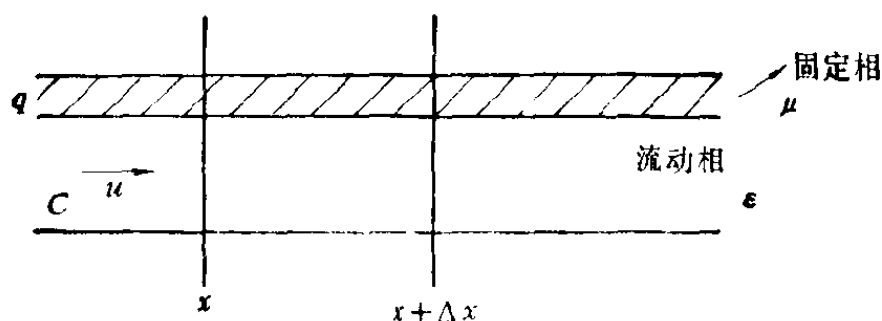


图 1-1 色谱过程示意图

相,其体积比为 ϵ ,流速为 u 。组分在流动相中的浓度为 C ,在固定相的浓度为 q ,组分在流动相中的扩散系数为 D 。在流动相与固定相之间存在相间传质阻力,其倒数为相间传质系数 K ,简称传质系数。组分在流动与扩散的过程中不断与固定相作用,如果相间传质阻力可以忽略,组分在两相的浓度将达到平衡,平衡时的浓度关系由吸附(分配)等温线 $q^* = f(C)$ 决定, q^* 是两相平衡时组分在固定相的浓度。若相间传质阻力不能忽略,平衡不可能瞬时建立。由于组分在流动,因此,组分在流动与固定相之间不可能达到平衡,这时组分在固定相的浓度 $q \neq q^*$ 。近似地可以认为传质速率与 $q^* - q$ 成正比,且有

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -K(q - q^*) \quad (1-4)$$

它表明,组分在固定相的浓度的增长速度受到 $(q - q^*)$ 与 K 的制约。当相间传质阻力为零, $K = \infty$, 由于 $\frac{\partial q}{\partial t}$ 有限,就有 $q = q^*$ 。

根据上述物理模型很容易建立起相应的数学模型^[1-3],先以单组分理想色谱 ($D = 0$, $K = \infty$) 为例,从图 1-1 可知,在微分元 $x \rightarrow x + \Delta x$ 间隔内,在 $t \rightarrow t + \Delta t$ 的时间里,组分的质量平衡方程是:

$$\begin{aligned}
& C(x, t)\varepsilon \cdot uS\Delta t - C(x + \Delta x, t)\varepsilon \cdot uS\Delta t \\
& = [C(x, t + \Delta t)\varepsilon \cdot S\Delta x \\
& \quad + q(x, t + \Delta t)\mu \cdot S\Delta x] \\
& \quad - [C(x, t)\varepsilon \cdot S\Delta x + q(x, t)\mu \cdot S\Delta x]
\end{aligned}$$

式中 S 是柱的截面。

在上式两边除以 $\Delta x \cdot \Delta t$ ，并让 $\Delta x \rightarrow 0$ 及 $\Delta t \rightarrow 0$ ，然后求极限，即得

$$-\varepsilon u \frac{\partial C}{\partial x} = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \mu \frac{\partial q}{\partial t}$$

因为 $\varepsilon + \mu = 1$ ，令 $F = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}$ 得

$$\frac{\partial C}{\partial t} + F \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (1-5)$$

F 称为相比。因为 $K \rightarrow \infty$ 时， $q = q^* = f(C)$ ，因此，上式又可写成

$$\left(1 + F \frac{df}{dC}\right) \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (1-6)$$

式(1-6)也可写成

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (1-7)$$

其中 $Q(C) = \frac{C + Ff}{u}$ 。式(1-7)也称为双曲守恒律，因为它在数学上是一个双曲型的偏微分方程，在物理上它代表守恒关系，就色谱来说，它代表质量守恒。若 $f(C)$ 为非线性函数，则 Q 也为非线性，在这种情况下，式(1-7)有可能出现间断解（激波解）。如果在柱内有扩散，且扩散系数为 D ，作类似的分析可得

$$\left(1 + F \frac{df}{dC}\right) \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1-8)$$

• 8 •