madarju.com

Chemical Reaction Engineering I

2022-2023

Dr. Reyad Shawabkeh

By. Fatima Arafat

Chemical Reaction Engineering I

Reyad Shawabkeh

Professor of Chemical Engineering
The University of Jordan

---

* يلي بميزنا عن الكيميائيين انو بهمنا ال scale up
* ويلي بميزنا عن باقي الهندسات انو بنتعامل مع مواد كيميائية .

What is chemical reaction engineering

A core course in all chemical engineering curriculums that distinguish chemical engineering students from other engineering majors and chemistry major.

It is the field that provides information for large scale productions of chemicals from lab scale.

الهدف الأساسي

The [primary purpose] of chemical reaction engineering is ① *optimization of chemical reactors*, ② *feed composition* and ③ *operating conditions.*

من أهداف ال chemical reaction eng تحسن الظروف
يلي نشتغل عليها التفاعل ونتنبه إذا المادة pure او
concentrated ...

Example 1.1

Ethyl benzene (EB) is an organic compound with the formula ($C_6H_5CH_2CH_3$). It is mainly used as a chemical intermediate for the manufacture of:

- Styrene monomer
- Building block for many plastics.
- Used as a solvent for coatings
- Making of rubber and plastic wrap
- Production of acetophenone, diethyl benzene, etc..

Global Production

40

50

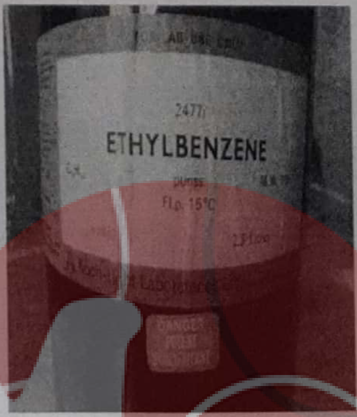
Global market, 2021

US$ 21.3 Billion

Lab scale reaction

$$C_6H_6 + C_2H_4 \longrightarrow C_6H_5C_2H_5$$

Reaction conditions:



- This reaction is carried out at high temperatures (380 – 420 °C) and medium pressure (20 atm)
- This reaction requires acidic catalyst like ZMS-5 zeolite
- There are unimportant side reactions that takes place which results diethyl benzene as:

$$\left[C_6H_6 + 2C_2H_4 \longrightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2 \right]$$

Therefore, excess benzene can minimize these side reactions.

- The reaction is exothermic

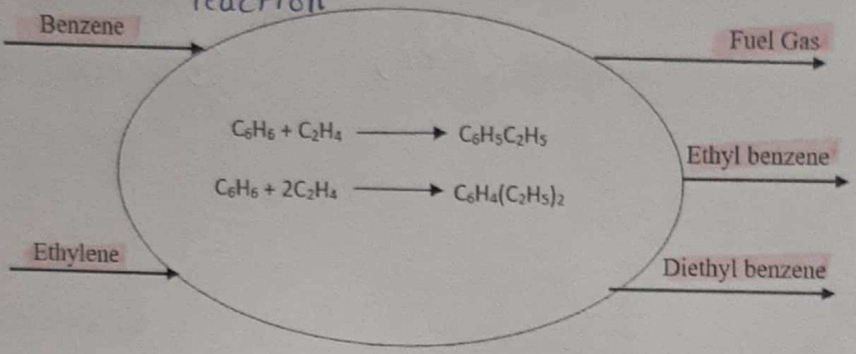
يقدر
أقلل من تأثير ال
side reaction عن طريق
Benzene أضيف كمية زيادة من ال

لشو بحاجه بشكل عام

Why large scale production?

- ○ Achieve the desired production rate, hence the need for global consumption
- ○ Continuous production rate
- ○ Better controlling the reaction conditions → أحسن ظروف التفاعل والتحكم فيها
- ○ Minimize the effect of side reactions
- ○ Increase the conversion
- ○ Safe process

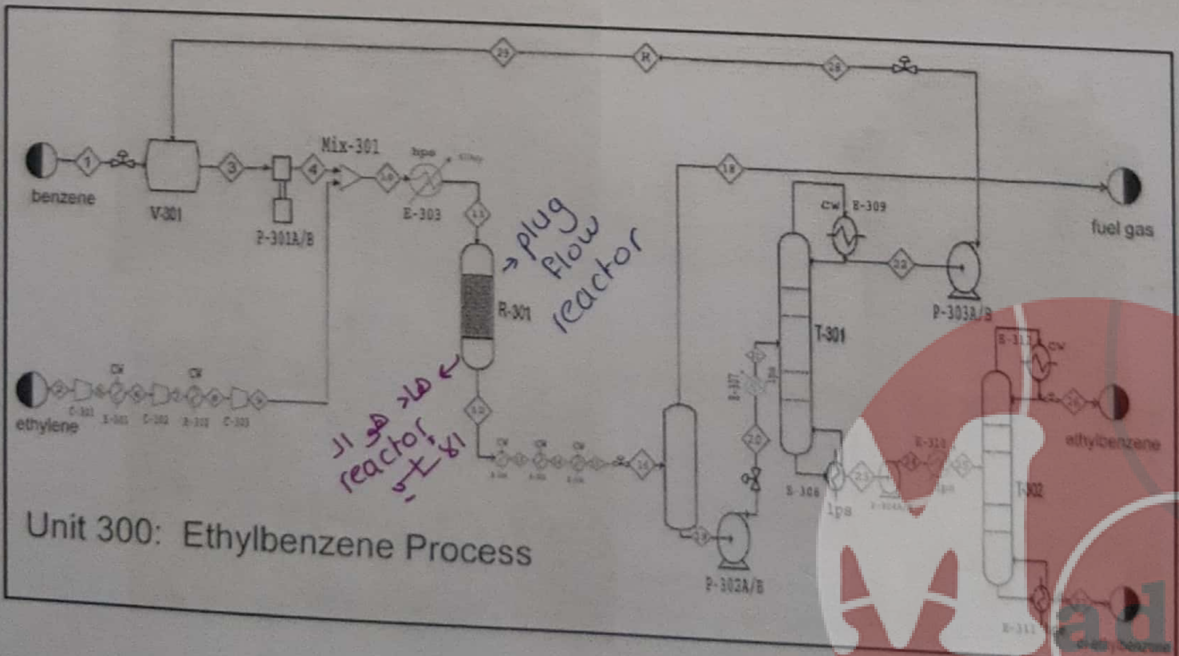
أقلل من ←ـها تأثير ال side reaction



$C_6H_6 + C_2H_4 \longrightarrow C_6H_5C_2H_5$

$C_6H_6 + 2C_2H_4 \longrightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2$

What is process for EB production?



→ plug flow reactor

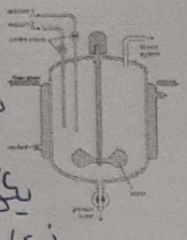
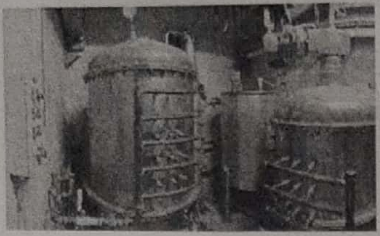
هاد هو ال reactor الأ[illegible]

Unit 300: Ethylbenzene Process

What type of reactor should be used?

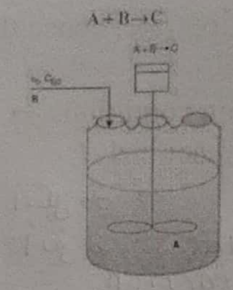
① Batch reactor

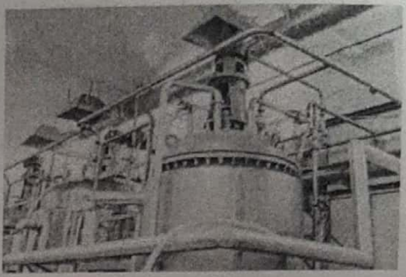
بحط كل اشي
جوا وبتركهم مدة
معينة
ليتفاعلوا
بستعمل اذا
بدي اشي
pure بكون
زي الأدوية

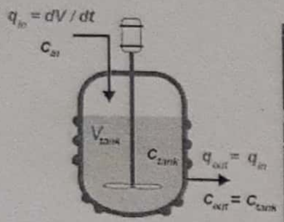
بضل باستقرار بضيف مواد متفاعلة
وبالنهاية بطلع النواتج مرة وحدة زي
فكرة لما يكون عنا بيكرد burite

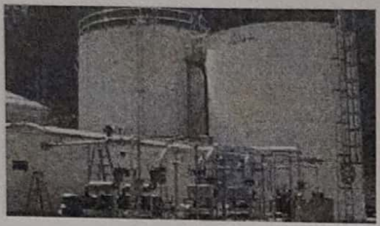
②Semi-batch reactor





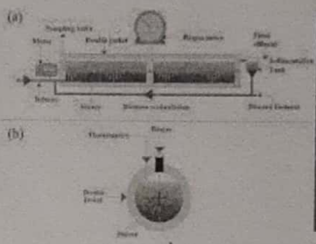
③ Continuous stirred tank reactor (CSTR)

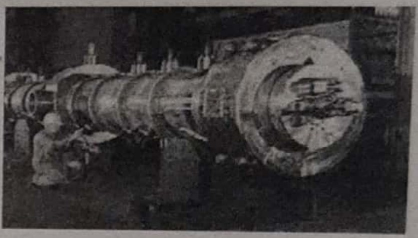




باستقرار عندي
product و بدخل feed
بطلع

④ Plug flow reactor



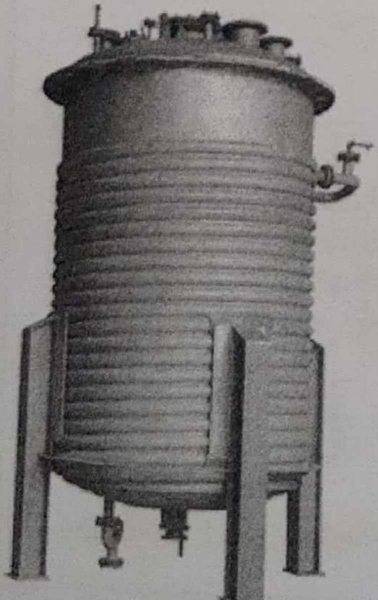
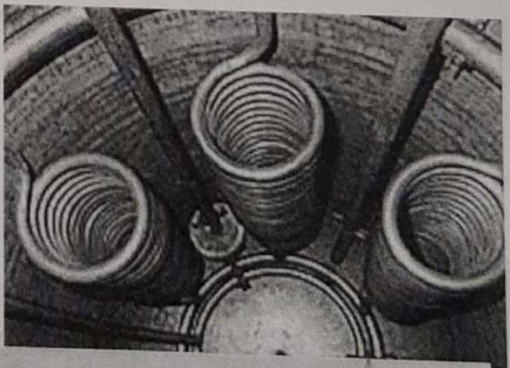
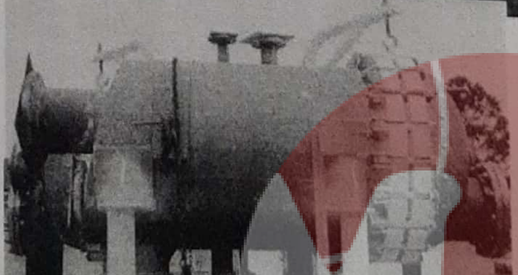


بكون عندي زي
pipe وبصير التفاعل

بستعمل اذا بدي
Perfect mix for reaction

بالمثال السابق عشان يتم
التفاعل بحتاج الـ
plug flow reactor لأنو
التفاعل exo.

Industrial Reactors

Subject: Rate law 11 / 10 / 2022

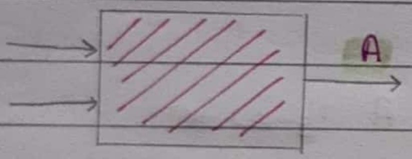
Rate law :-

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

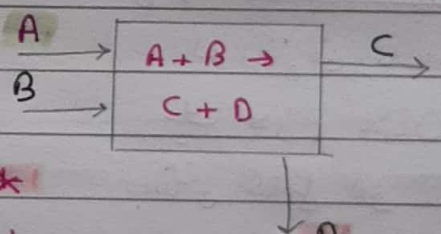
↳ واحد من التفاعلات بكون يمثل ال Key comp. أو المادة الموجودة بكمية أقل بالتالي المادة الثانية بتكون excess

↳ Forward rxn (irr. rxn)

كل ال A وال B تحولوا ل C و D



↓ بدنا نفرض هنا مصنع ثاني فيه unit قاعدة بتنتج A يعني A اجت من مكان ثاني لا لي plant لي اياه بالتالي A بتكون
↳ Key - component



* يعني أنا طلعت A من plant عشان بدي أنتج C من plant ثاني

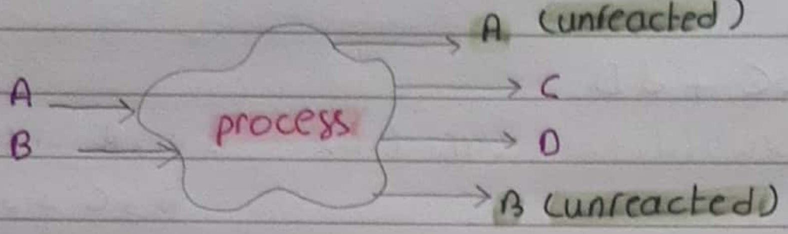
D → unwated product
↓
يعني بدي أحاول أقلل من D قدر الإمكان وأحصل على max C .

$$A + \frac{b}{a}B \longrightarrow \frac{c}{a}C + \frac{d}{a}D$$ → التفاعل لي فوق بنعيد كتابته بهاي الصورة ، وأنا بحتاج هاي الصورة عشان أعرف قديش عدد مولات B لي بتتفاعل مع A .

* كتبنا التفاعل بدلالة ال Key component.

حطينا ال stoichi. coeff. الها يساوي 1

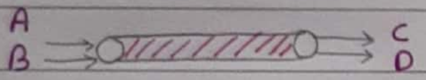
Subject: Rate law 11 / 10 / 2022



* ما هي احتمالات يطلع عندي مادة (unreacted) :-

1- أن يكون التفاعل reversible reaction (مستحيل كل A و B يتفاعلوا ويتحولوا لـ C و D).

2- طبيعة الـ reactor يلي بستخدمه مايكون فعّال 100% بالتالي A و B ما أخذو الوقت اللازم عشان يكتمل التفاعل.



* بحطوا A و B يمتزجو مع بعض لغاية ما يوصلو لنقطة معينة يتكون عندها D و C (يعني تركيز A و B بكون يقل لهاي النقطة).

