催 化 色 譜 动 力 学

II. 綫性不平衡色譜时反应物及反应产物的保留时間

章 素 楼南泉 张大煜

（中国科学院化学物理研究所）

我們将在本文中討論当反应物吸附、脫附速率有限时，反应物和反应产物的流出色譜。設所討論的过程滿足下列条件：

1．在色譜过程中进行着 A⟶B 类型的一級不可逆催化反应。

2．反应物和反应产物的浓度均在其吸附等溫綫的綫性范围。

3．反应物的吸、脫附速率是有限的，两相平衡不能瞬間达到。催化反应总需經过化学吸附。在多数情况下，化学吸附的吸、脫附的速率是有限的，因而可認为催化色譜过程一般符合反应物为不平衡色譜的情形。至于反应产物的吸附，則假設为热力学可逆过程，两相浓度任何瞬間均处于平衡状态。

一、关于反应物 A 的保留时間

在催化色譜过程中，同时进行着表面反应、吸附、脫附以及物質随着冲洗剂的移动等物質传递过程。取催化色譜柱一微小柱段为单元，若不考虑扩散的影响，反应物 A 的質量守恆关系为：

$$\varepsilon u_0 \frac{\partial c}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + (1-\varepsilon)\frac{\partial a}{\partial t} = (1-\varepsilon)k_a \quad (1)$$

吸附速率方程为：

$$\frac{\partial a}{\partial t} = k_a c - (k + k_a)a \quad (2)$$

采取矩形进料的冲洗色譜，則初始条件为：

$$\begin{cases} c(x,0) = 0 & (3) \\ c(0,t) = c_0 \quad \text{当 } 0 < t \leqslant t_0 \text{ 时} & (4) \\ c(0,t) = 0 \quad \text{当 } t > t_0 \text{ 时} & (4)' \end{cases}$$

求方程組 (1)—(4)′的解，可以将 (1)、(2) 簡化为 (5) 的形式，并应用拉氏变換，令 $F(\bar{x},p) = \int_0^\infty c(\bar{x},\bar{t})e^{-p\bar{t}}d\bar{t}$，即可直接解出[1]。

$$k_s^2 \frac{\partial^2 c}{\partial \bar{x}\partial \bar{t}} + k_s^2 \frac{\partial c}{\partial \bar{x}} + kk_s \frac{\partial c}{\partial \bar{t}} + k^2 c = 0 \quad (5)$$

$$k_s^2(p+1)\frac{dF}{d\bar{x}} + (kk_s p + k^2)F = 0 \quad (6)$$

$$F(\bar{x},p) = c_0 e^{-r_2\bar{x}}\left[\frac{e^{-\frac{pr_3\bar{x}}{p+1}}}{p} - \frac{e^{-k_s t_0 p}\, e^{-\frac{pr_3\bar{x}}{p+1}}}{p}\right] \quad (7)$$

$$\therefore \quad c(\bar{x},\bar{t}) = c_0 e^{-r_2\bar{x}} J(r_3\bar{x},\bar{t}) \quad \text{当 } 0 < t \leqslant t_0 \text{ 时} \quad (8)$$

$$c(\bar{x},\bar{t}) = c_0 e^{-r_2\bar{x}}[J(r_3\bar{x},\bar{t}) - J(r_3\bar{x},\bar{t}-k_s t_0)]$$

$$\text{当 } t > t_0 \text{ 时} \quad (9)$$

其中 J 函数定义为：

$$J(r_3\bar{x},\bar{t}) = 1 - e^{-\bar{t}}\int_0^{r_3\bar{x}} e^{-y} I_0(2\sqrt{y\bar{t}})\,dy \quad (10)$$

