

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>

中国科学院印刷厂印刷

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: 25.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈科印〉)

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

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

第四章 扩散及相间传质阻力对非线性色谱的影响	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 δ -注入条件下 Houghton 近似方程的解	122
参考文献	123
第五章 双组分理想非线性色谱	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
第六章 数值分析	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
第七章 吸附与分配等温线	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

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
ϵ	流动相的体积比
θ	散射角
$\theta_l, \theta(C, E)$	在吸附能级 E_l 或 E 上的吸附覆盖率
ξ	双组分色谱 $C_1 - C_2$ 平面上的特征方向
λ	波长
μ	固定相的体积比, 化学势 (第七章)
τ	弛豫时间, 时间步长 (第六章)

鞍山科技大学学术专著、译著出版基金
资助出版

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^[1~3],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^[4]。

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^[3] 以及 Van Deemter^[5] 的工作。在非线性的色谱模型早期的工作中, Wilson^[6], De Vault^[7], Weiss^[8], Thomas^[9], Goldstein 和 Murry^[10], Houghton^[11] 都做出了重要的贡献。在非线性的多组分色谱研究中, Glueckauf^[12], Helfferich^[13] 与 Aris, Amundson^[14], Rhee^[15] 做了基础性的工作。1962 年, 丁景群与朱葆琳^[16] 用电模拟方法分析了色谱方程。后来, Guiochon^[17~20] 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^[21], Guiochon^[22,23], Cox 及 Snyder^[24] 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^[25]。

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, 在非线性的色谱模型中还涉及非线性偏微分方程理论。非线性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, 尤其是对非线性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。但对非线性问题来说, 即使是数值分析也有许多困难, 例如在理想非线性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 ϵ 与 μ , 相比 $F = \frac{\mu}{\epsilon}$, ϵ 与 μ 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^[1~3]。

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 ϵ , 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。

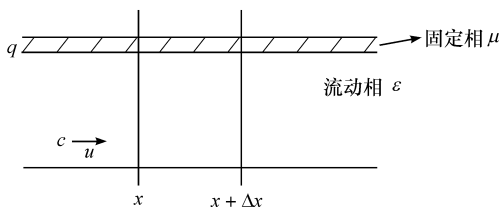


图 1-1 色谱过程示意图

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 $uc(x, t)s\epsilon$, 在 Δt 时间内进入的物质的量为 $uc(x, t)\Delta t s\epsilon$, 而在 $x + \Delta x$ 处, 从元段流出的量为 $uc(x + \Delta x, t)\Delta t s\epsilon$, 在同一时间中该元段内的物质数量发生改变, 其变化是 $[q(x, t + \Delta t) - q(x, t)]\Delta x \cdot s\mu + [c(x, t + \Delta t) - c(x, t)]\Delta x \cdot s\epsilon$, 由质量守恒定律显然有

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

两边除以 $s\epsilon \cdot \Delta t \cdot \Delta x$, 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 $\left[uc - D \frac{\partial c}{\partial x}\right]_x \cdot \Delta t \cdot s\epsilon$ 及 $\left[uc - D \frac{\partial c}{\partial x}\right]_{x+\Delta x} \cdot \Delta t \cdot s\epsilon$ 代替 $uc(x, t)\Delta t \cdot s\epsilon$ 及 $uc(x + \Delta x, t)\Delta t \cdot s\epsilon$, 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

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

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

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

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 δ 函数,即 $c(0, t) =$

$$A\delta(t), \delta(t) \text{ 满足 } \int_0^{\infty} \delta(t) dt = 1, \text{ 可见 } A = \int_0^{\infty} c(x, 0) dt。$$

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

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

这是双曲型方程^[14,26~29],可用特征线方法求解。

二、非理想色谱(扩散的影响)

$$\frac{\partial c}{\partial t} + F \frac{\partial f}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

这是抛物型方程。

线性情形可用 Laplace 变换求解,也可以将方程变换为标准的扩散问题。非线性抛物型方程没有一般解法。但当非线性较弱时,上述方程可化为 Burgers 方程,然后利用 Cole-Hopf 变换求解^[26]。

三、理想非平衡色谱(传质阻力的影响)

$$\frac{\partial c}{\partial t} + F \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -k_f [q - f(c)]$$