لـ لنفرض المسافة أو الطول يلي لازم عشان يصير التفاعل بشكل كامل هو (3m) فمثلاً لو كان (1.5) ماراح يكون التفاعل فعّال راح يكون لسا عندي A و B ما تفاعلوا.

initial :-

C_{A_0} (N_{A_0})

C_{B_0} (N_{B_0})

C_{C_0} $(N_{C_0}) = 0$

C_{D_0} $(N_{D_0}) = 0$

هدول 0 لأنهم نواتج وما عندي recycle بالتالي مش موجودات بالبداية.

final :-

C_A (N_A)

C_B (N_B)

→ unreacted التفاعل مش totaly consumed

C_C (N_C)

C_D (N_D)

Subject : Rate law 11 / 10 / 2022

* كيف بدي أعرف أديش (تركيز ، عدد مولات ، flow rate) لل C_A أو C_B ... يلي طلعت عندي ؟! بعتمد على مفهوم ال conversion factor

* conversion = No. of moles of A (key comp.) reacted / initial No. of moles of A

X

$$X = \frac{(N_{A_0} - N_A)}{N_{A_0}}$$

→ الفرق بين عدد المولات الابتدائي والنهائي لل key comp. على عدد المولات الابتدائي.

↓ هاد على الأغلب بكون معروف من المختبر

مثلاً => أنا بكون عارف انو من التجربة كل 100% من A تحول منها 80% لـ C و D وضل 20% ما تفاعلوا

مولات A الناتجة

- $N_A = N_{A_0} - N_{A_0} X = N_{A_0}(1 - X)$

سالبة لأنو reactant

- $N_B = N_{B_0} \ominus \frac{b}{a} N_{A_0} X = N_{A_0}\theta_B - \frac{b}{a} N_{A_0} X = N_{A_0}(\theta_b - \frac{b}{a} X)$
- $N_C = N_{C_0} + \frac{c}{a} N_{A_0} X = N_{A_0}(\theta_C + \frac{c}{a} X)$
- $N_D = N_{D_0} + \frac{d}{a} N_{A_0} X = N_{A_0}(\theta_D + \frac{d}{a} X)$

assume =>

$\theta_B = \frac{N_{B_0}}{N_{A_0}} \rightarrow N_{B_0} = N_{A_0}\theta_B$, $\theta_C = \frac{N_{C_0}}{N_{A_0}}$, $\theta_D = \frac{N_{D_0}}{N_{A_0}}$

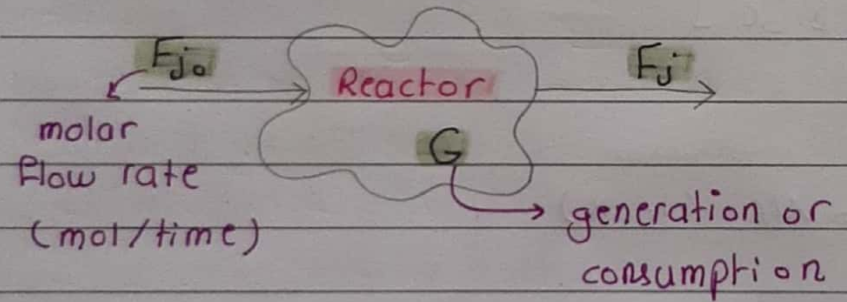
Subject: Rate law 11 / 10 / 2022

* θ_D & θ_C يساوو 0 إذا كان عندي recycle بكون الهم
حتمة .

* ليش بحتاج هاي الصورة يلي بدلالة θ ؟! بحتاجها لما أعمل تصميم لل
plug flow عشان بتصير المعادلة أسهل لما أدخلها على ال rate equa.
عشان N_{A0} مشتركة كلها راح تطلع برة التكامل فبتكون صورة سهلة للحل.

* هذا ال conversion يلي حكينا عنو بس بكون في حال عندي Batch reactor
لأنو بعتمد على عدد المولات الابتدائي والنهائي .

* في ال Batch system ما بحتاج أدرس ال energy Balance عشان معظم
التفاعلات بتشتغل على حرارة ثابتة isothermal system .



ومعكن يكون عندي accumelation

=> Material Balance :-

moles (in) − moles (out) + Gen or Cons = acc.

$$F_{j0} - F_j + \int^{V} r_j \, dV = \frac{d(N_j)}{dt}$$

معدل تغير سرعة التفاعل
بالنسبة للحجم

معدل تغير عدد المولات
بالنسبة للزمن .

Subject : Rate law 11 / 10 / 2022

$F_j = v \, C_j$

$$\frac{mol}{time} = \frac{\cancel{vol}}{time} \times \frac{mol}{\cancel{vol}}$$

$$v_0 C_{j0} - v C_j + \int^{V} \underline{\underline{r_j}} \, dV = \frac{dN_j}{dt}$$

↳ بتتغير وحدتها حسب
موضوع الفاعل و التفاعل
هون وحدتها بتكون $\frac{mol}{time \cdot vol}$

$$\frac{mol}{time \cdot \cancel{vol}} * \cancel{vol}$$

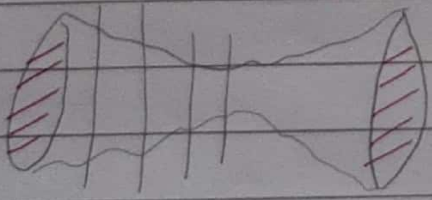
✱ Special case :- Batch reactor

$$\int^{V} r_j \, dV = \frac{dN_j}{dt}$$

$F_{j0} = F_j = 0$ ↓
لأنو بعد ما حطيت. كل اشي جوا
المفاعل بطل يمشي لا in ولا out

⇒ Types of Batch reactor :-

1- constant V
2- constant P → Piston زي
السيارة



→ هون مثلاً الحجم بتغير مع
الـ length لهيك بحتاج
آخذ تكامل لأنو التفاعل في كل
منطقة بكون مختلف ، اما هنا بدنا نفرض عنا cons V
بالتالي ما في داعي للتكامل.

Subject: Rate law 11 / 10 / 2022

معروف

$$\underbrace{r_j}\ V = \frac{dN_j}{dt}$$ → معروفة من معادلة ال conversion

هاي كيف أعرفها يعني!؟

↳ برجع للتفاعل بتعي

* بدنا نفرض انو التفاعل عنا elemantary rxn يعني بكتبه بهاي الصورة بدلالة ال C مرفوع لل stoich. coeff يعني ال rxn rate بتأثر بهاي ال stoich. coeff

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

↳ forward rxn

Rate of rxn

reactant

$$r_j = \frac{\mp}{j}\frac{dN_j}{dt} = K\, C_A^{a}\, C_B^{b}$$

product

→ non-elementary ⇒ $\frac{C_C^{2}\, C_D^{1.5}}{C_A} = r_j$

* مثل : ↳

① catalytic rxn.
② inzematic rxn.
③ polymerization rxn.
④ biological rxn.

* احنا بالعادة بدنا نفرض elemantary rxn

$$C = \frac{N}{V} \rightarrow r_j = \frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = K\, C_A^{a}\, C_B^{b}$$

Topic 2, Rate law

Last lecture

- ✓ Introduction to chemical reaction engineering.
- ✓ Why Chemical Engineers need to scale up the production rate of a chemical reaction.
- ✓ Effect of operating conditions on conversion, yield, and selectivity.

This lecture

- ✓ Types of reactions
- ✓ Rate law
- ✓ Reaction order

* Note :-
The general case for all reactions are reversible rxn & special case is irreversable, The majority of reactions in between.

Note: Parts of this lecture was obtained from notes of my Professor David Rockstraw – New Mexico State University

reversible ← 10% و irreversible ← 90% يعني ممكن التفاعل يكون

How fast this rxn proceeds to want the product ⇝ وهذا يعتمد حسب

ممكن 50% أو 80% ...

Definitions

⇝ بعض التعريفات لبعض أنواع الـ reactions

يكون عندي 2 liq تتفاعلو مع بعض ويكونو liq ثالث

$A + B \rightarrow C$
(in the same phase)

- ○ **Homogeneous Reaction:** Involves one phase
- ○ **Heterogeneous Reaction:** In multiple phases, a reaction usually occurs at the interface between phases. ⇝ 2 phase rxn
- ○ **Irreversible Reaction:** Proceeds in only one direction and continues in that direction until the reactants are exhausted. بتغير باتجاه واحد
- ○ **Reversible Reaction:** Can proceed in either direction, depending on the concentrations of reactants and products present relative to the corresponding equilibrium constants.

* Hetrogeneous rxn

① زي مثلاً لو جبت فحمة وحرقتها هون عندي 2phase الـ solid تحول لـ gas بوجود O_2.

② catalytic rxn لو كان عندي مادتين متفاعلات بالحالة الغازية وحطيت catalyst بالحالة الصلبة بيتم التفاعل على الـ surface لهاد الـ solid.

③ incematic rxn ...

▸ Subject : Rate law 13 / 10 / 2022

The max yeild to be obtained or the product

← لا يعتمد على ال feed يلي داخل أو التراكيز (يعتمد شوي)

لكن بشكل آخر هو يعتمد على ال identity of that rxn ، يعني قديش ال max conversion can be obtained from a rev rxn

ممكن يكون عندي rev rxn يعطينا أقصى طاقة بال conversion أو لتكوين product تكون 70% وال 30% بتكون unreacted يعني أنا محكوم بهاي ال 70% ، لهيك لما بدي أصمم reactor

وهذا ← I can go from (0 to 70%) يعتمد على ال Thermodynamic لهذا ال point view

لهيك ← interaction between the reactant

↓

My target to have this rev rxn (moved towards the irr.)

لـ يتم عن طريق :-

①

② ممكن أرفع الحرارة أو الضغط أو أقللهم حسب طبيعة ال situation

* يعني لو كان عندي gas phase (A) وعندي product (liq phase)

بالتالي لو زدت الضغط أنا قاعد بأثر على ال reactant عشان أضيف more reactants بالتالي I am shifting towards the products

← مثلاً إذا كان عندي طبيعة التفاعل endothermic يعني ال intermoleculer bonds بين ال reactant لما نعطيها حرارة بتقدد أكثر وهاي مزجية انو كسر هاي الرابطة بين الجزيئات بكون أسهل وبالتالي يتم التفاعل.

* أي تفاعل بحكمه شغلتين :-

① أديش راح يعطيني product في النهاية .

② بحكمنا بعملية الـ production rate سرعة التفاعل (rate of rxn) لي بتتأثر بالحرارة والضغط .

Rate Laws

For a general chemical reaction:

معدل تغير أو تفاعل A مع الزمن

$$[aA + bB \leftrightarrow cC + dD]$$

The rate of disappearance of the number of moles of *A* equals that of *B*, and equals the appearance of the number of moles of *C* and of *D* according to the expressions:

هاد الي بيكون جينفي بحكمها ال stoich. coeff. ratio

$$-\frac{1}{a}\frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{dN_B}{dt} = +\frac{1}{c}\frac{dN_C}{dt} = \frac{1}{d}\frac{dN_D}{dt}$$

سالبة لأنها متفاعلات

موجبة لأنها نواتج

هاد الحكي valied لأي نوع من الـ rxn ←

The rate of the chemical reaction with respect to species *i*, r_i:

$$r_i = \frac{1}{V}\frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles } i \text{ formed}}{(\text{volume of fluid})\ (\text{time})}$$

مثلاً عندي two beakers منهم 1L من الي ، الأول فيه 0.001 mol من A والثاني 0.001 mol من B التفاعل هون راح يكون بطيء لأن الـ 0.001 من A تقريباً 4 أو 5 جزيئات جوا الـ 1L يعني كل جزيء موجود بزاوية ونفس الاشي لـ B ، فلما نخلطهم فرصة التصادمات بين المتفاعلات بتكون ضعيفة يعني الحالل الكفقة فرصة انو يصير منها التفاعل بتكون أبطأ بالمقابل لو جبت تراكيز كبيرة من A و B راح يكون التفاعل كثير سريع .

* كل الكلوقات بتسعى للوصول الى الاستقرار سواء بالتفاعل مع مواد ثانية أو في مواد زي الغازات النبيلة والـ hydrocarbons معظمها stable ما بتتفاعل .

A rate law is an algebraic equation that relates $-r_i$ to species concentrations.

يعتمد على الـ activation energy ←

$$\left[-r_A = k_f(T)\, f(C_A, C_B, C_C, C_D, \ldots)\right]$$

$k_f(T)$ is the reaction rate constant:

- Species specific, therefore subscripted to reflect which species constant is making reference
- NOT really a constant, but is not a function of concentrations
- Described by kinetic theory of gases:

$$k_f(T) = Ae^{-\textcircled{E}/RT}$$

هاي هي لي بتلعب دور كبير في انو التفاعل يكون سريع أو بطيء

A ≡ pre-exponential factor (frequency factor)

E ≡ activation energy (J/mol)

R ≡ gas constant (8.314 J/mol·K, 1.987 cal/mol·K)

T ≡ absolute temperature (K)

K ← علاقتها عكسية مع E (تزيد بنقصان E)

K ← تزداد بزيادة الحرارة اذا كان التفاعل endo وتقل اذا كان exo

▸ Subject: Rate law 13 / 10 / 2022

* Rate of rxn :-

1- rate of rxn is directly prop. with. concentration.

2- interactions between A & B → كيف طبيعة ال interaction يلي يتم بين A & B ، مايكون عندي 1mol من A مع 2mol من B بتكون مزحمة التفاعل أسرع من لو كان 1mol ل 1mol لأنو الروابط والتصادمات بتكون عالية.

* The rate of rxn is a function of :-

1- operating condition. (مثل الحرارة)

2- concentrations.

3- identity of reaction.

2- concentration ⇝ ال rate of rxn هو عبارة عن معدل تغير ال ⟵ conc. with respect to time

معدل التغير ال ⇝ rather than ⟵ شو يعني ؟!
moles with respect to time

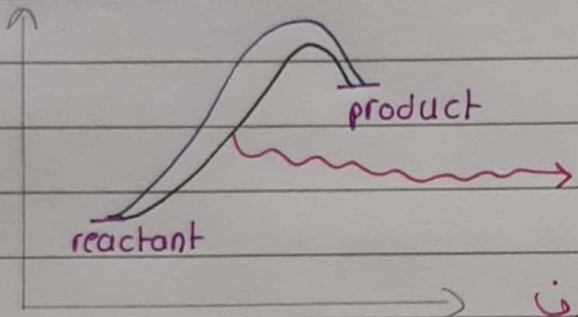
يعني لو جبت بيكر صغير سعته 1L وحطيت منه 1mol of A ونفس الاشي ل B وتفاعلوا ، وجبت تنك سعته 10 L وحطيت منه 10 mol من A ونفس الاشي B ، هل ال rate of rxn لهاد التفاعل بكون مساوي للبيكر الصغير ؟!

نعم ، لأنو ال ratio نفسها (10:10) = (1:1) بالتالي ال rate of rxn لايتأثر بعدد المولات بس يتأثر بال conc..

Subject : Rate law 13 / 10 / 2022

3- identity of rxn ⇝ شو يلي بخلي عندي تفاعلات بطيئة وثانية سريعة

* المادة A فيها جزيئات كل جزيء منهم الو Bond لنفرض ال Bond Force بين جزيئات A هي 10 وبين جزيئات D هي 20
مين بكسر الثاني !؟
ال 20 لأن ال energy عالية بتكسر ال 10 .



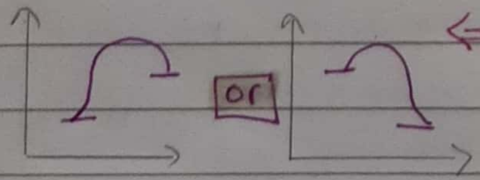
ال K له أكبر لأن ال E له أقل
يعني التفاعل أسرع ومزمة انو يتم
بتكون أسرع لهيك ال catalytic rxn الهدف
منها تغير بال structure بتع ال rxn
عشان تقل ال E ويصير التفاعل أسرع.