由(10)知 J 函数为 $\bar{t}$ 之单調連續函数，故无論 $\bar{x}$ 为何值，只要 $k_s t_0$ 足够小，且 $t \gg t_0$，則下面的近似关系成立*：

$$\frac{\partial J(r_3\bar{x},\bar{t})}{\partial \bar{t}} \gtrsim \frac{J(r_3\bar{x},\bar{t}) - J(r_3\bar{x},\bar{t}-k_s t_0)}{k_s t_0} \gtrsim \frac{\partial J(r_3\bar{x},\bar{t}-k_s t_0)}{\partial \bar{t}} \quad (11)$$

$$\therefore \quad J(r_3\bar{x},\bar{t}) - J(r_3\bar{x},\bar{t}-k_s t_0) \cong k_s t_0 \frac{\partial J\left(r_3\bar{x},\bar{t}-\frac{k_s t_0}{2}\right)}{\partial \bar{t}} \quad (12)$$

以(12)式代入(9)式，得

$$c(x,t) = \frac{2c_0 t_0 k_a k_d x \exp\left[(-k_a+k_s)\frac{x}{u_0} - k_s t\right] I_1(z)}{u_0 z} \quad (13)$$

其中 $I_1(z)$ 是变数为虛数的一阶貝塞尔函数，而

$$z = 2\sqrt{k_a k_d\left(t - \frac{x}{u_0}\right)x/u_0}$$

* 张存浩，不平衡色譜冲洗色譜的某些特征（未发表資料）。

微分(13)式并令其等于零，考虑到貝塞尔函数的性质，当 z 很大时，

$$I_0(z) \cong I_1(z) \cong \frac{e^z}{\sqrt{2\pi z}} \tag{14}$$

即得气相极大浓度流出时間为：

$$t = \frac{x}{u_0} + \frac{k_a k_d x}{2(k+k_d)^2 u_0}\left[1 + \right.$$

$$\left. + \sqrt{1 - \frac{4(k+k_d)u_0}{k_a k_d x}}\right] \tag{15}$$

若令 $k = 0$，k_a、k_d 均很大，而 $k_a/k_d = \kappa$，(15)式就还原为平衡色譜的結論

$$t = \frac{x}{u_0} + \kappa \frac{x}{u_0} \tag{16}$$

当色譜过程中伴有催化反应时，即 $k \neq 0$，則从(15)式可知，反应物保留时間将比其吸附色譜保留时間提前。这是不平衡催化色譜的特征之一。

二、反应物 A 的吸附相浓度

为了研究反应产物的催化色譜，我們必須了解反应物吸附相浓度的变化規律。这是因为异相催化反应总是在吸附相中进行的。在不平衡色譜中，气相与吸附相的极大浓度不是重迭的。我們仍然用(1)、(2)两个偏微分方程分别描述催化色譜柱一微小柱段的質量守恆和吸附速率。对于吸附相，初始条件与气相初始条件不尽相同，应为

$$\begin{cases} a(x,0) = 0 & (17) \\ a(0,t) = \dfrac{c_0 k_a}{k+k_d}\left[1 - e^{-(k+k_d)t}\right] \\ \qquad 当\ 0 < t \leqslant t_0 时 & (18) \\ a(0,t) = 0 \qquad 当\ t > t_0 时 & (18)' \end{cases}$$

应用拉氏变换，我們得出方程組(1)、(2)、(17)、(18)、(18)′的解为

$$a(\bar{x},\bar{t}) = c_0 r_1 e^{-r_2\bar{x}}\left[J(r_3\bar{x},\bar{t}) - \right.$$

$$\left. - e^{-(r_3\bar{x}+\bar{t})} I_0(2\sqrt{r_2\bar{x}\bar{t}})\right]$$

$$当\ 0 < t \leqslant t_0 时 \tag{19}$$

$$a(x,\bar{t}) = c_0 r_1 e^{-r_2\bar{x}}\left[J(\bar{t} - k_s t_0, r_3\bar{x}) - \right.$$

$$\left. - J(\bar{t}, r_3\bar{x})\right] \qquad 当\ t > t_0 时 \tag{20}$$

其中 $J(\bar{t}, r_3\bar{x})$ 之定义为：

$$J(\bar{t}, r_3\bar{x}) = e^{-(r_3\bar{x}+\bar{t})} I_0(2\sqrt{r_3\bar{x}\bar{t}}) +$$

$$+ e^{-\bar{t}} \int_0^{r_3\bar{x}} e^{-y} I_0(2\sqrt{y\bar{t}})\, dy \tag{21}$$

