催 化 色 譜 动 力 学

I. 綫性平衡色譜时反应物及反应产物的保留时間及区域半寬問題

章 素 楼南泉 张大煜

（中国科学院化学物理研究所）

研究色譜过程中的催化反应近来获得了一些頗有兴趣的結果[1-3]。因此，有必要对催化色譜动力学理論加以探討。

在分配色譜中，物质的保留时間决定于其分配系数，区域半寬則与分配过程的速率有关，这是許多色譜研究工作者早已闡明了的問題。但是，当色譜过程中伴随有催化反应时，物质的保留时間及区域半寬的变化規律还研究得很少。我們考察了丙烯加氫的催化色譜，发現反应产物丙烷的保留时間与区域半寬都不同于丙烷吸附色譜的保留时間及区域半寬，而与催化反应速率有关[4]。文献上关于催化色譜中反应产物流出曲綫的研究只发表了用塔片理論处理的結果[5]，但函数很复杂，难以实际应用。因此，考察催化色譜动力学，特別是反应产物的催化色譜动力学将是有意义的。

本文討論气固吸附色譜过程中同时有异相催化反应进行时，反应物及反应产物的保留时間及区域半寬問題。假設所討論的过程滿足下面三个条件：

1．在色譜过程中进行着 A ⟶ B 类型的一級不可逆异相催化反应；

2．A、B 的吸附及脫附速率都极大，两相平衡瞬間达到；

3．A、B 的浓度均在其吸附等溫綫的綫性范围。

一、关于反应物 A 的保留时間及区域半寬

在催化色譜过程中同时进行着表面反应、吸附、脫附以及物质随着冲洗剂的移动等物质传递过程。若不計扩散的影响，可以用图 1 示意。

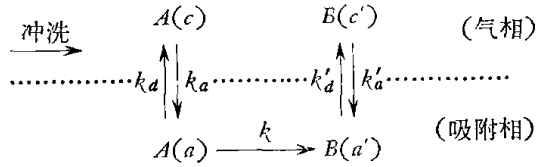


图 1

取催化色譜床层的微柱段，則反应物 A 的質量守恒及吸附平衡分別由(1)、(2)两式描述：

$$\varepsilon u_0 \frac{\partial c}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + (1-\varepsilon)\frac{\partial a}{\partial t} + (1-\varepsilon)ka = 0 \quad (1)$$

$$a = Kc \quad (2)$$

采取瞬間脉冲进料的冲洗色譜，則初始条件为：

$$\left.\begin{aligned} c(x, 0) &= 0 \\ c(0, t) &= c_0\delta(t)^* \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

作下面的参数变換后，方程組(1)、(2)簡化为：

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{x}} + \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{t}} + k\bar{c} = 0 \quad (4)$$

其中：

$$\left.\begin{aligned} \bar{c} &= c/c_0 \\ \bar{a} &= a/a_0 \\ \bar{x} &= \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} K \frac{x}{u_0} \\ \bar{t} &= t - \frac{x}{u_0} \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

求方程(4)在有初始条件(3)的解，可以用拉氏变換(Laplace Transform)，令

$F(\bar{x}, p) = \int_0^\infty \bar{c}(\bar{x}, \bar{t})e^{-p\bar{t}}d\bar{t}$，則有：

---

* 此处用 Dirac 函数 $\delta(t)$ 代替进料时間亟短时的矩形脉冲函数 $[H(t) - H(t - t_0), t_0 \to 0]$。用这两种函数表示初始条件，得出的結論是一致的，但 Dirac 函数运算更为簡便。

$$\frac{dF(\bar{x},p)}{d\bar{x}}+(p+k)F(\bar{x},p)=0 \tag{6}$$

$$F(\bar{x},p)=e^{-(k+p)\bar{x}} \tag{7}$$

故

$$\left.\begin{array}{ll}\bar{c}(\bar{x},\bar{t})=\mathscr{L}^{-1}F(\bar{x},p)=e^{-k\bar{x}} & \text{当 } \bar{t}=\bar{x} \text{ 时}\\ \bar{c}(\bar{x},\bar{t})=0 & \text{当 } \bar{t}\neq\bar{x} \text{ 时}\end{array}\right\} \tag{8}$$

(8)式表明反应物的保留时間及区域半寬不因催化反应的进行而有所改变，仅决定于其吸附系数 K。这与文献結果相同[6]。我們推导反应物 A，目的在于进一步考察反应产物 B 的保留时間及区域半寬的变化規律。

二、关于反应产物 B 的保留时間及区域半寬

和反应物类同，我們可以下式来描述催化色譜中反应产物的物質守恆及吸附平衡：

$$\varepsilon u_0\frac{\partial c'}{\partial x}+\varepsilon\frac{\partial c'}{\partial t}+(1-\varepsilon)\frac{\partial a'}{\partial t}=(1-\varepsilon)ka \tag{9}$$

$$a'=K'c' \tag{10}$$

初始条件为：

$$\left\{\begin{array}{l}c'(x,0)=0\\ c'(0,t)=0\end{array}\right\} \tag{11}$$

(9)、(10)式經参数变換后簡化为：

$$\frac{\partial\bar{c}'}{\partial\bar{x}}+\frac{K'}{K}\frac{\partial\bar{c}'}{\partial\bar{t}}=k\bar{c} \tag{12}$$