* لما يصير عنا تفاعل بين A و B راح تتكسر روابط وتنتج روابط جديدة
بتكون أكثر stable

$A + B \rightarrow AB$

↳ stronger bond → more stable compound

* كل تفاعل له ترند مختلف حسب
اذا endo أو exo ، ممكن
يكون ⇐



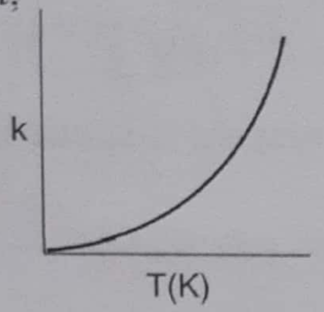
لنفرض K=0.1 يعني التفاعل بطيء كيف ممكن أزيد سرعة
هذا التفاعل؟! ← عن طريق رفع الحرارة
← اذا التفاعل endo زيادة ال T بتخلي التفاعل أسرع وال exo بالعكس.

Activation Energy:

$$k_f(T) = Ae^{-E/RT}$$

Arrhenius equation,

$$k = Ae^{-E/RT}$$



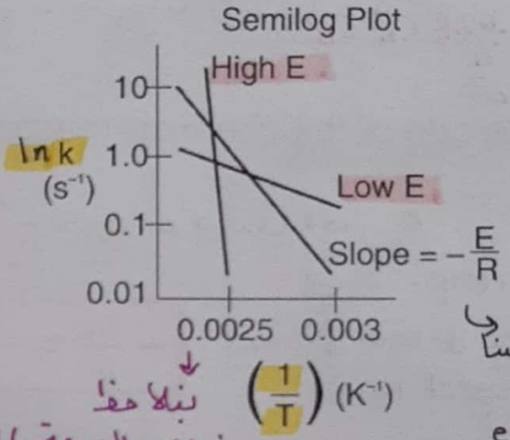
A ≡ pre-exponential factor (frequency factor)
E ≡ activation energy (J/mol)
R ≡ gas constant (8.314 J/mol·K, 1.987 cal/mol·K)
T ≡ absolute temperature (K)

↖ أخذت ln وطلعت المعادلة خطية

$$\left[\ \ln(k) = \ln(A) - \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T}\right)\ \right]$$

Form suggests a plot of ln(k) vs (1/T)

$slope = -\frac{E}{R}$ $\quad$ $Intercept = \ln(A)$

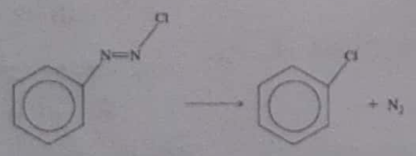


بنلاحظ
من هاي الرسمة لما E تكون قليلة الخط بكون أقرب انو يصير أفقي ولما E عالية الخط قريبا من انو يكون عمودي.

لو فرضنا عندي endo بالتالي low E هي الأسرع

Example 2.1 Determination of the Activation Energy

Calculate the activation energy for the decomposition of benzene diazonium chloride to give chlorobenzene and nitrogen



k (s⁻¹)	0.00043	0.00103	0.00180	0.00355	0.00717
T (K)	313.0	319.0	323.0	328.0	333.0

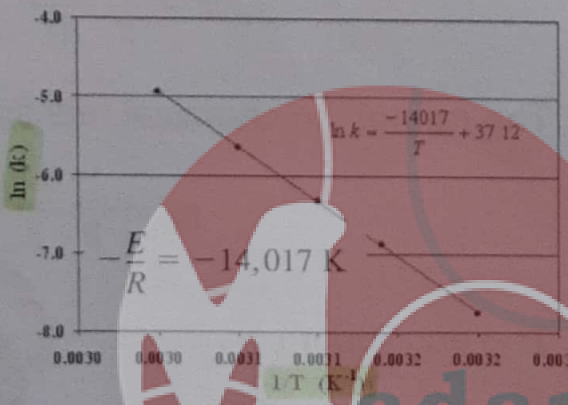
Solution

$$\ln k_A = \ln A - \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$E = (14{,}017\ \text{K})R = (14{,}017\ \text{K})\left(8.314\ \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)$$

$$E = 116.5\ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$k = 1.32 \times 10^{16}\ exp\left[-\frac{14{,}017\ \text{K}}{\text{T}}\right]$$



$$-\frac{E}{R} = -14{,}017\ \text{K}$$

باخذ ln k مع 1/T وبرسمهم راح يطلع خط مستقيم بحسب ميل هذا الخط ومنه بحسب قيمة E

الـ rate بتأثر بالـ conc مرفوع للـ stoich. coeff → elementary rxn

Special Case 1: irreversible, homogeneous reaction

$$a\,A + b\,B \overset{k_f}{\rightarrow} c\,C + d\,D$$

The rate of the chemical reaction with respect to species **A**, r_A:

هون الـ

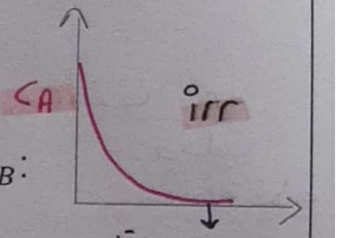
$r_B = -\frac{b}{a} k_f\, C_A^a\, C_B^b$

$$r_A = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = -k_f\, C_A^a\, C_B^b$$

stoich الـ ⇐

مهم

The rate of the chemical reaction with respect to species **B**, r_B:



الـ C_A بقل لغاية ما يصل الى الـ zero تقريبًا.

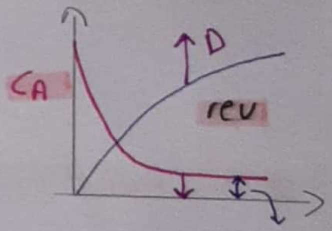
لو بدي اعتبر B ← $r_B = -\frac{1}{V}\frac{dN_B}{dt} = -k_f\, C_A^a\, C_B^b$

هي الـ key comp.
كل التفاعل بكون respect to B

$$\boxed{-\frac{r_A}{a} = -\frac{r_B}{b} = +\frac{r_C}{c} = +\frac{r_D}{d}}$$

#

يعني عندي forward و backward reaction



هاي الـ amount of A unreacted
يعني لو قدرت أقلل تركيز A للصفر تركيز النواتج راح يوصل للـ max

Special Case 2: reversible, homogeneous reaction

$$a\,A + b\,B \overset{k_{eq}}{\Leftrightarrow} c\,C + d\,D$$

The rate of the chemical reaction with respect to species **A**, r_A:

$$r_A = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = -k_f\, C_A^a\, C_B^b + k_b\, C_C^c\, C_D^d$$

The rate of the chemical reaction with respect to species **D**, r_D:

$$r_D = \frac{1}{V}\frac{dN_D}{dt} = k_f\, C_A^a\, C_B^b - k_b\, C_C^c\, C_D^d$$

The equilibrium constant $k_{eq} = \frac{k_f}{k_b}$

k_f → Forward

k_b → backward

① كلما كانت Kf أكبر بالتالي Keq أكبر والتفاعل goes to forward direction
A + B → C + D

② كلما كانت Keq أقل بكون C + D → A + B

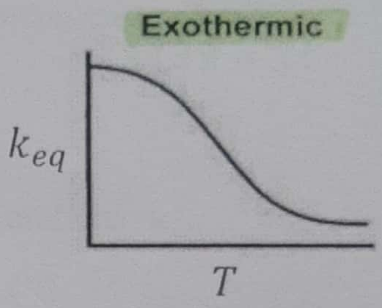
③ اذا Keq = 1 ← ما بكون عندي تفاعل

* عند الاتزان الـ r بتساوي zero
بالتالي الـ rate of forward = rate of backward

Reversible, homogeneous reaction $aA + bB \overset{k_{eq}}{\Leftrightarrow} cC + dD$

At equilibrium, $r_A = r_B = r_C = r_D = 0$:

$$\boxed{k_{eq} = \frac{k_f}{k_b} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}}$$



Generally

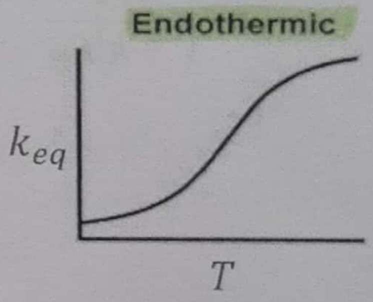
$k(T_0) = Ae^{-E/RT_0}$ and $k(T) = Ae^{-E/RT}$

k قسنا على refrance Temp

k على أي حرارة ثانية

$$\boxed{K_{eq}(T) = K_{eq}(T_1)\exp\left[\frac{\Delta H^\circ_{Rx}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right]}$$

* أخذنا الـ ratio بين الـ K(T₀) والـ K(T) وطلعتلنا هاي المعادلة



* endo ← كل ما زدت الحرارة الـ Keq تزداد بالتالي الـ kf تزيد على حساب الـ kb والـ exo بالعكس.

Example 2.2 Reversible reaction

Consider the dehydrogenation reaction of benzene to produce Heptalene. What is the net rate of reaction?

$$2C_6H_6 \underset{k_{-B}}{\overset{k_B}{\rightleftarrows}} C_{12}H_{10} + H_2$$

Solution

$$2B \underset{k_{-B}}{\overset{k_B}{\rightleftarrows}} D + H_2$$

Benzene (B) is being depleted by the forward reaction

$2C_6H_6 \xrightarrow{k_B} C_{12}H_{10} + H_2$ ⇨ $r_{B,\text{forward}} = -k_B C_B^2$

For the reverse reaction between heptalene (D) and hydrogen (H_2),

$C_{12}H_{10} + H_2 \xrightarrow{k_{-B}} 2C_6H_6$ ⇨ $r_{B,\text{reverse}} = k_{-B} C_D C_{H_2}$

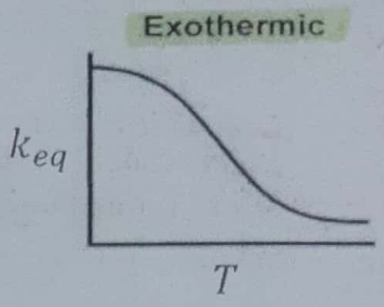
$r_B \equiv r_{B,\text{net}} = r_{B,\text{forward}} + r_{B,\text{reverse}}$ ⇨ $r_B = -k_B C_B^2 + k_{-B} C_D C_{H_2}$

* عند الاتزان ال r بساوي zero
بالتالي ال rate of forward = rate of backward

Reversible, homogeneous reaction $aA + bB \overset{k_{eq}}{\Leftrightarrow} cC + dD$

At equilibrium, $r_A = r_B = r_C = r_D = 0$:

$$\boxed{k_{eq} = \frac{k_f}{k_b} = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}}$$



Generally

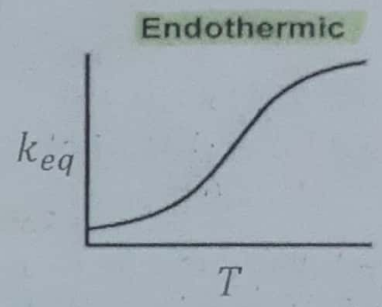
$$k(T_0) = Ae^{-E/RT_0} \quad \text{and} \quad k(T) = Ae^{-E/RT}$$

قسنا K على refrance Temp

k على أي حرارة ثانية

$$\boxed{K_{eq}(T) = K_{eq}(T_1)\exp\left[\frac{\Delta H^\circ_{Rx}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right]}$$

* أخذنا ال ratio بين K(T₀) وال K(T) وطلعتلنا هاي المعادلة



* endo ← كل ما زدت الحرارة ال Keq تزداد بالتالي kf تزيد على حساب ال kb وال exo بالعكس ✗.

Example 2.2 Reversible reaction

Consider the dehydrogenation reaction of benzene to produce Heptalene. What is the net rate of reaction?

عندي 2mol من ← $2C_6H_6 \underset{k_{-B}}{\overset{k_B}{\rightleftarrows}} C_{12}H_{10} + H_2$ ⇝ هاد التفاعل بالبداية ال rate الو بكون سريع جدًا بعدين مع الزمن يقل ويقل ليوصل لمرحلة الاتزان يلي بكون عندها net rate = 0

هاي المعادة تفاعلات والتفاعل reversible

Solution

$$2B \underset{k_{-B}}{\overset{k_B}{\rightleftarrows}} D + H_2$$

Benzene (B) is being depleted by the forward reaction

$$2C_6H_6 \xrightarrow{k_B} C_{12}H_{10} + H_2 \quad \Rightarrow \quad r_{B,\text{forward}} = -k_B C_B^2$$

For the reverse reaction between heptalene (D) and hydrogen (H_2),

$$C_{12}H_{10} + H_2 \xrightarrow{k_{-B}} 2C_6H_6 \quad \Rightarrow \quad r_{B,\text{reverse}} = k_{-B} C_D C_{H_2}$$

$$r_B \equiv r_{B,\text{net}} = r_{B,\text{forward}} + r_{B,\text{reverse}} \quad \Rightarrow \quad r_B = -k_B C_B^2 + k_{-B} C_D C_{H_2}$$

ال net بكون 0

عند الاتزان هاي الها قيمة ثابتة

وهاي كمان الها قيمة ثابتة

⇝ عند الاتزان $r_{For} = r_{rev.}$ → بس بعكس الاتجاه

How fast thes rxn to proceed عن دور بتلعب
كلما كان ال Reaction order عالي كلما كان التفاعل سريع
جداً وكلما قلت بمشي بطئ لحتى نوصل ل

Reaction Order

- zero order of rxn ↗

* اذا التفاعل فقط بتأثر بال identity of that rxn rather than the other external factor such as concentration → فهذا بيكون أبطأ rxn مقارنة بال other order of rxn.

① elementary rxn =>

بتأثر بال stoich. coeff

$$-r_A = kC_A^{\alpha}C_B^{\beta}$$

- order in A = α
- order in B = β
- overall order = α + β

↳ ال net order of rxn ← هو ماصل جمع α & β

ال order بعتمد على ال conc ، بقدر أرفع ال rate أو أزيده حسب حاجتي.

② non-elementary rxn =>

$$-r_A = \frac{kC_A}{1 + k'C_B}$$

- Low C_B: n = 1 (w.r.t. A)
- High C_B: n_A = 1, n_B = -1 (*apparent* orders)

↳ لو كان تركيز B قليل جداً بيصير الكمام هون 1 يعني عندي first order.

* * لو بدخل pure من A على ال reactant بالتالي ال B صغر يعني ماعندي B بالبداية فبكون ال order of rxn يساوي 1 ، ماببلش ال B تكون بصير في تأثير للمقام يعني ال rate بقل.

* منشان كيف بدي أحافظ على ال rate يضل سريع زي ماهو:

① بنخفف A زيادة لل feed عشان أقلل تأثير الكمام وبكون ال C عالي بالتالي بحافظ على ال rate of order.