或

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

线性情形可用 Laplace 变换求解,非线性问题有两种情况:一是从驱动力方程出发,在非线性较弱且 k_f 较大时,变换为 Burgers 方程,通过非线性变换,然后求解;另一情况是从动力学方程出发,采用非线性变换,Thomas 给出了著名的结果^[9],一般称为 Thomas 解。

四、非理想非平衡色谱^[11]

$$\frac{\partial c}{\partial t} + F \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -k_f (q - f(c))$$

线性情形可用 Laplace 变换求解,Lapidus 首先完成了这一工作^[3],Van-Deemter 作了简化^[5],且给出了著名的板高方程。

五、理想非线性双组分色谱

线性多组分色谱是单组分结果之和,这是因为线性问题中叠加原理成立。

非线性问题中叠加原理不成立,组分间有耦合,因此双组分色谱不能归结为两个单组分色谱之和。理想双组分色谱方程

$$\begin{cases} \frac{\partial c_1}{\partial t} + F \frac{\partial f_1}{\partial t} + u \frac{\partial c_1}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} + F \frac{\partial f_2}{\partial t} + u \frac{\partial c_2}{\partial x} = 0 \end{cases}$$

方程中: $f_1 = f_1(c_1, c_2)$, $f_2 = f_2(c_1, c_2)$ 为吸附等温线。

理想双组分非线性色谱方程可用 Hodograph 变换使之线性化^[14,28,29],也可用 Coherent 条件解耦^[27]。

六、理想非线性多组分色谱

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + F \frac{\partial f_i}{\partial t} + u \frac{\partial c_i}{\partial x} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n, n > 2)$$

$$f_i = f_i(c_1, c_2, \dots, c_n)$$

Rhee 对这一问题作了基础性的研究,他用了特征线方程及引入了广义特征参量。由于问题的复杂性,这里不作介绍,详细可参阅文献[30]。

Temple 曾对此问题作过理论性的研究,认为只有当 f_i 为 Langmuir 型等温线时,上述方程组才有解析解^[31]。

七、理想反应色谱^[32]

$$\begin{cases} \frac{\partial c_1}{\partial t} + F \frac{\partial f_1}{\partial t} + u \frac{\partial c_1}{\partial x} = -k_r F f_1 \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} + F \frac{\partial f_2}{\partial t} + u \frac{\partial c_2}{\partial x} = k_r F f_1 \end{cases}$$

式中: c_1, c_2 分别为反应物与生成物在流动相中的浓度; $f_1 = f_1(c_1, c_2)$, $f_2 = f_2(c_1, c_2)$ 为吸附等温线; k_r 为反应速率。线性情形可用 Laplace 变换,而在弱非线性情况下,可以简化讨论,用特征线方程求解。

表 1-1 色谱数学模型与解法(洗脱法)

	线 性				非 线 性			
	模型方程	解 法	空柱、矩脉 冲注入条 件下的一 般结果	对应的 章节	模型方程	解 法	空柱、矩脉 冲注入条 件下的一 般结果	对应的 章节
理想	$\frac{\partial c}{\partial t} + F \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = 0$ $q = f(c) = Gc$	特征线	保形	第二章 第一节	$\frac{\partial c}{\partial t} + F \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = 0$ $q = f(c) = \frac{Gc}{1 + bc}$	特征线	激波	第三章 第一节 至 第四节
理想、反应	$\frac{\partial c_1}{\partial t} + F \frac{\partial f_1}{\partial t} + u \frac{\partial c_1}{\partial x} = -Fk_r f_1$ $\frac{\partial c_2}{\partial t} + F \frac{\partial f_2}{\partial t} + u \frac{\partial c_2}{\partial x} = Fk_r f_1$ $f_1 = G_1 c_1$ $f_2 = G_2 c_2$	特征线	衰减的 输入波	第二章 第二节	$\frac{\partial c_1}{\partial t} + F \frac{\partial f_1}{\partial t} + u \frac{\partial c_1}{\partial x} = -Fk_r f_1$ $\frac{\partial c_2}{\partial t} + F \frac{\partial f_2}{\partial t} + u \frac{\partial c_2}{\partial x} = -Fk_r f_1$ $f_1 = f_1(c_1, c_2)$ $f_2 = f_2(c_1, c_2)$	特征线	衰减的激波	第三章 第五节
非理想	$\frac{\partial c}{\partial t} + F \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial t^2}$ $q = f(c) = Gc$	化成 扩散问题	与高斯函 数有关的 光滑曲线	第二章 第三节	$\frac{\partial c}{\partial t} + F \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial t^2}$ $q = f(c) = \frac{Gc}{1 + bc}$	化成 Burgers 方程	激波层	第四章 第一节