下面分两种情形来討論方程組(11)、(12)的解。

1．当 $K=K'$ 时，(12)式变为：

$$\frac{\partial\bar{c}'}{\partial\bar{x}}+\frac{\partial\bar{c}'}{\partial\bar{t}}=k\bar{c} \tag{13}$$

同样进行拉氏变換，令 $F'(\bar{x},p)=\int_0^\infty\bar{c}'(\bar{x},\bar{t})e^{-p\bar{t}}d\bar{t}$，即有：

$$\frac{dF'(\bar{x},p)}{d\bar{x}}+pF'(\bar{x},p)=kF(\bar{x},p) \tag{14}$$

$$F'(\bar{x},p)=(1-e^{-k\bar{x}})e^{-p\bar{x}} \tag{15}$$

故

$$\left.\begin{array}{ll}c'(\bar{x},t)=\mathscr{L}^{-1}F'(\bar{x},p) & \\ \quad=1-e^{-k\bar{x}} & \text{当 } \bar{t}=\bar{x}\\ \bar{c}'(\bar{x},\bar{t})=0 & \text{当 } \bar{t}\neq\bar{x} \text{ 时}\end{array}\right\} \tag{16}$$

(16)式的結果用通常解一阶常系数微分方程的方法，可以从(14)式直接得出。(16)式表明当反应物与反应产物有相同的吸附系数时，产物将与反应物的流出峯重迭出現，峯寬也不增加。

2．当 $K\neq K'$ 时，則有：

$$\frac{\partial\bar{c}'}{\partial\bar{x}}+\frac{K'}{K}\frac{\partial\bar{c}'}{\partial\bar{t}}=k\bar{c} \tag{16}$$

用完全类同的方法，即得：

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

$$=\frac{kK}{K-K'}e^{\frac{kK'}{K-K'}\bar{x}}\left[\frac{e^{-(p+\frac{kK}{K-K'})\frac{K'}{K}\bar{x}}-e^{-(p+\frac{kK}{K-K'})\bar{x}}}{p+\frac{kK}{K-K'}}\right] \tag{17}$$

故有：

$$\bar{c}'(\bar{x},\bar{t})=\mathscr{L}^{-1}F'(\bar{x},p)$$

$$=\frac{kK}{K-K'}e^{\frac{kK'}{K-K'}\bar{x}}e^{-\frac{kK}{K-K'}\bar{t}}\left[H\left(\bar{t}-\frac{K'}{K}\bar{x}\right)-H(\bar{t}-\bar{x})\right] \tag{18}$$

或

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

$$=\frac{c_0kK}{K-K'}e^{\frac{kK'}{K-K'}\bar{x}}e^{-\frac{kK}{K-K'}\bar{t}}\left[H\left(\bar{t}-\frac{K'}{K}\bar{x}\right)-H(\bar{t}-\bar{x})\right] \tag{19}$$

下面对(19)式进行討論：

1．从(19)式的 e 前項知反应产物浓度 $c'(\bar{x},\bar{t})$ 正比于 c_0、k 及 $\frac{K}{K-K'}$。

2．$c'(\bar{x},\bar{t})$ 是两个阶梯函数之差，因而具有矩形阶梯函数的形状，它在 $\frac{K'}{K}\bar{x}\gtrless\bar{t}\gtrless\bar{x}$ 的范围內都有解。这表明反应产物的催化色譜流出峯将是一个寬带，峯的前沿及后沿流出时間分别为反应产物及反应物吸附色譜的保留时間。峯的区域半寬将随着催化反应床层 (x) 的加长而变寬。說明在催化色譜中，尽管反应物从进入催化床层至柱末流出始終为一瞬間脉冲，而反应产物則是一个寬带。这是由于反应产物是沿着催化床层連續生成的，同时反应物又与反应产物有色譜分离作用的緣故。我們把催化色譜中这种現象称为反应分离現象，它对保留时間及区域半寬产生的影响称为"反应分离效应"。

3．反应速率常数 k 还影响譜带的浓度分布，如图 2 所示意。即反应速率大，其譜带浓度递降速率也大。我們注意到当 K、K' 不改变时，若令 $k_1>k_2$，則

当 $\bar{t}=\frac{K'}{K}\bar{x}$ 时 $\qquad\frac{c_1'}{c_2'}=\frac{k_1}{k_2}$ (20)

当 $\bar{t}=\bar{x}$ 时

$$\frac{\bar{c}_1'}{\bar{c}_2'}=\frac{k_1}{k_2}e^{-(k_1-k_2)\bar{x}} \qquad (21)$$