② بدخل B على ال feed بالتالي الكمام بتزايد مقارنة بالبسط وال rA يقل ، لهيك معظم ال reactor بتكون recycle

Units of reaction constants

ال rate of rxn هي function بال conc with respect to time او ال product with respect to time ↗

The unit of the reaction constant depends on the order of reaction whether is it zero, first, second or higher order.

↳ بشكل عام ال units لل rate const. مختلفة حسب طبيعة ال rxn اذا first, ولا zero ...

$$A \rightarrow \text{Products}$$

with an overall reaction order *n*. The units of rate, $-r_A$, and the specific reaction rate, *k* are

$$\{-r_A\} = [\text{concentration/time}]$$

$$\boxed{\{k\} = \frac{[\text{concentration}]^{1-\textcircled{n}}}{\text{time}}} \rightarrow \text{order of rxn}$$

Example 2

* لما يكون التفاعل (non-elemantary) مش ضروري يكون واحد من ال
order لي تحت ممكن n=1.5 لهيك عشان أطلع وحدة K بستعمل المعادلة
العامة ↓

Example 2.3 Reaction order and unit of reaction constant

What is the unit of zero order, first order, second order, and third order reaction?

Solution

① Zero-order ($n = 0$): $-r_A = k_A$: $\{k\} = \text{mol/dm}^3\text{/s}$

② First-order ($n = 1$): $-r_A = k_A C_A$: $\{k\} = \text{s}^{-1}$

③ Second-order ($n = 2$): $-r_A = k_A C_A^2$: $\{k\} = \text{dm}^3\text{/mol/s}$

④ Third-order ($n = 3$): $-r_A = k_A C_A^3$: $\{k\} = (\text{dm}^3\text{/mol})^2\text{/s}$

Key reactant

The reaction equation $aA + bB \rightarrow cC + dD$

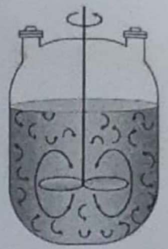
can be written in terms of a key reactant such as A as

$$\mathrm{A} + \frac{b}{a}\mathrm{B} \rightarrow \frac{c}{a}\mathrm{C} + \frac{d}{a}\mathrm{D}$$

The relative rates of reaction can be written either as

$$\boxed{\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d}} \quad \text{or} \quad \boxed{\frac{r_A}{-a} = \frac{r_B}{-b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d}}$$

Key reactant and reacton conversion



If the reaction takes place in a batch vessel and reactant A is the basis of calculation

$$A + \frac{b}{a}B \rightarrow \frac{c}{a}C + \frac{d}{a}D$$

- ○ N_{Ao} is the number of moles of A initially present in the reactor
- ○ N_A is the number of moles of A left after the reaction

Then, the number of male of A consumed during reaction with B to form C and D is

$$N_{consumed} = N_{Ao} - N_A$$

$N_A <<< N_{Ao}$ ↳ عادة بتكون أقل بكثير من N_{Ao}

The reaction conversion, x is the ratio of the number of moles of A consumed to that initially presented.

$$\boxed{x = \frac{N_{consumed}}{N_{Ao}} = \frac{N_{Ao} - N_A}{N_{Ao}}}$$

conversion with respect to key component

* specially if I have flow reaction or reactant are flowing & product are flowing with the process & the process is cont, so I should get a total number of mole & compare it with product or unreacted material.

Relating conversion to number of moles of other species in reactor

$$A + \frac{b}{a}B \rightarrow \frac{c}{a}C + \frac{d}{a}D$$

$$\boxed{x = \frac{N_{consumed}}{N_{Ao}} = \frac{N_{Ao} - N_A}{N_{Ao}}}$$

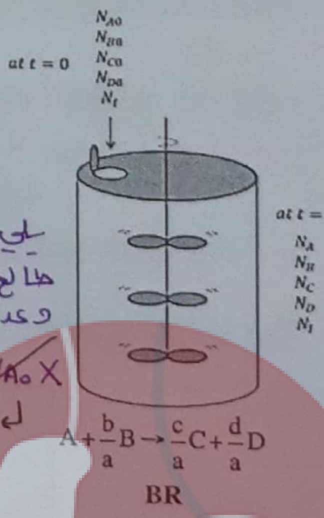
Species	Initially (mol)	Change (mol)	Remaining (mol)
A	N_{A0}	$-(N_{A0}X)$	$N_A = N_{A0} - N_{A0}X$
B	N_{B0}	$-\frac{b}{a}(N_{A0}X)$	$N_B = N_{B0} - \frac{b}{a}N_{A0}X$
C	N_{C0}	$\frac{c}{a}(N_{A0}X)$	$N_C = N_{C0} + \frac{c}{a}N_{A0}X$
D	N_{D0}	$\frac{d}{a}(N_{A0}X)$	$N_D = N_{D0} + \frac{d}{a}N_{A0}X$
I (inerts)	N_{I0}	–	$N_I = N_{I0}$
Totals	N_{T0}		$N_T = N_{T0} + \underbrace{\left(\frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1\right)}_{\delta} N_{A0}X$

δ ← مجموع ال stoich. coeff

لي داخل بيساوي لي طالع لهيك وجوده وعدمه نفس الاشي

$N_I = N_{I0} \cancel{\pm \frac{i}{a} N_{A0}X}$

ما بروح لأنو ال inert لا يتفاعل



* ممكن كمان أرد على ال reactor خاصة إذا كان ال reaction higly exo بدخل ال material in diluted form ولحتى هاد الحكي بدخل معها inert ، لما يكون liq بدخل كمية كبيرة من الي مع ال the dilute the rxn & allow لهيك بالكاليش N_2 بدخل معاها gas وإذا كان of the rxn to proceeds slowly

▸ Subject : Rate law 16 / 10 / 2022

Extent of reaction :-

↳ معدل تغير عدد المولات
with respect to there
stoich. coeff.

$$(-\nu_A)A + (-\nu_B)B \longrightarrow \nu_C C + \nu_D D$$

$$A + \frac{(-\nu_B)}{(-\nu_A)}B \longrightarrow \frac{\nu_C}{(-\nu_A)}C + \frac{\nu_D}{(-\nu_A)}D$$

↓

$$\frac{r_A}{\nu_A} = \frac{r_B}{\nu_B} = \frac{r_C}{\nu_C} = \frac{r_D}{\nu_D}$$

$$\xi = \frac{dN_i}{\nu_i} = \frac{N_i - N_{i0}}{\nu_i} \rightarrow N_i = N_{i0} + \nu_i \xi$$

ν_i:
- − → reactant
- + → product

$$\xi = \frac{N_{A0}X}{\nu_{key}}$$ → علاقة الـ conversion مع الـ ξ.

This can also be written in terms of a molar flow as, $\dot{n}_i = \dot{n}_{i0} + \nu_i \xi$.

Extent of rxn :- → مقارنة بين الـ X والـ ξ

X
↓
related the conc. with respect to the initial value

ξ
↓
ما يهمني الـ initial value

* في المادة الـ X هي عبارة عن ξ
لكن الاختلاف : ↖

► Subject : Rate law 16 / 10 / 2022

$\xi = \frac{dN_i}{\nu_i} = \frac{N_i - N_{i0}}{\nu_i}$ $X_i = \frac{-dN_i}{N_{i0}} = \frac{N_{i0} - N_i}{N_{i0}}$

$N_A = N_{A0} - N_{A0} X$ $N_A = N_{A0} - \xi$

$N_B = N_{B0} - b/a \, N_{A0} X$ $N_B = N_{B0} - b\xi$

$N_C = N_{C0} + c/a \, N_{A0} X$ $N_C = N_{C0} + c\xi$

$N_D = N_{D0} + d/a \, N_{A0} X$ $N_D = N_{D0} + d\xi$

Example (2.4) :-

Consider this simple rxn $A \rightarrow B$, if this is first order, then the rate can be given by =>

$$-r_i = kC_i$$

C_i is the concentration of i & can be related to the number of moles N_i by

$$N_i = C_i V$$

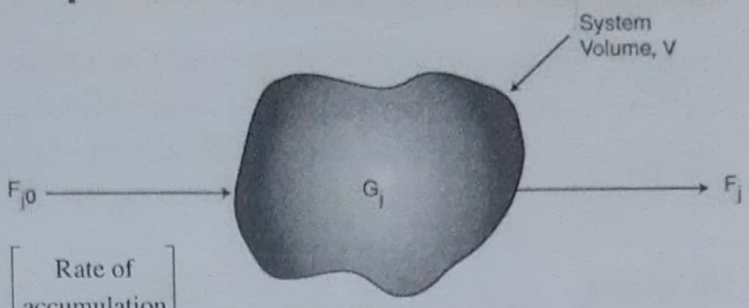
for constant volume reactor, V, or, to the molar flow rate $\dot{n}_i$, by

$\dot{n}_i = C_i v \rightarrow -r_i = \frac{k}{v} \dot{n}_i$

$\dot{n}_i = \dot{n}_{i0} + \nu_i \xi \rightarrow -r_i = \frac{k}{v} (\dot{n}_{i0} + \nu_i \xi)$

The general mole balance equation

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$



Rate of flow of *j* into the system (moles/time)	−	Rate of flow of *j* out of the system (moles/time)	+	Rate of generation of *j* by chemical reaction within the system (moles/time)	=	Rate of accumulation of *j* within the system (moles/time)
In	−	**Out**	+	**Generation**	=	**Accumulation**
F_{j0}	−	F_j	+	G_j	=	$\frac{dN_j}{dt}$

↑ هاد بعتمد على طبعة الـ reactor وهذا يلي بميز الـ Reactor الثانية عن بعض.

$$G_j = \int^V r_j \, dV$$

$$\frac{moles}{time} = \frac{moles}{time \cdot volume} \cdot volume$$

$$G_j = r_j \cdot V$$

← هاي معادلة عامة لكل أنواع الـ reactor

$$\boxed{F_{j0} - F_j + \int^V r_j \, dV = \frac{dN_j}{dt}}$$

* الـ Tubeler reactor بالبداية الـ reactant دخلت بتراكيز عالية بالتالي التفاعل بكون سريع بضل مكمل بلش يتحول الـ A والـ B لـ C و D يعني الـ rate ، الهم بلش يقل بالتدريج حتى آخر level بهاد الـ reactor الي أنا بدي أطلع الـ product عنده يعني الـ rate وصل لـ 0 ، او وصلت للاتزان أو الي وقفت التفاعل بهاي الحالة الـ rate بقل مع الزمن لهيك على كل volume راح يكون عندي قيم مختلفة للـ rate عشان هيك بنعمل تكامل ، التكامل كأنه الـ average of ~~control~~ rate of rxn within the hole control volume.

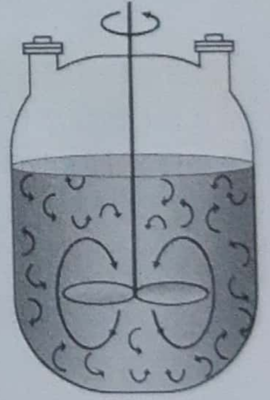
Batch reactor

↲ بالعادة الـ process الهندسية الكيميائية (التفاعلات الكيميائية) بنعتبرها steady state

$$\boxed{F_{j0} - F_j + \int^V r_j \, dV = \frac{dN_j}{dt}}$$

$$F_{j0} = F_j = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dN_j}{dt} = \int^V r_j \, dV$$

↲ هاد الحد بكون موجود بس بالـ Batch أما بالحالات الثانية بكون



If the reaction mixture is perfectly mixed there is no variation in the rate of reaction throughout the reactor volume

cero ←
steady state

$$\boxed{\left[\frac{dN_j}{dt} = r_j V\right]}$$

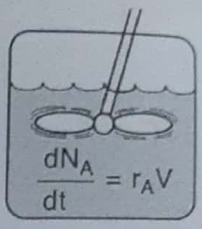
*لو سألني شو الزمن يلي بحتاجه لحتى أقلل التركيز %15 :-

يعني $N_A = N_{A0}(0.1)$ ←

$\frac{1}{K}\int_{N_{A1}}^{N_{A0}} \frac{1}{N_A} dN_A \rightarrow \frac{1}{K}\ln\frac{N_{A0}}{N_A} \rightsquigarrow 0.1 N_{A0} \rightarrow$ وبنكمل

Example 2.4 Estimation of reaction time in batch reactor

consider the isomerization of species A in a batch reactor. As the reaction proceeds, the number of moles of A decreases, and the number of moles of B increases. What is the time needed to decrease the concentration of A from N_{Ao} to N_A ?



Batch Reactor

Solution

$$A \longrightarrow B$$

$$\frac{dN_A}{dt} = r_A V \quad \Rightarrow \quad dt = \frac{dN_A}{r_A V}$$

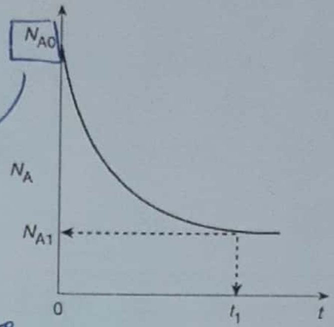
$$t_1 = \int_{N_{A1}}^{N_{A0}} \frac{dN_A}{-r_A V}$$

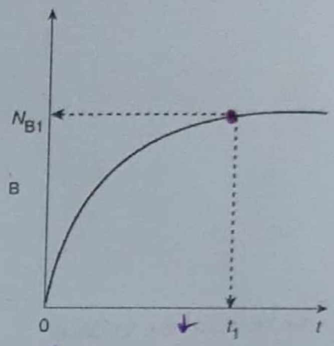
$\int_{N_{A1}}^{N_{A0}} \frac{1}{K N_A} dN_A$

$-r_A = KC_A$

$V = N_A/C_A$

أنا بلشت من N_{A0}
ومع الزمن بلشت تقل
بشكل exponentialy لغاية
ماوصل ل N_{A1}





هون A استهلكت بس
ال B بلش يزيد تركيزها

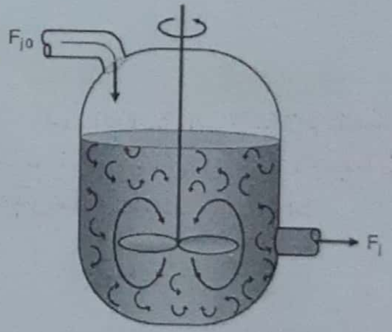
← لنفرض عشان يخلص التفاعل بدو 3 ساعات
ولهاي النقطة (0) بدو نص ساعة مهل ضروري استنى؟! لا، لازم أشغل الإحساس الهندسي، مش
دائمًا ضروري أوصل لل final value لأنو ممكن يؤثر على ال
operating cost

عندي in و out بشكل مستمر

Continuous-Stirred Tank Reactor (CSTR)

أما ال (CSTR) أنا
I am controlling
هذا الزمن بشكل مستمر
إذا نهمنا ال volume ل flow rate

$$\boxed{F_{j0} - F_j + \int^V r_j\, dV = \frac{dN_j}{dt}}$$



CSTR operated at a steady state and constant volume

$$F_{j0} - F_j + \int^V r_j\, dV = \frac{dN_j}{dt} \quad \Rightarrow \quad \frac{dN_j}{dt} = 0 \quad \text{and} \quad \int^V r_j\, dV = V r_j$$

ماعندي variation ل volume
مع الزمن ولا على ال rate of rxn
يعني ال rate of rxn بكل الأماكن نفسه
هذا الحكي بال Batch لهيك كان بال design
ال Batch يعني الزمن يلي بحتاجه لأحقق
conversion، بال Batch ← I am not
controlling the feed flowrate &
product flow rate ← بحكم
وبعني الزمن ←

$$\boxed{V = \frac{F_{j0} - F_j}{-r_j}}$$

← الحجم اللازم لتحويل عدد المولات من
F_{j0} ل F_j ← with respect
لطبيعة هذا ال reaction

هو المفروض يكون موجود لهاد التصميم لهيك بال
CSTR ← we need to find, what is the
required size (volume) for that reactor to acheive conversion Based on F_j, F_{j0}.