	线 性				非 线 性			
	模型方程	解 法	空柱、矩脉 冲注入条 件下的一 般结果	对应的 章节	模型方程	解 法	空柱、矩脉 冲注入条 件下的一 般结果	对应的 章节
非 平 衡	$\frac{\partial c}{\partial t} + F \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = 0$ $\frac{\partial q}{\partial t} = -k_f(q - f(c))$ $f(c) = Gc$	当 k_f 较 大时,化 成扩散问 题	光滑曲线	第二章 第四节	$\frac{\partial c}{\partial t} + F \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = 0$ $\frac{\partial q}{\partial t} = -k_f(q - f(c)),$ $f(c) = \frac{Gc}{1+bc} \text{ 或}$ $\frac{\partial q}{\partial t} = k_a(A - q)c - k_d(B - c)q$	当 k_f 较 大时化成 Burgers 方 程 或 Thomas 变换	激波层	第四章 第二节
非 理 想 、 非 平 衡	$\frac{\partial c}{\partial t} + F \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ $\frac{\partial q}{\partial t} = -k_f(q - f(c))$ $f(c) = Gc$	Laplace 变换	与高斯函 数有关的 光滑曲线	第二章 第五节	$\frac{\partial c}{\partial t} + F \frac{\partial q}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ $\frac{\partial q}{\partial t} = -k_f(q - f(c));$ $f(c) = \frac{Gc}{1+bc}$ $\text{或 } \frac{\partial q}{\partial t} = k_a(A - q)c - k_d(B - c)q$	微扰法	激波层	第四章 第三节

八、孔内过程

$$\frac{\partial c_{mi}}{\partial t} + u \frac{\partial c_{mi}}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c_{mi}}{\partial x^2} + K_{pm} (c_{pi} \big|_{r=R_1} - c_{mi})$$

$$\frac{\partial c_{pi}}{\partial t} = D_p \nabla^2 c_{pi} + K_{ps} [c_{si} - f(c_{p1}, c_{p2}, \dots)]$$

$$\frac{\partial c_{si}}{\partial t} = -K_{ps} [c_{si} - f(c_{p1}, c_{p2}, \dots)]$$

关于这一问题在本书中不作讨论,一般采用数值计算方法求解。
色谱的几种主要数学模型与解法可见表 1-1。

附录 偏微分方程基本知识

色谱模型在数学上是一个偏微分方程。这里简单介绍有关偏微分方程的基本知识^[33~38]。

一、偏微分方程与偏微分方程组

含有未知函数[如 $c(x, t)$]及其偏导数 $\left[\text{如 } \frac{\partial c}{\partial t}, \frac{\partial c}{\partial x} \right]$ 的关系式称为偏微分方程。而前面提到的单组分非平衡色谱方程,既含有 c 又含有 q ,以及前面提到的双组分色谱方程同时含有 c_1 与 c_2 等,这时有几个偏微分方程联列,称为偏微分方程组。

二、偏微分方程(组)的阶

在方程(组)中最高阶偏导数的阶即为方程(组)的阶,如含扩散的色谱方程(组)即为二阶,若不含扩散,只含 $\frac{\partial c}{\partial t}, \frac{\partial c}{\partial x}$ 及 $\frac{\partial q}{\partial t}$ 则为一阶。

三、齐次、非齐次

在方程(组)中不含未知函数及偏导数的项称为自由项,若自由项为零称为齐次的,自由项不为零称为非齐次的,如

$$a(x, t, c) \frac{\partial c}{\partial x} + b(x, t, c) \frac{\partial c}{\partial t} + d(x, t, c) = f(x, t)$$