(20)式的簡化与(9)式相同，我們得出反应物吸附相浓度的近似解为：

$$a(x,t) = c_0 t_0 k_a \exp\left[(-k_a + k + k_d)\frac{x}{u_0} - \right.$$

$$\left. - (k+k_d)t\right] I_0\left[2\sqrt{k_a k_d \frac{x}{u_0}\left(t - \frac{x}{u_0}\right)}\right] \tag{22}$$

其中，$I_0(z)$ 是变数为虚数的零阶貝塞尔函数。微分(22)式令其等于零，得吸附相极大浓度流出时間为

$$t = \frac{x}{u_0} + \frac{k_a k_d x}{2(k+k_d)u_0}\left[1 + \right.$$

$$\left. + \sqrt{1 - \frac{16(k+k_d)^2 u_0}{k_a k_d x}}\right] \tag{23}$$

(23)式与气相浓度保留时間(15)式是极为类似的，所得定性結論也相同：1. 当 $k = 0$ 时，还原为平衡色譜的結論，表明在平衡色譜时气相与吸附相极大浓度互相重迭。2. 在催化色譜中，即 $k \neq 0$ 时，由于吸附、脱附及表面反应速率有限，吸附相的极大浓度将比其吸附色譜时的极大浓度提前出現，而且吸附相提前較气相更为严重。

三、关于反应产物 B 的保留时間

和反应物 A 类同，对于催化色譜柱一微柱段，在不計扩散的影响时，我們可以(24)、(25)式分别描述反应产物的質量守恆和两相平衡关系。

$$\varepsilon u_0 \frac{\partial c'}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial c'}{\partial t} + (1-\varepsilon)\frac{\partial a'}{\partial t} = (1-\varepsilon)k a \tag{24}$$

$$a' = K' c' \tag{25}$$

反应产物的初始条件为：

$$c'(x,0) = 0 \tag{26}$$

$$c'(0,t) = 0 \tag{27}$$

将参数 x、t 相应变换为 $\bar{x}'$、$\bar{t}'$，則(24)、(25)可簡化为：

$$\frac{\partial c'}{\partial \bar{x}'} + \frac{\partial c'}{\partial \bar{t}'} = \frac{k}{K'} a \tag{28}$$

其中 a 由(22)式作相应的参数变换得出

$$a(\bar{x}',\bar{t}') = r_4' e^{-r_5\bar{x}'} e^{-k_s\bar{t}'} I_0(2\sqrt{r_5\bar{x}'\bar{t}'}) \tag{29}$$

方程組(24)—(27)的解可由拉氏变换求出，令

$$F'(\bar{x}'p) = \int_0^\infty c'(\bar{x}'\bar{t}') e^{-p\bar{t}'}\, d\bar{t}',$$

則有

$$F'(\bar{x}', p)$$

$$= r_4 \left\{ \frac{e^{-r_5\bar{x}'} e^{\frac{r_6\bar{x}'}{p+k_s}}}{p+k_s} - \frac{e^{-p\bar{x}'}}{p+k_s} \right\} \frac{1}{p - r_5 + \frac{r_6}{p+k_s}} \tag{30}$$

$$\therefore \quad c'(\bar{x}', \bar{t}') =$$

$$= \frac{r_4}{A_2 - A_1} \left\{ (k_s - A_2) e^{-r_5\bar{x}'} e^{-A_2\bar{t}'} \int_0^{\bar{t}'} e^{-(k_s - A_2)s} I_0(2\sqrt{r_6\bar{x}'s})\, ds \right.$$

$$- (k_s - A_1) e^{-r_5\bar{x}'} e^{-A_1\bar{t}'} \int_0^{\bar{t}'} e^{-(k_s - A_1)s} I_0(2\sqrt{r_5\bar{x}'s})\, ds$$

$$\left. - \left[e^{-A_2(\bar{t}' - \bar{x}')} - e^{-A_1(\bar{t}' - \bar{x}')} \right] \right\} \tag{31}$$