* داخل عندي A و B الـ Flow rate الهم 10 اختلطوا وأخذو دقيقة
بعدين طلعو فبكون هاد الزمن هو الـ space time الـ Flow rate شغال بس
فترة مكوثهم داخل الـ CSTR هذا هو الـ space time

The molar flow rate F_j is just the product of the concentration of species j and the volumetric flow rate v

$$F_j = C_j \cdot v$$

$$\boxed{\begin{array}{c} F_j = C_j \cdot v \\ \dfrac{\text{moles}}{\text{time}} = \dfrac{\text{moles}}{\text{volume}} \cdot \dfrac{\text{volume}}{\text{time}} \end{array}}$$

هاي المعادلة بنحسب منها الـ volume
لأي order

$$V = \frac{F_{j0} - F_j}{-r_j} \quad \Rightarrow \quad V = \frac{v_0 C_{A0} - v C_A}{-r_A}$$

$V_0 = v$
↓
system under constant level in the reactor

$$\therefore V = \frac{V_0 (C_{A0} - C_A)}{-r_A}$$

$\frac{V}{V_0}$ = time
↓
space time

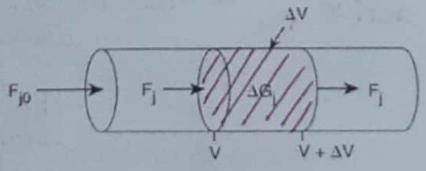
الزمن يلي مفروض الـ reactant تختلط مع بعض داخل الـ reactor حتى يعطينا الـ conversion المطلوب.

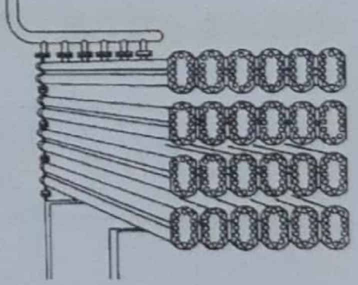
بما انو عندي steady state
(معدل تغير عدد المولات بالنسبة
للزمن) لكن إذا تذبذب
الـ flow rate ما بين الـ
in والـ out راح يرتفع
مستواها داخل الـ reactor
وينزل يعني صار unsteady
بس احنا بنفرض لحتى يتم التفاعل
انو عنا steady state

عندي feed داخل بـ conc. عالي مع الزمن هذا الـ conc. بقل بالمقابل الـ conc. للـ product
راح يزيد بالتالي عنا variation للـ conc للـ reactant ← with respect to length if cross sectional area is constant
لهيك بنحتاج تكامل لأنو الـ conc بتغير مع الـ volume
rate بتغير مع الـ volume

Tubular Reactor (PFR)

$$\boxed{F_{j0} - F_j + \int^{V} r_j \, dV = \frac{dN_j}{dt}}$$





Molar flow rate of species j In at V moles/time	−	Molar flow rate of species j Out at (V+ΔV) moles/time	+	Molar rate of *Generation* of species j within ΔV moles/time	=	Molar rate of *Accumulation* of species j within ΔV moles/time
In	−	**Out**	+	**Generation**	=	**Accumulation**
$F_j\|_V$	−	$F_j\|_{V+\Delta V}$	+	$r_j \Delta V$	=	0

Subject : Rate Flow   18 / 10 / 2022

* لو كان التفاعل zero أو first order أي واحد له size أكبر ؟!

1st order

$r_A = -K C_A$

$$V = \frac{V_0 (C_{A0} - C_A)}{K C_A}$$

$C_A = C_{A0}(1 - X)$

$= C_{A0} - C_{A0} X$

$\Rightarrow C_{A0} - C_A = C_{A0} X$

$$V = \frac{V_0 C_{A0} X}{K C_{A0}(1 - X)}$$

$$V = \frac{V_0}{K} \frac{X}{1 - X}$$

For $X = 0.7$

$$V = \frac{0.7}{0.3} = 2.33 \text{ L}$$

zero order

$-r_A = K$

$$V = \frac{V_0 (C_{A0} - C_A)}{K}$$

$$= \frac{V_0 C_{A0} X}{K}$$

For $X = 0.7$

$V = 0.7 \text{ L}$

assume → $C_{A0} = 1$ mol/L

$V_0 = 1$ L/min

$K = 1$

* ال first order ال v له أعلى من ال zero.

* كلما زاد ال order كلما زاد ال rate بالتالي المقام يزيد على حساب ال K

← بيعتمد أكثر من factor :-

① طبيعة ال rate constant

② طبيعة ال conc.

Subject : Rate flow 18 / 10 / 2022

$A + B \xrightarrow{K_f \uparrow} C + D$ → Kf جدًا عالية

$A + B \underset{K_b \downarrow}{\overset{K_f \uparrow}{\rightleftharpoons}} C + D$ → Kf عندي عالية

بس في شوية Kb

$A + B \underset{K_b \downarrow}{\overset{K_f \uparrow}{\rightleftharpoons}} C + D$ → $K_f = K_b$

اذا K عالية

ال rate عالي

$-r_A = \uparrow K \; C_A \downarrow$

عشان هاي الصيغة تضل ثابتة

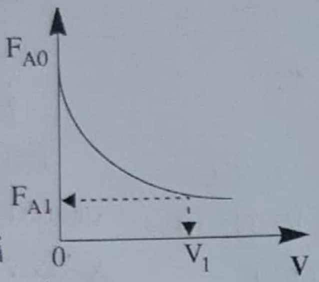
اذا هاي زادت كثير

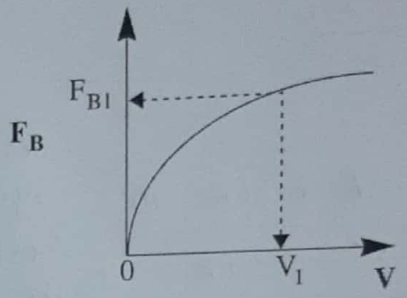
هاي راح تقل كثير

$$F_j|_V \quad - \quad F_j|_{V+\Delta V} \quad + \quad r_j \Delta V \quad = \quad 0$$

Dividing by ΔV and rearranging $\Rightarrow$ $\left[\dfrac{F_j|_{V+\Delta V} - F_j|_V}{\Delta V}\right] = r_j$

$$\boxed{\frac{dF_j}{dV} = r_j} \Rightarrow V = \int_{F_A}^{F_{A0}} \frac{dF_A}{-r_A}$$





F_{A0} ← بلشت من حد معين وبلش بنزل exponentially

لو بدي أصمم reactor بدي أختار the optimum size Based on my optimum conversion, not necessary all the time the x 100% is the optimum

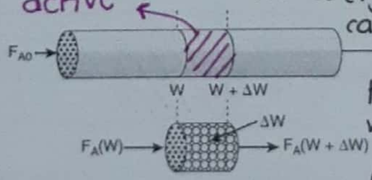
مش ضروري 80٪ ممكن 65٪ ← is optimum ← لأنو بعملي saving لل operating cost.

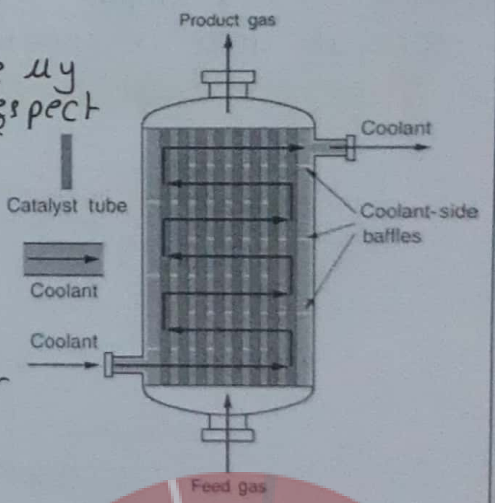
منه catalyst يتم ال rxn علية ممكن يكون هذا ال reactor فقط ال conc عالي على منطقة معينة بتكون (active) وباقي المناطق بتكون غير نشطة بالتالي أنا

Packed-Bed Reactor (PBR)

I have to rate my design with respect to the weight of catalyst in the volume of the reactor

active





$$\boxed{F_{j0} - F_j + \int^V r_j \, dV = \frac{dN_j}{dt}}$$

In – *Out* + *Generation* = *Accumulation*

$$F_{A|W} \quad - \quad F_{A|(W+\Delta W)} \quad + \quad r'_A \Delta W \quad = \quad 0$$

معدل تغير كتلة ال catalyst

$$(r'_A)\Delta W \equiv \frac{\text{moles } A}{(\text{time})(\text{mass of catalyst})} \cdot (\text{mass of catalyst}) \equiv \frac{\text{moles } A}{\text{time}}$$

سابقاً كانت وحدة ال rate of rxn mol/time/volume أما هون صارت كتلة ال catalyst

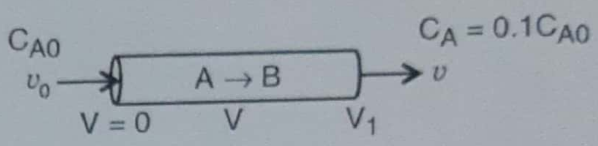
$$\boxed{\frac{dF_A}{dW} = r'_A} \Rightarrow W = \int_{F_{A0}}^{F_A} \frac{dF_A}{r'_A} = \int_{F_A}^{F_{A0}} \frac{dF_A}{-r'_A}$$

بدي أنزل ال ~~volume~~ conc لـ 10% أديش ال
volume يلي بحتاجه اذا كان عندي
first order

Example 2.5 Sizing of reactors

The bellow reaction is first order in A, $-r_A = k\,C_A$, and is carried out in a tubular reactor in which the volumetric flowrate, $v = 10\ \mathrm{L/min}$, is constant, i.e., $v_o = v$. What will be the volume of this reactor to reduce the initial concentration to 10%?

$k = 0.23\ \mathrm{min}^{-1}$



Solution

$$A \longrightarrow B$$

$$\frac{dF_A}{dV} = r_A \quad \text{and} \quad -r_A = kC_A$$

$$\frac{dF_A}{dV} = \frac{d(C_A v)}{dV} = \frac{d(C_A v_0)}{dV} = v_0\frac{dC_A}{dV} = r_A \quad \Rightarrow \quad -\frac{v_0\,dC_A}{dV} = -r_A = kC_A$$

$$-\frac{v_0}{k}\int_{C_{A0}}^{C_A}\frac{dC_A}{C_A} = \int_0^V dV$$

$$\boxed{V = \frac{v_0}{k}\ln\frac{C_{A0}}{C_A}} \quad \Rightarrow \quad V = \frac{10\ \mathrm{dm^3/min}}{0.23\ \mathrm{min}^{-1}}\ln\frac{C_{A0}}{0.\cancel{0}1C_{A0}} = \frac{10\ \mathrm{dm^3}}{0.23}\ln 100 = 200\ \mathrm{dm^3}$$

لو حكينا بدنا x=50
بنحكي انو $C_A = C_{A0}(1-X)$
و بنحطها بالقانون يلي طلع وبنعوض ال
conversion

Stoichiometry in liquid and gas systems

↲ هي علاقة المواد مع
بعضها المتفاعلات مع
المتفاعلات والنواتج مع
النواتج ، أو إلها علاقة
بال conversion

* أحيانًا بحتاج أعبر عن ال design equation بدلالة ال conc ، ليش :-

① لأنو لما أحكي conc يعني (quantity / volume) قديش المولات لكل (1 L) وهي نفسها تقادل لكل (10 L) ← يعني $(3/1L = 30/10L)$ <= نفس ال conditions ال conc ثابت ، لكن ال flow rate لما يكون داخل بتركيز عالي مثلًا 10 ton/day والثاني 1ton/day الأول بدخل بسرعة عالية جدًا مفروضة التفاعل الي يحصل بين المتفاعلات تكون قليلة لأنو ال time اللازم لينفاعلوا مع بعض يختلف عن ال 1ton يلي دخلت بطئ وأخذت وقتها ليصير ويتم التفاعل.

② لما يكون عندي liq ال volumetric flow rate يلي داخل هو نفسه يلي طالع لأنو incompressible fluid بالتالي ما عندي variation ال density لا تتغير ، أما لو داخل gas وكان في packing المنفذ راح يزيد والحركة تقير بطيئة فال (v) راح يتغير عن لو ما كان عنا packing ومش كل ال packing بيكون homo ممكن جزء dense وجزء آخر expanded بالتالي ال (v) يتغير وهذا بشكل غير مباشر يؤثر على ال conversion

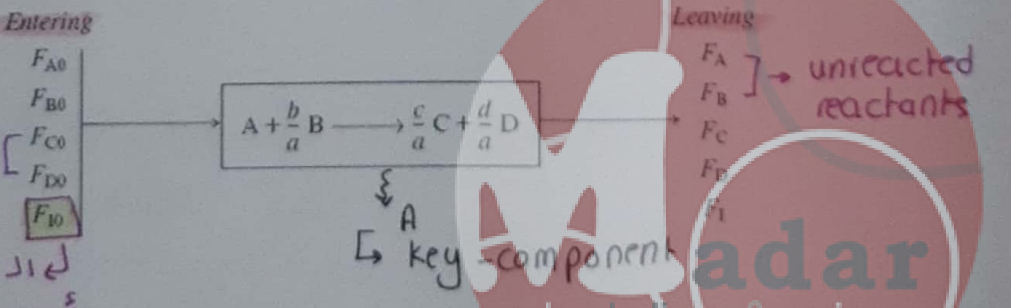
Concentration Flow System can be presented in term of molar flowrate, F_A and volumetric flowrate, υ as :

$$C_A = \frac{F_A}{\upsilon}$$

لأي flow sys هاي هي علاقة التركيز بال molar flow rate وال volumetric flow rate

However, for liquid phase Flow System the initial volumetric flowrate is equal to the final volumetric flowrate: $\upsilon = \upsilon_0$

For the chemical reaction:



بيكون الهم تراكيز داخلة في حال كان عنا recycle

لل inert وظيفته يأخذ heat أو يعطي heat حسب هو داخل ساخن أو بارد. (يرمز بتقل dilution أو control لل reaction)

$\theta_i \rightarrow$ ratio of initial reactant with respect to that of A or product

أو بعلاقة ال conc

أو ال mole fraction ← وأخذت للمادة مع عل تراكيز المواد يلي داخل ال reactor

كتبنا المعادلة بدلالة ال conversion ، هاد الحكي صح بس للـ incompressible fluid

The concentration of A becomes $C_A = \frac{F_A}{\upsilon} = \frac{F_{A0}(1-X)}{\upsilon_0} = C_{A0}(1-X)$

ال volumetric flow rate ما بتتغير

The concentration of B becomes $C_B = \frac{N_B}{V} = \frac{N_{A0}}{V_0}\left(\Theta_B - \frac{b}{a}X\right) = C_{A0}\left(\Theta_B - \frac{b}{a}X\right)$

↳ سواء كتبنا $C_B = \frac{N_B}{V}$ or $C_B = \frac{F_B}{V}$ نفس الاشي

Where: $\Theta_i = \frac{F_{i0}}{F_{A0}} = \frac{C_{i0}\upsilon_0}{C_{A0}\upsilon_0} = \frac{C_{i0}}{C_{A0}} = \frac{y_{i0}}{y_{A0}}$ and $\delta = \frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1$

molar flow rate

conc

mole fraction

For liquid Systems

$F_A = F_{A0}(1 - X)$

$F_B = F_{A0}(\Theta_B - b/a\ X)$

$F_C = F_{A0}(\Theta_C + c/a\ X)$

$F_D = F_{A0}(\Theta_D + d/a\ X)$

If Inert material exisits then $F_I = F_{A0}\Theta_I$

$F_T = F_{T0} + \delta F_{A0} X$ ← بالنهاية بهمني ال total flow rate لأنو مش بكل الأوقات بقدر أقيس تراكيز المواد يلي طلعت من ال reactor سواء متفاعلات متبقية أو نواتج لهيك بهمنا ال total (عندي بالمختبر جهاز بقيسه لكل من ال reactant وال product يلي طالعين).