若 $f \neq 0$, 为非齐次; $f = 0$, 即为齐次。

四、线性、拟线性、非线性

若未知数函数及其偏导数都是线性的, 且其系数也不含未知函数, 如

$$a(x, t) \frac{\partial c}{\partial x} + b(x, t) \frac{\partial c}{\partial t} + d(x, t)c = f(x, t)$$

称为线性偏微分方程。

若方程中最高阶偏导数的系数含有未知函数, 如

$$\alpha(x, t, c) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \beta(x, t, c) \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} + \gamma(x, t, c) \frac{\partial c}{\partial x} + \delta(x, t, c) \frac{\partial c}{\partial t} = 0$$

称为拟线性偏微分方程。

若最高阶偏导数的系数不含有未知函数, 但低阶导数含未知函数, 如

$$\alpha(x, t) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \beta(x, t) \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} + \gamma(x, t, c) \frac{\partial c}{\partial x} + \delta(x, t, c) \frac{\partial c}{\partial t} = 0$$

称为半线性的。

若偏导数为非线性, 则方程称为非线性偏微分方程, 如

$$\left[\frac{\partial c}{\partial x} \right]^2 + a(x, t) \left[\frac{\partial c}{\partial t} \right]^2 = 0$$

前面提到的色谱方程, 如

$$\left[1 + F \frac{df}{dc} \right] \frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = 0$$

在 $f(c)$ 为非线性时, 按上述定义, 其实是拟线性偏微分方程。又如

$$\left[1 + F \frac{df}{dc} \right] \frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

则按上述定义, 其实是半线性方程。但在色谱与化工文献中, 通常将上述两类方程都称为非线性方程。

五、定解条件与定解问题

偏微分方程(组)只能反映过程的一般规律, 如色谱方程(组)只能反

映对流、扩散、分配(吸附)过程中的质量守恒,不能确定浓度波(谱带)的具体形式。但如果附上适当条件,如初始条件、边界条件等就能定出具体的解,这种条件称为定解条件。定解问题可分为三类:

1) 初值问题 只有初始条件没有边界条件;

2) 边值问题 只有边值没有初值;

3) 混合问题 既有边值也有初值。色谱问题属于这种类型,边值即为注入条件,而初值是在注入前柱内已有的浓度分布。

六、解的稳定性

如果定解条件的微小扰动引起定解问题的解的变化也是微小的,也就是说,如果解对定解条件有连续的依赖关系,则称定解问题是稳定的。

七、一阶拟线性方程组的特征线

一阶拟线性方程组的一般形式为

$$a_{11} \frac{\partial c_1}{\partial t} + a_{12} \frac{\partial c_2}{\partial t} + \cdots + b_{11} \frac{\partial c_1}{\partial x} + b_{12} \frac{\partial c_2}{\partial x} + \cdots + d_1 = 0$$

$$a_{21} \frac{\partial c_1}{\partial t} + a_{22} \frac{\partial c_2}{\partial t} + \cdots + b_{21} \frac{\partial c_1}{\partial x} + b_{22} \frac{\partial c_2}{\partial x} + \cdots + d_2 = 0$$

$$a_{n1} \frac{\partial c_1}{\partial t} + a_{n2} \frac{\partial c_2}{\partial t} + \cdots + b_{n1} \frac{\partial c_1}{\partial x} + b_{n2} \frac{\partial c_2}{\partial x} + \cdots + d_n = 0$$

上述方程组也可简写成

$$\sum_j a_{ij} \frac{\partial c_j}{\partial t} + \sum_j b_{ij} \frac{\partial c_j}{\partial x} + d_i = 0 \quad i, j = 1, 2, \cdots, n$$

式中: $a_{ij} = a_{ij}(x, t, c_1, c_2, \cdots)$, $b_{ij} = b_{ij}(x, t, c_1, c_2, \cdots)$, $d_i = d_i(x, t, c_1, c_2, \cdots)$, 若有一曲线, 沿着它有

$$\left| b_{ij} - a_{ij} \frac{dx}{dt} \right| = 0$$

称此曲线为特征曲线。

一种常见的情况是 a_{ij} 或 b_{ij} 为 δ_{ij}

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j \\ 0, & i \neq j \end{cases}$$