(31)式是催化色譜中反应产物流出曲綫的一般方程，表明反应产物浓度是反应物吸、脫附速率，表面反应速率，及反应产物吸、脫附速率的函数。

为了进一步了解反应产物的运行規律，必須对(31)式作适当的簡化。例如，根据丙烯加氫的催化色譜測定，反应速率常数 k 很小，反应物的吸附系数略大于反应产物的吸附系数，因此，我們假定下面的关系成立：

$$\frac{k_a k_d}{(k + k_d)^2} = \frac{k_a'}{k_d'} = K' \tag{32}$$

$$\because \qquad r_6 = \frac{k_a k_d}{K'} \tag{33}$$

$$\therefore \qquad r_6 = (k + k_d)^2 \tag{34}$$

貝塞尔函数可展开为級数：

$$I_0(2\sqrt{r_6\bar{x}'\bar{t}'}) = 1 + r_6\bar{x}'\bar{t}' + \frac{(r_6\bar{x}'\bar{t}')^2}{(2!)^2} + \frac{(r_6\bar{x}'\bar{t}')^3}{(3!)^2} + \cdots + \frac{(r_6\bar{x}'\bar{t}')^n}{(n!)^2} \tag{35}$$

当 $r_6\bar{x}'\bar{t}'$ 足够小时，上面的級数和近似等于級数前两項之和，即

$$I_0(2\sqrt{r_6\bar{x}'\bar{t}'}) \cong 1 + r_6\bar{x}'\bar{t}' \tag{36}$$

則：

$$c'(\bar{x}', \bar{t}') = \frac{r_4}{A_2 - A_1} \left\{ e^{-r_5\bar{x}'} \left[e^{-A_2\bar{t}'} - e^{-A_1\bar{t}'} - \frac{r_6\bar{x}'}{k_s - A_2} e^{-k_s\bar{t}'} + \frac{r_6\bar{x}'}{k_s - A_1} e^{-k_s\bar{t}'} + \frac{r_6\bar{x}'}{k_s - A_2} e^{-A_2\bar{t}'} - \frac{r_6\bar{x}'}{k_s - A_1} e^{-A_1\bar{t}'} \right] - e^{-A_2(\bar{t}' - \bar{x}')} + e^{-A_1(\bar{t}' - \bar{x}')} \right\} \tag{37}$$

流出譜带質量中心可由下式定义：

$$\bar{t}' = \int_0^\infty \bar{t}' c'(\bar{x}', \bar{t}')\, d\bar{t}' \Big/ \int_0^\infty c'(\bar{x}'\bar{t}')\, d\bar{t}' \tag{38}$$

将(32)、(33)两式代入(37)，(38)式得：

$$\int_0^\infty \bar{t}' c'(\bar{x}', \bar{t}')\, d\bar{t}' = -r_4 \left\{ \frac{1}{k_s^2} + \frac{2\bar{x}'}{k} \right\} \bar{x}' \tag{39}$$

$$\int_0^\infty c'(\bar{x}', \bar{t}')\, d\bar{t}' = -r_4 \left\{ \frac{1}{k_s} + \frac{k_s}{k} \bar{x}' \right\} \bar{x}' \tag{40}$$

因而：

$$\bar{t}' = \bar{x}' + \frac{1}{k_s} + \frac{k_d - k_s^2\bar{x}'}{k + k_s^2\bar{x}'} \bar{x}' \tag{41}$$

(41)式給出了反应产物 B 极大浓度流出时間 $\bar{t}'$ 与 $\bar{x}'$ 之間的近似关系。我們注意到(41)式中，当 $\bar{x}'$ 趋近于零时，$\bar{t}'$ 有一极限值，即：

$$\lim_{\bar{x}' \to 0} \bar{t}' = \frac{1}{k_s} = \frac{1}{k + k_d} \tag{42}$$

我們在鎳-硅胶催化剂上丙烯加氫的催化色譜考察中发現，产物丙烷質心的流出軌迹与 $\bar{t}'$ 軸相交，有一截距(我們称此值为反应时間 t_r)[2]。(42)式說明了反应时間 t_r 乃是表面反应速率常数 k 及反应物脫附速率常数 k_d 加和的倒数。因此，在不平衡催化色譜中，当不考虑反应分离效应的影响时，反应产物的保留时間将比其吸附色譜的保留时間增大。这是不平衡催化色譜的第二个主要特征。