Example: Liquid Systems

Consider the liquid phase reaction bellow; what is the concentration of each species in term of conversion

$$NaOH + \tfrac{1}{3}(C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5 \longrightarrow C_{17}H_{35}COONa + \tfrac{1}{3}C_3H_5(OH)_3$$

$$A \;+\; \tfrac{1}{3}B \longrightarrow C \;+\; \tfrac{1}{3}D$$

Solution

The concentration of each species are

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_A}{V_0} = \frac{N_{A0}(1-X)}{V_0} = C_{A0}(1-X) \qquad \Theta_B = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \quad \Theta_C = \frac{C_{C0}}{C_{A0}} \quad \Theta_D = \frac{C_{D0}}{C_{A0}}$$

$$C_B = C_{Ao}\left(\theta_B - \frac{1}{3}x\right) \qquad C_C = C_{Ao}(\theta_C + x) \qquad C_D = C_{Ao}\left(\theta_D + \frac{1}{3}x\right)$$

$$C_{Inert} = C_{Ao}(\theta_{Inert})$$

سؤال مباشر بس عشان نفهم الفكرة أكثر

For gas phase Systems

→ معظم ال catalytic rxn → gas pphase ∵
conc وهذا يلي خلانا نحكي عن تأثير ال
مايكون عندي غاز .

The reaction takes place in tubular or packed bed reactor. This will lead to variation volumetric flowrate of the total species with distance from the inlet of the reactor. The volumetric flowrate is related to total molar flowrates, pressure and temperature according

volumetric flow rate at any distance in that reactor with respect to Initial volumetric flow rate. ↰ معدل تغير ال

$$\upsilon = \upsilon_0 \frac{F_T}{F_{T0}} \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0}$$

⇝ * منوين اجت هاي المعادلة :-

Therefore, the concentration of species A at these conditions can be expressed by

$$C_A = F_A/\upsilon = \frac{F_A}{\upsilon_0\left(\frac{F_T}{F_0}\right)}\left(\frac{P}{P_0}\right)\left(\frac{T_0}{T}\right) = \underbrace{\boxed{\frac{F_{T0}}{\upsilon_0}}}_{C_{T0}}\frac{F_A}{F_T}\left(\frac{P}{P_0}\right)\left(\frac{T_0}{T}\right)$$

لـ عوضنا v
من المعادلة يلي
فوق وعملنا اعادة ترتيب
للمعادلة ∵

$$* \; C_A = F_A/\upsilon = C_{T0}\frac{F_A}{F_T}\left(\frac{P}{P_0}\right)\left(\frac{T_0}{T}\right)$$

assume
vap in sys
↓
ليعرف انه
ideal gas

$P_0V_0 = n_0RT_0$

$PV = nRT$ → عندي أي نقطة خلال التفاعل

قسمناهم

\# ∴ $V = V_0 \frac{n}{n_0} \frac{T}{T_0} \frac{P_0}{P}$

← ال 3 = نفس ال الآتي

$V = V_0 \frac{C}{C_0} \frac{T}{T_0} \frac{P_0}{P}$

$V = V_0 \frac{F}{F_0} \frac{T}{T_0} \frac{P_0}{P}$

ال volumetric flow rate هو factor بحدد ال conc وال conversion

For species B

$$* \; C_B = C_{T0}\left(\frac{F_B}{F_T}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right)\left(\frac{T_0}{T}\right)$$

ال F_T بتتغير
مع ال X

The total molar flow rate is: $F_T = F_{T0} + F_{A0}\delta X$

لـ ما بتتغير

⇝ بدنا نعبر عن
المعادلة بدلالة
ال conversion عشان
∆

Substitute F_T gives:

$$\upsilon = \upsilon_0\left(\frac{F_{T0}+F_{A0}\delta X}{F_{T0}}\right)\frac{T}{T_0}\frac{P_0}{P} = \upsilon_0\left(1+\frac{F_{A0}}{F_{T0}}\delta X\right)\frac{T}{T_0}\frac{P_0}{P}$$

→ mole fraction initialy (y_{A0})

$$= \upsilon_0\left(1+y_{A0}\delta X\right)\frac{T}{T_0}\frac{P_0}{P} = \upsilon_0\left(1+\varepsilon X\right)\frac{T}{T_0}\frac{P_0}{P}$$

Where $\varepsilon = y_{A0}\delta$

* لو زدت ال X ال v
راح يزيد .

* لو زدت الحرارة (T) على
حساب ال (T_0) ال v راح
يزيد لأنو الغاز راح يتمدد جوا.

* ال P العكس ، لما أزيد
الضغط الجزيئات راح تقرب لبعض
بالتالي بقل حجمها على حساب ال V_0

↳
هاي المعادلة
في ال volumetric
(بتأثر بأشياء Flow rate
← (كثيرة

* هدفي الـ CA تقلل أقل ما يمكن داخل الـ reactor بدي اياه يخلص بسرعة
شو الـ factor يلي بتخليه يخلص بسرعة يعني الـ (CA = 0) صفر أقل مسافة بدل ما
آخذ مسافة طويلة :- لو زدت الـ P الـ CA راح يزيد يعني الـ P ← will delay rxn
لهيك لما يكون packed bed rxn بنركز إذا عنا pressure drop أو لا كبدي أتخلص من مشكلة
الـ pressure drop بأي طريقة ↖ [صفر >✓]

* إذا خليت الـ packing أو حبات الـ catalyst خليتها بعيدة عن بعض او كبرتها بحيث الـ flow يصير أسهل هذا على حساب الـ conversion لأنو كلما زاد الـ size كانت الـ surface area contact with catalyst أقل الـ X بطريقة غير مباشرة راح يزيد بالتالي الـ V يزيد وتركيز الـ product بزيد والـ P يزيد (كل واحد بيخبط على الثاني).

$$C_A=\frac{F_A}{\upsilon}=\frac{F_{A0}(1-X)}{\upsilon_0(1+\varepsilon X)\frac{T}{T_0}\frac{P_0}{P}}=\frac{C_{A0}(1-X)}{(1+\varepsilon X)}\frac{T_0}{T}\frac{P}{P_0}$$

← عوضنا المعادلة يلي طلعت معنا قبل وطلعت عنا هاي المعادلة

$$C_B=\frac{F_B}{\upsilon}=\frac{F_{A0}\left(\Theta_B-\frac{b}{a}X\right)}{\upsilon_0(1+\varepsilon X)\frac{T}{T_0}\frac{P_0}{P}}=\frac{C_{A0}\left(\Theta_B-\frac{b}{a}X\right)}{(1+\varepsilon X)}\frac{T_0}{T}\frac{P}{P_0}$$

← لو بدنا نكتب C_c بتصير أما $(\theta_c + c/a\, X)$

اكتام ثابت ما بتغير يلي بتغير هواد stoichi. coeff المضروب بـ X

كتبنا المعادلة بدلالة الـ conc حيث لما أعوض بمعادلة الـ BFR لـ design ↗

If $-r_A = kC_AC_B$

Then يكون $$-r_A=k_AC_{A0}^2\left[\frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)}\frac{\left(\Theta_B-\frac{b}{a}X\right)}{(1+\varepsilon X)}\left(\frac{P}{P_0}\frac{T_0}{T}\right)^2\right]$$

عندي الطرفين function of (X) ↪ conversion
بالتالي بقدر أكملها

* الخلاصة :-

① زيادة الـ packing بتزيد الـ pressure drop وبزيد الـ P (total) يعني CA زادت معناها التفاعل يلي بدي إياه ما تفاعل بالوقت المناسب.

② تقليل الـ packing راح يقلل P لكن بالمقابل بعدت الـ packing يعني ما في pressure drop لكن بالمقابل الـ X ما تم 100% لأنو الـ surface area كانت أقل من أول حالة الـ X قل يعني CA زاد لأنو ما تفاعل ما تحول. * يعني بالحالتين زادت الـ CA طيب شو الحل :-

I should design a proper weight of catalyst to have packing in that reactor to get an optimum conversion.

لنفرض 10kg ← X=40%.
25 kg ← X=40%. ← يعني مع الـ packing weight بلش الـ X يرتفع ليوصل لـ value معينة بعدين قل
16.5kg ← 65%.

where

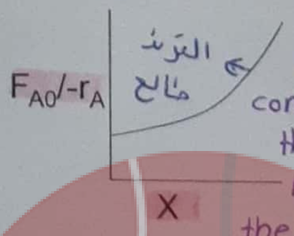
$$\delta=\frac{d}{a}+\frac{c}{a}-\frac{b}{a}-1$$

$$\delta=\frac{\text{change in total number of moles}}{\text{mole of A reacted}}$$

$$\varepsilon=\left(\frac{d}{a}+\frac{c}{a}-\frac{b}{a}-1\right)\frac{F_{A0}}{F_{T0}}=y_{A0}\delta$$

$$\varepsilon=\frac{\text{change in total number of moles for complete conversion}}{\text{total number of moles fed to the reactor}}$$

This gives



بالتالي there is an optimum condition of that packing to the effect of high P & deacrease conversion

$-r_A = k_f C_A^2 - k_b C_B$ ⇝ at equi. $\rightarrow r = 0$

$-r_A = k_f C_A^2 - \frac{k_f}{K_c} C_B$

$k_f C_A^2 = k_b C_B$

$-r_A = k_f \left[C_A^2 - \frac{C_B}{K_c} \right]$

$\frac{k_f}{k_b} = K_c = \frac{C_B}{C_A^2}$

تعويض ← $k_b = k_f / K_c$

Example:

Calculate the equilibrium conversion (X_{ef}) for gas phase reaction in a flow reactor

Consider the following elementary reaction $2A \Leftrightarrow B$
Where K_C=20 dm³/mol and C_{A0}=0.2 mol/dm³.

Calculate the equilibrium conversion for both a batch reactor ① (X_{eb}) and a flow ② reactor (X_{ef}).

Solution:

$$-r_A = k_A \left[C_A^2 - \frac{C_B}{K_C} \right]$$

$$\left[A \rightarrow \frac{1}{2} B \right]$$

Species	Fed	Change	Remaining
A	F_{A0}	$-F_{A0}X$	$F_A=F_{A0}(1-X)$
B	0	$+F_{A0}X/2$	$F_B=F_{A0}X/2$ ⇝ $\theta_B = 0$
(total)	$F_{T0}=F_{A0}$ ↳ $y_A = 1$		$F_T=F_{A0}-F_{A0}X/2$

B ← نواتج بالتالي هي مش من ضمن ال Fed

* لو كانت B موجودة بالبداية ومثلاً نفس A ال y تساوي نص ، حسب صفة A وال B إذاً صفة ال y راح تظهر معي .

* وال y إذا ما كانت ال F_A و F_B معروفات بس ال P وال T معروفات وهاد gas phase ، بقدر أطلع ال F_t من ال T وال P من ال ideal gas ($PV = nRT$) ← $n = \frac{PV}{RT}$ ← عوضنا

ال total molar flow rate مباشرة من ال T وال P

A	F_{A0}	$-F_{A0}X$	$F_A=F_{A0}(1-X)$
B	0	$F_{A0}X/2$	$F_B=F_{A0}X/2$

Stoichiometry: ①Gas isothermal $T=T_0$ → T/T_0 يعني

②Gas isobaric $P=P_0$ و P/P_0 يلي من المعادلات راح يروحوا وراح نشتغل المعادلة هيك

$$\upsilon = \upsilon_0 (1 + \varepsilon X)$$

$$C_A = \frac{F_{A0}(1-X)}{\upsilon_0 (1+\varepsilon X)} = \frac{C_{A0}(1-X)}{(1+\varepsilon X)}$$

$$C_B = \frac{F_{A0} X/2}{\upsilon_0 (1+\varepsilon X)} = \frac{C_{A0}(1-X)}{2(1+\boxed{\varepsilon} X)}$$

↳ $y_{A0}\ \delta$

عوضنا CA و CB بمعادلة rA يلي طلعناها بداية الحل

$$-r_A = k_A\left[\left(\frac{C_{A0}(1-X)}{(1+\varepsilon X)}\right)^2 - \frac{C_{A0}X}{2(1+\varepsilon X)K_C}\right]$$

* بالبداية لسا التفاعل ما كان واصل للاتزان بوصل للاتزان بس يخلص وقت التفاعل يعني بالبداية كان شي متجه لـ rA قلت قلت لغاية ما وصلت لل zero

① Pure A → $y_{A0}=1$, $C_{A0}=y_{A0}P_0/RT_0$, $C_{A0}=P_0/RT_0$

$$\varepsilon = y_{A0}\delta = (1)\left(\frac{1}{2}-1\right) = -\frac{1}{2}$$

② At equilibrium: $-r_A=0$

$$2K_C C_{A0} = \frac{X_e(1+\varepsilon X_e)}{(1-X_e)^2}$$

→ هاي المعادلة صالحة بس اذا كان عندي اتزان

* هل بنقدر نحصل conversion ← upto 1 :-

ideally بنقدر عن طريق (reaching extream condition)، يا اذا كان التفاعل بحصل مثلاً على 25°C وحكينا P/P0=1 & T/T0=1 بس اذا زدنا الحرارة الـ X راح يزيد يعني عشان أحصل X=0.9 بدي حرارة تقريبا 1000°C، هل بقدر أعمل هاد الحكي؟ نعم بقدر أعمل هاد الحكي بقدر أغير الـ P عشان أحصل على X أكبر من 1، لكن هل منطقي أحصل X=0.9 على 1000°C والفرق بين 0.75 والـ 0.9 قليل حوالي 15%، على الـ 1000°C قاعدة بدفع cost أعلى يعني الظروف يلي عندي ممكن تكون بتحصل ربح أكبر وأحسن من الـ 1000°C حتى لو الـ 1000°C أعطتني conversion أكبر. دايمًا لما نفكر نفكر من الـ profit point view مش ضروري أحصل X=100%

* كلما زاد الـ conversion بكون الـ purification أعلى والـ price أعلى (بس مش ضروري نوصل لـ X=100%)

صارت المعادلة جاهزة هسا بنعوض القيم يلي عنا

$$2K_C C_{A0} = 2\left(20\frac{dm^3}{mol}\right)\left(0.2\frac{mol}{dm^3}\right) = 8$$

هاد الحكي ثابت على الـ condition يلي عندي بالسؤال أي ظروف للتفاعل (T,P) ممكن تغير بهاد الـ conversion اذا لعبت بالحرارة والضغط ممكن أرفعها أو أنزلها

$$\varepsilon = y_{A0}\delta = 1\left(\frac{1}{2}-1\right) = -\frac{1}{2}$$

$$8 = \frac{X_e - 0.5X_e^2}{(1-2X_e+X_e^2)}$$

$$8.5X_e^2 - 17X_e + 8 = 0$$

* Note =>
for irr rx
max value of conversion = 1

* بلاحظ كمان انو طبيعة الـ reactor تلعب دور كبير بأني أغير الـ identity of rxn (equlibrium const)

Flow: $X_{ef} = 0.757$ Re-call Batch: $X_{eb} = 0.70$

the max conversion can be achieve for this reaction by this reactor (optimum هاي القيمة مابقدر أتجاوزها لو عدلت الـ condition (مش ممكن تزيد بس مابقدر 100%.