对单组分色谱方程

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

比较前面各式显然有

$$a_{ij} = 1, b_{ij} = \frac{u}{1 + Ff'(c)}, d_i = 0, \frac{dx}{dt} = \frac{u}{1 + Ff'(c)}$$

沿着特征线, 单组分理想色谱方程可写成

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = 0 \\ \frac{dx}{dt} = \frac{u}{1 + Ff'(c)} \end{cases}$$

八、偏微分方程的类型

从特征理论看, 二阶偏微分方程若有两个实根(两个实的特征值或两个特征方向), 则称为双曲型的; 只有一个实根, 则称为抛物型的; 若没有实根, 则称为椭圆型的。显然, 波动方程是双曲型的, 扩散方程是抛物型的, 描写静电场的 Laplace 方程 $\left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right] = 0$ 是椭圆型的。一般来说, n 阶偏微分方程若有 n 个特征方向则称为双曲型的。单组分理想色谱方程是一阶的, 有一个特征方向, 是双曲的。 n 组分理想色谱方程是 n 元一阶方程组, 有 n 个特征方向, 它也是双曲的。

九、一阶拟线性方程的间断解及间断解的稳定条件

$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial \phi(c)}{\partial x} = 0$ 的间断解是方程 $\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial \phi(c)}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ 的解在 $D \rightarrow 0$ 时的极限, 间断解满足跳跃条件

$$u_s = \left[\frac{dx}{dt} \right]_s = \frac{[\phi]}{[c]}$$

它由代表守恒律的方程 $\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial \phi(c)}{\partial x} = 0$ 的积分决定。其中

$$[c] \equiv c_+ - c_-$$

$$[\phi] \equiv \phi_+ - \phi_-$$

而 $\phi_{\pm} \equiv \phi(c_{\pm})$, 脚标 + 及 - 代表激波的前后两侧。

间断解作为抛物型方程在 $D \rightarrow 0$ 时的极限解还需要满足下列条件

$$\left[\frac{d\phi}{dc} \right]_+ < \left[\frac{dx}{dt} \right]_s < \left[\frac{d\phi}{dc} \right]_-$$

即

$$\left[\frac{dx}{dt} \right]_{z+} < \left[\frac{dx}{dt} \right]_s < \left[\frac{dx}{dt} \right]_{z-}$$

这里

$$\left[\frac{dx}{dt} \right]_z = \frac{d\phi}{dc}$$

是特征速度。上述条件是间断解的稳定条件。一般来说,上述方程的稳定的间断解对应激波。因此,上述条件也是激波条件。这个条件具体含义是,间断速度大于它前侧的特征速度,而小于其后侧的特征速度,这样一来,间断部分始终受到压缩,它当然是稳定的。

参 考 文 献

- [1] 邹汉法, 张玉奎, 卢佩章. 高效液相色谱法. 北京: 科学出版社, 1998
- [2] J. C. Giddings. Dynamics of Chromatography. New York: M. Dekker, 1965
- [3] J. H. 塞恩费尔德, L. 拉皮德斯著. 赵维彭等译. 化工过程数学模型理论. 江苏: 江苏科学技术出版社, 1981
- [4] 侯镜德, 扬锡尧. 物理化学的气相色谱研究法. 北京: 北京大学出版社, 1989
- [5] J. J. Van Deemter, F. J. Zuiderweg, A. Klinkenberg. Longitudinal Diffusion and Resistance to Mass Transfer as Causes of Nonideality in Chromatography. Chem. Eng. Sci., 1956, 5: 271
- [6] J. N. Wilson. A Theory of Chromatography. J. Amer Chem. Soc., 1940, 62: 1583
- [7] D. De Vault. The Theory of Chromatography. J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65: 532
- [8] J. Weiss. J. Chem. Soc., 1943, 297
- [9] H. C. Thomas. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66: 1664