(20)、(21)式的結論是頗有意义的，說明从反应产物的流出色譜有可能考察催化反应动力学。

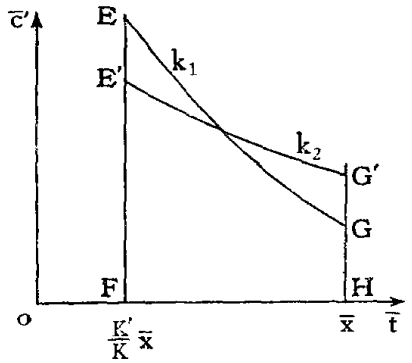


图 2

$$EF:E'F=k_1:k_2$$

$$GH:G'H=\frac{k_1}{k_2}e^{-(k_1-k_2)\bar{x}}$$

（当 $k_1>k_2$，$K>K'$ 时）

4．从(19)式还不难直接求出反应产物流出色譜質量中心的軌迹。設冲洗时間为 $\bar{t}$ 时，反应产物流出色譜的質心到达柱末，則由(19)式，此时已流出柱末之反应产物总量为：

$$\int_{\frac{K'}{K}\bar{x}}^{\bar{t}}c'(\bar{x},\bar{t})d\bar{t}=-c_0e^{\frac{kK'}{K-K'}\bar{x}}\left[e^{-\frac{kK}{K-K'}\bar{t}}\right]_{\frac{K'}{K}\bar{x}}^{\bar{t}}$$

$$=c_0\left[1-e^{\frac{kK'}{K-K'}\bar{x}}e^{-\frac{kK}{K-K'}\bar{t}}\right] \qquad (22)$$

当冲洗 $\bar{t}$ 时間时，已轉化的反应产物总量为

$$\int_0^{\bar{t}}c'(\bar{x},\bar{t})d\bar{t}=c_0(1-e^{-k\bar{t}}) \qquad (23)$$

質心之定义为当譜带流出量为总量一半时的冲洗时間，故有

$$1-e^{\frac{kK'}{K-K'}\bar{x}}e^{-\frac{kK}{K-K'}\bar{t}}=\frac{1}{2}(1-e^{-k\bar{t}}) \qquad (24)$$

即

$$\bar{x}=\bar{t}+\frac{K-K'}{kK'}\ln\frac{1+e^{k\bar{t}}}{2} \qquad (25)$$

或

$$\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\bar{x}=u\bar{t}+\frac{u'-u}{k}\ln\frac{1+e^{k\bar{t}}}{2} \qquad (26)$$

(26)式与丙烯加氢催化色譜的实驗結果符合[4]。

本文討論了催化色譜过程中，綫性平衡色譜一級不可逆异相催化反应时，反应物和反应产物的保留时間及区域半寬問題，給出了相应的理論解。其中关于反应产物的解及其流出譜带的質心軌迹是本文首次提出的，并已由作者的实驗所驗証[4]。

誌謝：张存浩、何国鈡同志在本文的数学处理方面給予了热情的协助，謹此致謝。

符 号 說 明

c = 反应物气相浓度（克分子/毫升）

a = 反应物吸附相浓度（克分子/毫升）

c_0 = 反应物初始气相浓度（克分子/毫升）

a_0 = 反应物初始吸附相浓度（克分子/毫升）

c' = 反应产物气相浓度（克分子/毫升）

a' = 反应产物吸附相浓度（克分子/毫升）

x = 距催化色譜柱入口端距离（厘米）

u_0 = 冲洗剂綫速（厘米/秒）

t = 冲洗时間（秒）

ε = 装柱孔隙率(%)

$K=\frac{k_a}{k_d}$，为反应物对催化剂的吸附系数

$K'=\frac{k_a'}{k_d'}$，为反应产物对催化剂的吸附系数

k_a，k_a' 依次为反应物及反应产物的吸附速率常数（1/秒）

k_d，k_d' 依次为反应物及反应产物的脫附速率常数（1/秒）

k = 单位浓度时一級异相催化反应速率常数(1/秒)

$u=u_0/K$ 反应物运行綫速（厘米/秒）

$u'=u_0/K'$ 反应产物运行綫速（厘米/秒）

$\delta(\bar{t})$ Dirac 函数

$H(\bar{t}-\bar{x})$ Heaviside 阶梯函数；

$$H(\bar{t}-\bar{x})=\begin{cases}0 & \bar{t}\leqslant\bar{x}\text{ 时}\\ 1 & \bar{t}>\bar{x}\text{ 时}\end{cases}$$

$\mathscr{L}^{-1}F(\bar{x},p)$ 为 Laplace 反变換符号

[1] 章 素、楼南泉，科学通报，1963年8月号，28頁。

[2] Рогинский С. З., Яновский М. И. Газиев Г. А., *Кин. и Кат.*, **3**, 529 (1962).

[3] Ellington, Magee M., *I. E. C. Fundamentals*, **2**, [1], 32 (1962).

[4] 章 素、楼南泉、张大煜，科学通报，1964年2月号，175頁。

[5] Kallen J., Heilbronner E., *Helvetica Chimica Acta*, **43**, 489 (1960).

[6] Газиев Г. А., Филиновский В. Ю., Яновский М. И., *Кин. и Кат.*, **4**, 688 (1963).