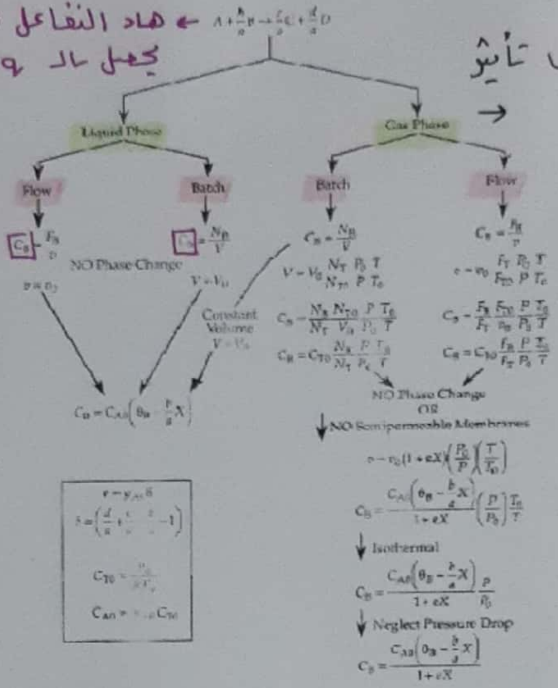
هاد التفاعل ممكن ← $A + \frac{b}{a}B \rightarrow \frac{c}{a}C + \frac{d}{a}D$
يحصل بال liq أو ال gas

Summary

← بال liq سهل جدًا عملية ترتيب
CA و CB ومنها بنطلع بدلالة
CA أو X

وبال liq التركيز الابتدائي
لازم يكون معروف

او ممكن يحكيلنا مثلاً)
عند equal molar of
A & B



بال gas لازم أشوف تأثير
→ ال T وال P وال V وإذا
كان التركيز الابتدائي
مش معروف بقدر أحسبه
من ال ideal gas
law

Stoichiometry in liquid and gas systems

Examples & Damköhler Number

Last lecture dealt with the relation between number of moles, concentration or molar flowrate of each species that taken out of the reactor as a funcion of conversion. In this leacture, some examples will be presented for each reactor.

To summurize what was presented last time, the table aside shows the relations mentioned above.

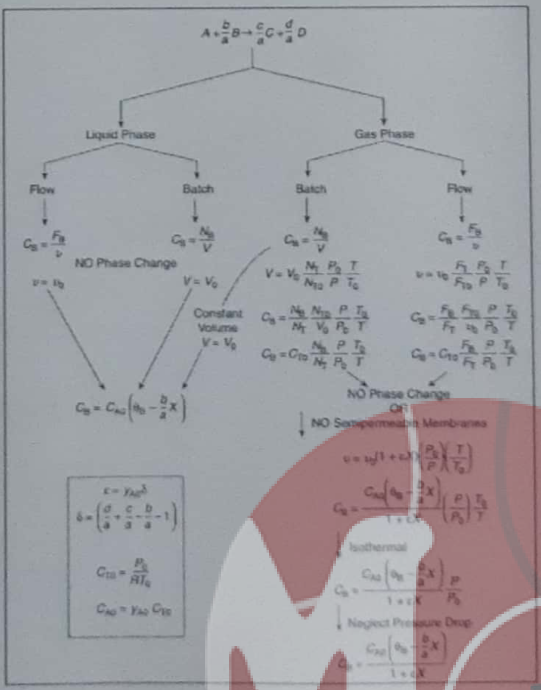


Figure 4-3 Expressing concentration as a function of conversion

أعطانا إياها لأنو راح نستفيد
منها في حساب ال molar flow
rate

Example

The formation of ammonia is to be carried out isothermally at 227°C in packed bed reactor and with a pressure of 16.4 atm. This is an isobaric (constant pressure) flow system with equimolar feeds of N_2 & H_2. Assume the gas mixture behaves like an ideal gas.

$F_{Ao} = F_{Bo}$

$$H_2 + \tfrac{1}{3}N_2 \rightarrow \tfrac{2}{3}NH_3$$

Solution

The variation in molar flowrate for the reactant and product species across the reactor is listed in the Table bellow

Compound	Symbol	In	Change	Out
H_2	A	F_{A0}	$-F_{A0}X_A$	$F_{A0}-F_{A0}X_A$
N_2	B	$F_{B0}=F_{A0}$	$-(\tfrac{1}{3}F_{A0}X_A)$	$F_{A0}-(\tfrac{1}{3}F_{A0}X_A)$ ⇝ $\theta_B = 1$
NH_3	C	0	$\tfrac{2}{3}F_{A0}X_A$	$\tfrac{2}{3}F_{A0}X_A$
Total		$2F_{A0}$	$-\tfrac{2}{3}F_{A0}X_A$	$F_{A0}(2-\tfrac{2}{3}X_A)$

* لو حكالنا بالسؤال دخل عنا 1/3 من A و 2/3 من B
قديش ال y_A :-

$$y_A = \frac{1/3}{1/3 + 2/3} = 1/3$$

$$H_2 + \tfrac{1}{3}N_2 \rightarrow \tfrac{2}{3}NH_3$$

$$\delta = \nu_c + \nu_b - 1 = \frac{2}{3} - \frac{1}{3} - 1 \qquad \boxed{\rightarrow \delta = -2/3}$$

Equimolar feeds of N_2 & H_2 → $F_{B0} = F_{A0}$

$$y_{A0} = \frac{x}{2x} = \frac{1}{2} \rightsquigarrow$$ لأنها equimolar

$$\varepsilon = \delta y_{A0} = \left(-\frac{2}{3}\right)\left(\frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{3} = \varepsilon$$

$$C_{A0} = \frac{N_{A0}}{V} = \frac{mol}{volume} = \frac{F_{A0}}{\upsilon_0}$$

If you don't have F_{A0} or υ_0 ← زي ماحكينا
And do have P & T
من معرفتي لل T وال P بحسب
ال C_{Ao} من ال
ideal gas law

Then relate P&T to C_{A0}:

$$PV = N_{T0}RT \rightarrow \frac{P}{RT} = \frac{N_{T0}}{V} = C_{T0}$$

N_2 & H_2 are equimolar in the feed: → $N_{A0} = \frac{1}{2}N_{T0}$

$$\rightarrow C_{A0} = \frac{N_{A0}}{V} = \frac{0.5N_{T0}}{V} = \frac{0.5P}{RT}$$

Z/Z_0 → ratio of compressibility factor for the inlet feed & reactant

$Z/Z_0 = 1$ → for ideal

* اذا ماعنا ideal بتكون أكبر أو أقل من 1

P= 16.4 atm
T= 227°C = 500 K

$$\rightarrow C_{A0} = \frac{16.4\text{atm}}{2\left(0.082\frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)500\text{K}} \rightarrow C_{A0} = 0.2\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

What are the concentrations of H_2, N_2, and NH_3 when H_2 is 60% consumed?

* إذا عوضنا التراكيز يلي داخلة ويلي طالعة وعنا K نقدر نحسب ال rate of rxn

$$C_j = \frac{C_{j0} + \nu_j C_{A0} X_A}{1+\varepsilon X_A}\underset{1}{\left(\cancel{\frac{P}{P_0}}\right)}\underset{1}{\left(\cancel{\frac{T_0}{T}}\right)}\underset{1}{\left(\cancel{\frac{Z_0}{Z}}\right)} \left\{\begin{matrix}\text{isothermal}\\ \text{isobaric}\\ \text{ideal}\end{matrix}\right\} \rightarrow C_j = \frac{C_{j0} + \nu_j C_{A0} X_A}{1+\varepsilon X_A}$$

$X_A = 0.6 \quad \varepsilon = -\frac{1}{3} \quad C_{A0} = 0.2\frac{\text{mol}}{\text{L}} = C_{B0} \quad C_{C0}=0$

$$C_{H_2} = \frac{0.2-1(0.2)(0.6)}{1+(-1/3)(0.6)} = 0.1\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$C_{NH_3} = \frac{0+(2/3)(0.2)(0.6)}{1+(-1/3)(0.6)} = 0.1\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$C_{N_2} = \frac{0.2+(-1/3)(0.2)(0.6)}{1+(-1/3)0.6} = 0.2\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

هاي التراكيز حسبناها للمواد يلي طالعة من ال reactor ومن هاي القيم بقدر أحسب ال conversion راح يكون (50%) يعني هذا التفاعل يلي صار جوا هاد ال reactor عند volume معين أعطانا X = 50%. لو بدي X=35% شو لازم أغير لأحقق هاد الاشي :- بدي أقلل ال volume ، التراكيز مالها دخل يلي قاعد بتغير هو الحجم اذا قللت ال volume مابصير contact لل reactant بهاي ال space لأحصل على X= 50% ، لو كان ال reactor أكبر راح يحصل conversion أكبر ، ال diameter وال length عوامل مهمة ، فأنا مابدي أغير أو أزيد ال volume عشان أحقق X أعلى عشان نقارن :- ① إما بزيد ال length على حساب ال diameter أو ② بزيد ال diameter على حساب ال length ، بالحالتين بحقق نفس ال volume ، أي حالة أفضل :-

1 اذا التفاعل كان بطيء أو ال rate صغير بفضل استعمل longer tube لحتى أضمن أنو أدي وقت كافي للتفاعل انه يكمل بسهولة بس هاد على حساب ال pressure drop (ال pressure drop) مشكلة فأنا بحتاج أقللها عن طريق زيادة ال partical لل catalyst ، أو أزيد ال diameter شوي صغيرة أو ارفع الحرارة .

Damköhler Number

A Damköhler number (Da) is a useful ratio for determining whether diffusion rates or reaction rates are more 'important' for defining a steady-state chemical distribution over the length and time scales of interest.

$$\text{Da} = \frac{\text{Reaction rate}}{\text{Diffusion rate}} = \frac{\text{Diffusion time}}{\text{Reaction time}}$$

$$\text{Da} = \frac{-r_{A0}V}{F_{A0}} = \frac{\text{Rate of reaction at entrance}}{\text{Entering flow rate of A}} = \frac{\text{"A reaction rate"}}{\text{"A convection rate"}}$$

$$Da = k\,C_o^{n-1}\,\tau$$

- K = kinetics reaction rate constant
- C_0 = initial concentration
- n = reaction order
- τ = mean residence time or space time

2 لو كان التفاعل سريع جدًا الأحسن انو أكبر ال diameter وأقلل ال length
هاد أسهل لل control بدي أقلل ال length عشان أقلل ال contact.

* لو بدي أعلى زيادة لل production rate ⇐
بدي أركب Parallel tube داخل عليهم Flow rate كبير وبتوزع عليهم و short
بحيث كلها تعطينا نفس ال conv. بنفس الوقت .

* يعني عندي أكثر من Factor بتحكمني بال design :-

① P ③ D ⑤ Packing
② T ④ L ⑥ production rate

← كل هدول عشان ال conversion

لما أغير v ال ρ بتتغير ؟

* لما يكون عندي feed داخل لـ reactor سواء Tubeler أو CSTR ممكن يكون well-mixed خلال عملية الـ contact مع بعض .

⇐ لو كان عندي tubeler reactor فيه catalyst على نوعين :-

① واحد منهم كان dense يعني riged catalyst (powder) مابسمح بمرور الـ reactant .

② زي قرص مصغر مثل الفلول ← بالتالي الـ g بمر خلال الـ voidage بتكون الـ catalyst .

* أنو أفضل mix ، الحالة الأولى لما يكون packed أو الحالة الثانية لما يكون الـ voidage عالية ؟!

لما تكون الـ voidage عالية أحسن ، مع انو لما تكون الـ voidage عالية الـ efficancy بتقل لأنو عندي الـ surface area بتقل لكن (P.V from diffusion) الـ movement of rxn والـ contact بتهم لحالة الأولى بتكون أفضل لأنو عملية الـ mixing أفضل .

* إذا عملية الـ mixing أفضل راح تكون فرصة التقاء الـ reactant مع بعض أفضل وراح يتم التفاعل أسرع وهذا مهم ، بينما بأول حالة الـ diffusion صار factor يؤثر بالـ conversion مع الـ X له علاقة بطبيعة الـ rxn والـ P ، T ، V ، C برمز له علاقة بـ

How fast these reactant get into a contact with each other, so in order to compare the X with respect to the rate of rxn as well as diffusion

من هون اجا الـ
Damköhler number.

Z/Z_0 → ratio of compressibility factor for the inlet feed & reactant

$Z/Z_0 = 1$ → for ideal

* اذا ماعنا ideal بتكون أكبر أو أقل من 1

P= 16.4 atm
T= 227°C = 500 K

$$\rightarrow C_{A0} = \frac{16.4\text{atm}}{2\left(0.082\frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)500\text{K}} \rightarrow C_{A0} = 0.2\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

What are the concentrations of H_2, N_2, and NH_3 when H_2 is 60% consumed?