- [10] S. Goldstein, J. D. Murry. On the Mathematics of Exchange Processes in Fixed Columns V The Equilibrium-Theory and Perturbation Solutions and Their Connexion with Kinetic-Theory Solutions for General Entry Conditions. Proc. Roy. Soc. (London), 1959. A252; 360
- [11] G. Houghton. Band Shapes in Non-linear Chromatography with Axial Dispersion. J. Phys. Chem., 1963, 84; 67
- [12] E. Glueckauf. Contributions to the Theory of Chromatography. Proc. Roy. Soc. (London), 1946, A186; 35
- [13] F. Helfferich, G. Klein. Multicomponent Chromatography, Theory of Interference M. New York; Dekker, 1970
- [14] R. Aris, N. R. Amundson. Mathematical Methods in Chemical Engineering. New York; Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1973
- [15] H. K. Rhee. Equilibrium Theory of Multicomponent Chromatography NATO Adv. Study Inst. Ser., Ser. E, 1981; 33
- [16] 丁景群, 朱葆琳. Application of Electronic Simulation Method to the Calculation of Elution Curves of Chromatography (应用电模拟方法计算色谱流出曲线). Scieotia Sinica, 1962, 6(9); 1269, 科学通报, 1962, 11; 41
- [17] G. Guiochon, L. Jacob. Theory of Chromatography at finite Concentration. Chromatogr. Rev., 1971, 14; 77
- [18] P. Rouchon, M. schonauer, P. Valentin, G. Guiochon. Numerical Simulation of Band Propagation in Nonlinear Chromatography Separat. Sci. and Technol., 1987, 22; 1793
- [19] S. Golshan-Shirazi, S. Ghodbane, G. Guiochon. Comparison between Experimental and Theoretical Band Profiles in Nonlinear Liquid Chromatography with a Binary Mobile Phase. Anal. Chem., 1988, 60; 2630
- [20] G. Guiochon, S. Ghodbane, S. Golshan-Shirazi, J. Huang, A. Katti, B. C. Lin (林炳昌), Z. Ma (马子都). Non-Linear Chromatography: Recent Theoretical and Experimental Results. Talanta, 1989, 36
- [21] J. H. Knox, M. Saleem. A Comparison of Plate Efficiencies in Gas and Liquid Chromatography Using Various Supports. J. Chromatogr. Sci., 1969, 7; 745
- [22] A. Katti, G. Guiochon. Prediction of Band Profiles in Displacement Chromatography by Numerical Integration of a Semi-ideal Model. J. Chromatogr., 1988, 449; 25
- [23] S. Golshan-Shirazi, G. Gulochon. Theoretical Study of System Peaks and Elution

- Profiles for Large Concentration Bands in the case of a Binary Eluent Containing a Strongly Sorbed Additive. *J. chromatogr.*, 1989, 461;1
- [24] G. B. Cox, L. R. Snyder. Preparative and process-scale HPLC Aquantotative Picture for Isocratic Separations. *Liq. Gas. Chromatogr.*, 1988, 6(10);894
- [25] Marco Mazzitti, Giuseppe Storti, Massimo Morbidelli. Robust Design of Binary Countercurrent Adsorption Separation Processes. *Journal of Chromatography*, 1997, A[J]769; 3~24
- [26] G.B. Whitham. *Linear and Nonlinear Waves*. New York: Wiley, 1974 ([美] G. B. 惠瑟姆著. 庄峰青, 岳曾元译. 线性与非线性波. 北京: 科学出版社, 1986)
- [27] P.D. Lax. *Hyperbolic Systems of Conservation Laws II*. *Commun. Pure and Appl. Math.*, 1957, 10; 537
- [28] Tosiya Taniuti, Katsunobu Nishihara. *Nonlinear Waves*. Pitman Advanced Publishing Program, 1983
- [29] 周毓麟. 一维非定常流体力学. 北京: 科学出版社, 1990
- [30] H.K. Rhee, R. Aris, N.R. Amundson. Multicomponent Adsorption in Continuous Countercurrent Exchanges. *Trans. Roy. Soc. (London)*, 1970, A267; 419
- [31] B. Temple. Systems of Conservation Laws with Invariant Submanifolds. *Trans. Am. Math. Soc.*, 1983, 280; 781
- [32] 彭少逸. 多相催化中测定速率参数的理论模型. *中国科学 B 辑*, 1984, 6; 485
Scientia (Series B), 1985, 28(1); 1
- [33] 沈永欢等. *实用数学手册*. 北京: 科学出版社, 2000
- [34] 郭大钧等. *大学数学手册*. 山东: 山东科学技术出版社, 1985
- [35] 复旦大学数学系. *数学物理方程*. 上海: 上海科学技术出版社, 1960
- [36] 盖尔芳特(И. М. Гельфанд). 拟线性方程组理论的某些问题. 见: 金福临编. *数学译丛*. 上海: 上海科学技术编译馆, 1962
- [37] 应纯同. *气体输运理论及应用*. 北京: 清华大学出版社, 1990
- [38] 罗日基斯特文斯基(ВЛРождестенский). 双曲型拟线性方程组的间断解. 见: 金福临编. *数学译丛*. 上海: 上海科学技术编译馆, 1962