本文討論了催化色譜过程中，綫性不平衡色譜，一級异相催化反应时，反应物和反应产物的保留时間。应用气相色譜理論中速率理論的概念，解出了反应物和反应产物的流出色譜，表明：

1．反应物的保留时間将比其吸附色譜的保留时間提前；

2．反应产物的保留时間，在不計反应分离效应时，将比其吸附色譜的保留时間滞后。这个結論解释了作者在丙烯加氫催化色譜中观察到的反应时間 t_r 的实驗現象[2]。

誌謝：张存浩同志热情地参加了本文数学处理方面的討論，我們还应用了他的关于 J 函数的簡化結果，特此致謝。

符 号 說 明

$k_s = k + k_d$ (1/秒)

$$\bar{x} = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{k_a k_s}{k}\frac{x}{u_0}$$

$$\bar{t} = k_s\left(t - \frac{x}{u_0}\right)$$

t_0 = 进料时間（秒）

$r_1 = k_a/k_s$

$r_2 = k^2/k_s^2$

$r_3 = kk_a/k_s^2$

$r_4' = k_a c_0 t_0$（克分子/毫升）

$r_4 = \frac{kk_a}{K'} c_0 t_0$（克分子/毫升，秒）

$r_5 = k_a/K'$（1/秒）

$r_6 = k_a k_a/K'$（1/秒^2）

$$\bar{x}' = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}K'\frac{x}{u_0}\text{（秒）}$$

$$\bar{t}' = t - \frac{x}{u_0}\text{（秒）}$$

$$A_1 = \frac{1}{2}\left[k_s - \frac{k_a}{K'} - \sqrt{\left(k_s - \frac{k_a}{K'}\right)^2 + \frac{4kk_a}{K'}}\right]$$
（1/秒）

$$A_2 = \frac{1}{2}\left[k_s - \frac{k_a}{K'} + \sqrt{\left(k_s - \frac{k_a}{K'}\right)^2 + \frac{4kk_a}{K'}}\right]$$
（1/秒）

[1] Goldstein S., *Proc. Roy. Soc.*, **219**, 152 (1953).

[2] 章　素、楼南泉、张大煜，科学通报，1964年2月号，175頁。

液液二相連續攪拌反应器內分散相的混和效应*

陈敏恒　　陈艮恒　　袁渭康

（华东化工学院）（上海师范学院）（北京化工学院）

一

久已知道，物料的混和是連續反应器一个重要的宏观动力学因素，它既影响过程的速率，亦影响过程的选择性[1]。在連續攪拌反应器內，連續相經受着宏观（設备尺度）的和微观（分子尺度）的混和[2]。实驗証明[3]，在通常条件下，連續相在二种尺度上均可訊为是均匀混和的，設备內处处浓度相同，且等于出口浓度。分散相經受宏观的和滴际的混和。实驗証明[4]，在一般条件下，滴际的混和是不充分的，因而存在着液滴的浓度分布**。分散相在宏观上仍是混和充分的，因而設备內处处浓度分布相同，且等于出口浓度分布。

Rietema[5]最先指出滴际混和的重大影响，証明当过程速率对分散相浓度的級数 $n \neq 1$ 时成倍甚至十倍地影响設备的能力。但 Rietema 并未导出分散相滴际混和程度与过程总速率間的定量关系。作者对此进行了理論分析，导出了描述該过程的基本方程式，并发展了一种近似求解方法。本文系該項研究工作的簡要报导。

在进行数学分析时，作者采用了 Madden 等[4]的簡化混和模型：

1.分散相各液滴尺寸相等，滴內浓度均一。

2.碰撞及合并成对地发生。

3.合并后立卽分裂成等浓度的二滴。

二

取轉化率区間 $(x, x+\Delta x)$，作在定常条件下进入和离开該区間的分散相的衡算，可得下列微分方程：

$$[\varphi(x)f(x)]' + \lambda[f(x) - f_0(x)] +$$

* 本文曾于1963年12月在教育部直属高等学校化学工程学校际学术討論会上宣讀。

** 此处假定滴內浓度是均匀的。