第二章 线性色谱

从色谱方程看,决定色谱过程是否为线性,关键是吸附等温线。线性色谱是指吸附等温线可近似为线性情形的色谱过程。

当吸附等温线为 Langmuir 型,即 $q = \frac{Gc}{1+bc}$,线性条件相当于 $bc \ll 1$ 。在实际情形中,这一条件对应两种情况:一是组分在流动相的浓度 c 较小;另一种情况是吸附系数 b 较小,这相当于组分在固定相中的饱和浓度 $q_s = \frac{G}{b}$ 较大(当 $bc \gg 1$ 时, $q = \frac{G}{b}$,这时 q 保持不变,即趋于饱和)。

因为在线性问题中,叠加原理成立,因此线性色谱的多组分问题的解是各个单组分方程的结果之和,所以在线性色谱中只需讨论单组分问题。

第一节 理想过程

理想过程是扩散可以忽略,传质阻力又可不计的情形。一般来说,液相色谱的扩散系数很小,如果相间传质阻力也不大,则可采用理想平衡近似,即取 $D=0$ 及在色谱方程中用平衡浓度 $q^* = f(c)$ 代替 q 。理想条件下色谱方程为

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

在线性情形 $f = Gc$,因此上式又可写成

$$(1 + Ff') \frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (2-1-2)$$

或

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{u}{1 + Ff'} \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (2-1-3)$$

用算子表达,上述方程可写成

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + u_z \frac{\partial}{\partial x} \right] c = 0 \quad (2-1-4)$$

式中: $u_z = \frac{u}{1 + Ff'}$ 。

比较二阶波动方程的算子形式

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} - a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] c = 0 \quad (2-1-5)$$

只要取 $a = u_z$, 则式(2-1-4)中算子 $\left[\frac{\partial}{\partial t} + u_z \frac{\partial}{\partial x} \right]$ 即为式(2-1-5)中算子的一个因子。因为二阶方程的算子可分解为

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} - a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] = \left[\frac{\partial}{\partial t} - a \frac{\partial}{\partial x} \right] \left[\frac{\partial}{\partial t} + a \frac{\partial}{\partial x} \right]$$

因此理想色谱方程也是波动方程, 与二阶波动方程不同, 一阶波动方程决定的波被称为运动学波^[1]。因此色谱方程的解也是一个运动学波, 亦称之为浓度波。这类波主要与由质量守恒定律控制的传质过程相联系。

理想色谱方程是双曲型的偏微分方程, 一般可用特征线方法求解。实际上, 方程(2-1-3)可改写为

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = 0 \\ \frac{dx}{dt} = \frac{u}{1 + Ff'} \end{cases} \quad (2-1-6)$$

这是因为 $\frac{dc}{dt} = \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{dx}{dt} \frac{\partial c}{\partial x}$, 若取 $\frac{dx}{dt} = \frac{u}{1 + Ff'}$, 方程(2-1-3)即相当于 $\frac{dc}{dt} = 0$ 。方程(2-1-6)中的第二式即为特征速度表达式, 由此式决定的 $x = \frac{u}{1 + Ff'} t + \text{const}$ 是相应的特征线方程。在线性情形, $\frac{u}{1 + Ff'}$ 是常数, 不依赖于浓度, 因此从谱带的不同部位发出的特征线是斜率相同的平行直线。

设想在开始时色谱柱是空的, 即 $c(x, 0) = 0$, 在柱头脉冲式地注入样品, 即 $c(0, t) = \begin{cases} c_0 & 0 < t \leq t_p \\ 0 & t > t_p \end{cases}$, 其中 t_p 为脉冲宽度, 即注入的持续时间