* إذا عرفنا التراكيز يلي داخلة ويلي طالعة وعنا K بنقدر نحسب ال rate of rxn

$$C_j = \frac{C_{j0} + \nu_j C_{A0} X_A}{1+\varepsilon X_A}\underbrace{\cancel{\left(\frac{P}{P_0}\right)}}_{1}\underbrace{\cancel{\left(\frac{T_0}{T}\right)}}_{1}\underbrace{\cancel{\left(\frac{Z_0}{Z}\right)}}_{1} \quad \begin{Bmatrix}\text{isothermal}\\ \text{isobaric}\\ \text{ideal}\end{Bmatrix} \rightarrow C_j = \frac{C_{j0} + \nu_j C_{A0} X_A}{1+\varepsilon X_A}$$

$$X_A = 0.6 \quad \varepsilon = -\frac{1}{3} \quad C_{A0} = 0.2\frac{\text{mol}}{\text{L}} = C_{B0} \quad C_{C0}=0$$

$$C_{H_2} = \frac{0.2 - 1(0.2)(0.6)}{1+(-1/3)(0.6)} = 0.1\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$C_{NH_3} = \frac{0+(2/3)(0.2)(0.6)}{1+(-1/3)(0.6)} = 0.1\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$C_{N_2} = \frac{0.2+(-1/3)(0.2)(0.6)}{1+(-1/3)0.6} = 0.2\frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

هاي التراكيز حسبناها للمواد يلي طالعة من ال reactor ومن هاي القيم بقدر أحسب ال conversion راح يكون (50%) يعني هذا التفاعل يلي صار جوا هاد ال reactor عند volume معين أعطانا x = 50%. لو بدي x=35% شو لازم أغير لأحقق هاد الاشي :- بدي أقلل ال volume ، التراكيز ماالها دخل يلي قاعد بتغير هو الحجم اذا اقللت ال volume مابصير contact لل reactant بهاي ال space لأحصل على x= 50% ، لو كان ال reactor أكبر راح نحصل على conversion أكبر ، ال diameter وال length عوامل مهمة ، فأنا لما بدي أغير أو أزيد ال volume عشان أحقق x أعلى عندي خيارين :- ① إما بزيد ال length على حساب ال diameter أو ② بزيد ال diameter على حساب ال length ، بالحالتين بحقق نفس ال volume ، أي حالة أفضل :-

☐1 اذا التفاعل كان بطيئ أو ال rate صغير بفضل استعمل longer tube لحتى أضمن أنو أوفر وقت كافي للتفاعل انه يحصل بسهولة بس هاد على حساب ال pressure drop (ال pressure drop) مشكلة فأنا بحتاج أقللها عن طريق زيادة ال partical لل catalyst ، أو أزيد ال diameter شوي صغيرة أو ارفع الحرارة .

Damköhler Number

A Damköhler number (Da) is a useful ratio for determining whether diffusion rates or reaction rates are more 'important' for defining a steady-state chemical distribution over the length and time scales of interest.

$$Da = \frac{\text{Reaction rate}}{\text{Diffusion rate}} = \frac{\text{Diffusion time}}{\text{Reaction time}}$$

identity of reactor ← في مفاعلات ال rate إلها عالي ومفاعلات قليل

كلما كان ال reaction time قليل وال diff time عالي ← ال Da رح يكون مرتفع

$$Da = \frac{-r_{A0}V}{F_{A0}} = \frac{\text{Rate of reaction at entrance}}{\text{Entering flow rate of A}} = \frac{\text{"A reaction rate"}}{\text{"A convection rate"}}$$

كلما كان ال Reaction rate عالي وال diff rate عالي راح يكون ال Da reach to maximum value

$$\boxed{Da = k\, C_0^{n-1}\, \tau}$$

order of rxn

ال Da function of $\boxed{C}$ & τ

خاصة ل $\boxed{C}$ لما يكون 2nd order وأكثر

τ ↳ space time the time for these reactant to resides within that reactor to contact with each other

- K = kinetics reaction rate constant
- C_0 = initial concentration
- n = reaction order
- τ = mean residence time or space time

لزيادة ال Da بحتاج أرفع ال τ و ال Co

* ال K إلها علاقة بال identity of rxn مابقدر أزيدها .

Da → 0.001 greater than 10 ← حسب طبيعة ال reaction rate

* For 1st order irreversible rxn =>

$$Da = \frac{-r_{A0} V}{F_{A0}} = \frac{k\, C_{A0} V}{v_0\, C_{A0}} = \underset{\hookrightarrow V/v_0}{\tau}\ k$$

→ أو مباشرة بنعوض ب

$$Da = k\, C_0^{1-1}\, \tau = k\tau$$

* For 2nd order irreversible rxn =>

$$Da = \frac{-r_{A0} V}{F_{A0}} = \frac{k\, C_{A0}^2 V}{v_0\, C_{A0}} = \tau\, k\, C_{A0}$$

→ $Da = k\, C_0^{2-1}\, \tau = \tau\, k\, C_{A0}$

if $Da < 0.1 \rightarrow X < 0.1$

if $Da > 10 \rightarrow X > 0.9$

⇝ بيهمنا يكونلنا variation of conversion within 0.1 & 0.9

هذا المثال عشان نحكي علاقة ال Da مع ال sizing of reactor

Example

Consider the following second order reaction takes place in a tubular reactor at isothermal condition. What will be the volume of this reactor if (a) is a liquid phase (b) gas phase reaction is considered.

$$2A \rightarrow B$$

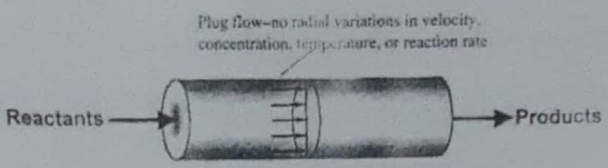


Figure 1-9 (Revisited) Tubular reactor.

Solution

(a) Liquid phase reaction $2A \rightarrow B$ *Liquid Phase* $v = v_0$

① $V = F_{A0}\int_0^X \frac{dX}{-r_A}$ ② $-r_A = kC_A^2$ ③ $C_A = C_{A0}(1-X)$ → بنعوض ③ بـ ② وبعدين بـ ①

$$\frac{dX}{dV} = \frac{kC_A^2}{F_{A0}} \rightsquigarrow V = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}^2}\int_0^X \frac{dx}{(1-X)^2} = \frac{v_0}{kC_{A0}}\left(\frac{X}{1-X}\right)$$

$$(\tau = V/v_0) \qquad X = \frac{(\tau k C_{A0})}{1+\tau k C_{A0}} = \frac{Da_2}{1+Da_2}$$

اعادة ترتيب للمعادلة

2nd order

لـ ال X تتغير مع ال Da_2 حسب هاي المعادلة

* لو كانت $Da_2 = 0.1$ صغيرة بالتالي المقام راح يروح ويكون $X = 0.1$

* اذا كانت $Da_2 = 10$ كبيرة مثلاً هون ال $X = 1$

* يعني زيادة ال Da_2 راح تزيد ال conversion

 # كيف ممكن أزيد ال X ، بدي أزيد ال Da_2 عن طريق :-

① بدي أزيد ال C_{A0}

② بدي أزيد τ ، الوقت اللازم للمتفاعلات لتفضل جوا ال reactor (V/V_0) يعني بدي أزيد ال size of reactor أو أقلل ال volumetric flow rate لل feed .

✱ لنفرض عنا Reator بدخل عليه (C_{A0} & V_0 & F_{A0}) وبدي أزيد ال conversion عشان أنتج ال product المطلوب لنفرض (B) ، أول اشي لازم أخلي ال reactor طويل كفاية لحتى أخلي ال reactant توخذ راحتها لسيم التفاعل وتلتقي مع بعض حتى تعطيني ال product إذا حتى أخليها توخذ راحتها معناها في عندي option ثاني ، بدي أخلي حركتها بطيئة حتى تدخل داخل المفاعل بالتالي بدي أصغر ال volumetric flow rate ، لنفرض كنت محكومة ب size معين مثلاً 3m طول ال reactor فبدي أقلل ال volumetric flow rate حتى أزيد الوقت للمتفاعلات للتفضل جوا يعني التفاعل راح ينتهي قبل ما يدخل وهذا يؤثر على ال yeild وبطريقة غير مباشرة يؤثر على ال profit

$$X = \frac{V/V_0 \, k C_{A0}}{1 + V/V_0 \, k C_{A0}}$$

⇝ يعني زيادة ال V هون راح تزيد البسط
ديرمنو بزيد المقام بس ممكن يكون ال k قليل
بالتالي الجزء لي فيه V يكون قليل مالو قيمة بس
لي بالبسط له قيمة بالتالي بقدر أزيد ال conversion

✱ طيب متى أرفع ال V وأقلل ال V_0 متى أزيد البسط ومتى العكس :-

[1] لنفرض الطلب على ال product بتعي هو أهم طاقة ، شو أسوي أزيد ال V_0 ولا ال V ؟! راح أزيد ال V_0 بالتالي راح تقل X وحتى أعوض تقليل ال X بدي أكبر ال size لل reactor يعني أدفع ثمن fixed capital investment لأحط أكثر من reactor مع بعض series حتى أنتج ال X المطلوب على ال V_0 العالي لي بدي إياه ال cost لكل ال reactor هدول بتكون عالية بس بالمقابل قاعدة بجهل profit عالية من بيع المنتج بالتالي زيادة ال size على حساب ال V_0 العالية عشان أنتج ال product المطلوب .

[2] لو كان السوق نايم وأنا عندي مصنع وقررت أنتج product بالسنة ماراح أبيع منو كثير ، بالتالي بقلل ال V_0 وال size (in order to mantain the desired conv.) .

⇐ يعني حسب العرض والطلب بقرر أعمل ال plant على هوا الطلب وعوامل ثانية مهمة أهمها ال utelety cost & running cost مقابل ال fixed capital cost

✱ مثال ثاني لنفرض أنا باخذ من البنك بدي أبني مصنع والبنك بعطيني ربا 21٪ هل أشتري ال plant وأكبر ال size وأرخص V_0 على حساب ال X ولا أقلل ال size وأقلل ال V_0 وأمشي خطوة بخطوة ؟! بمشي خطوة بخطوة

⇐ الخلاصة سواء زدت V أو V_0 راح يزيد ال X برضو التركيز عامل بس أحتاج ألعب بال V وال V_0 in order to mantain my profit as much as possible

(b) Gas phase reaction $2A \rightarrow B$

Assumption: Isothermal and Isobaric conditions

$$C_A = \frac{F_A}{v} = \frac{F_A}{v_0(1+\varepsilon X)} = \frac{F_{A0}(1-X)}{v_0(1+\varepsilon X)} = C_{A0}\frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)}$$

2. بعوض هاد بال design equation

$$\frac{dX}{dV} = \frac{kC_A^2}{F_{A0}} \leadsto V = F_{A0}\int_0^X \frac{(1+\varepsilon X)^2}{kC_{A0}^2(1-X)^2}dX$$

$$V = \frac{F_{A0}}{kC_{A0}^2}\int_0^X \frac{(1+\varepsilon X)^2}{(1-X)^2}dX$$

diff of the الها علاقة بال
extent of the rxn

قاعد بتغير
by many variable

$$V = \frac{v_0}{kC_{A0}}\left[2\varepsilon(1+\varepsilon)\ln(1-X) + \varepsilon^2 X + \frac{(1+\varepsilon)^2 X}{1-X}\right]$$

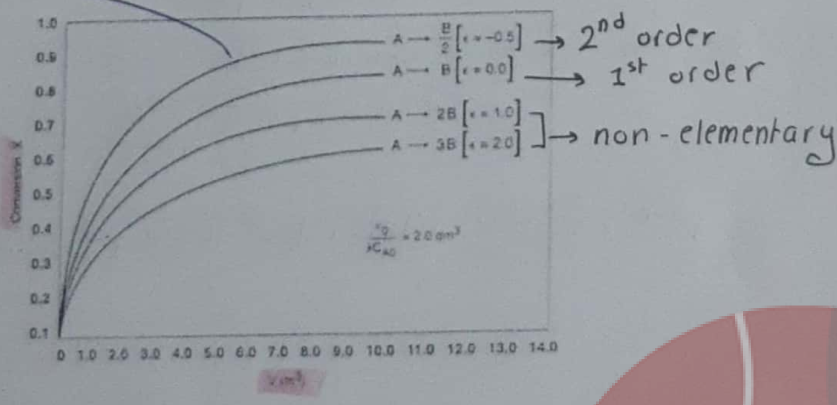
بوجود (ε) ظهرت بهدول الشقين بالتالي هي factor

لو رفعت ال y_{A_0} لل 1 يعني دخلت pure A
بالتالي ال ε راح تزيد فهاد الشق من المعادلة
راح يزيد بالتالي V تزيد ، يعني اذا دخلت
pure A راح أزيد ال V عشان أحصل ال X
المطلوب ، أو لو ثبتنا ال V و ε زادت بالتالي
ال X لازم تقل to mantain the volume

* اذا رفعت ال y_{A_0}
وبدي أخلي ال ε قليلة ف
لازم أقلل :-
يعني أقلل δ حيث كيف
أقللها :-
① أدخل inert
② أعمل recycle لل product مرة ثانية حتى
أقلل ال y_A من جهة وأقلل ال ratio لل δ.

* يعني مش ضروري بكل الأوقات انو لو دخلت
ب pure A يعطينا ال conversion المطلوب ، أحياناً
at law purity
بعطينا x أكبر من ال concentrated

هاد 2nd order
أعطاني x أعلى ما يمكن.
وهذا يلي خلى ال
second order
يعني x أعلى من ال
1st order
لأنو ال stoich. coeff
قاعدة بتلعب دور
لهيك ال zero order
ال x بتكون قليل جداً



Conversion as a function of distance down the reactor.

* هل ضروري لما X يكون عالي ال eff تكون عالية ؟!

- عندي ماليش ideal ، إما ال CSTR أو PFR ، لا يمكن بالحياة العملية أحصل على
أي واحد منهم ideal ، ممكن يكون عندي 10% ← deviations from CSTR effect
يعني 10% ← PFR وممكن العكس
و 90% ← CSTR
↓
هذا ال Real reactor ، إذاً وجود ال
10% ← effect بعطيني non-ideality
لل reactor بالتالي ال eff تقل

* لما أزيد V بزيد X
وهاد بيؤثر على ال profit.

$Da = \frac{\text{(reaction rate)}}{\text{diffusion rate}}$ ⇝ متى بزيد ال rate of rxn
اذا كان التفاعل ما بحتاج mixing يعني
ال rxn قاعد يتم لحظياً هذا التفاعل السريع
جداً ما بحتاج diffusion للتفاعل ولو كان
تفاعل بطيء يحتاج mixing ويحتاج diffusion
حتى يتم (يعني مش دايماً ال diffusion تأثيره
منيح حسب طبيعة ال reactor وال reaction)

↓
بيعني
يكون عالي لحيث
اذا زاد المقام
والبسط الوضع
بكون تمام ما فيه
مشكلة

* أنا بالنهاية ما بهمني ↲
كل واحد لحال بهمني ال Da ← ratio كلما ارتفعت
على ما كان أحسن

* هل لما يكون ال X عالي ال product بتكون قليلة ؟-

لا ، لأنو لما يكون حجم ال reactor عالي أنا بدي أدفع ثمنه وهذا بكون أكثر من يلي
بحصله ، ال X ما الها علاقة بال production rate ولا بال yeild

← يعني ممكن مفاعلين كل واحد حجم بنتجه كميات مختلفة لكن يكون الهم
ال X نفسها

Example :

The rev gas phase decomposition of N_2O_4 to NO_2 is to be carried out isothermaly at 340 K & P of 202.6 kPa (2 atm) [this P is for inlet feed]. The concentration equlibrium constant $K_C = 0.1$ mol/L

$$\boxed{N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2} \rightarrow A \rightleftarrows 2B$$

(a) Calculate the X_{eq} of N_2O_4 in a constant volume :-

↳ conversion at equ of Batch reactor

in Batch reactor :-

$$A \rightleftarrows 2B$$

$N_A = N_{A0}(1-X)$ → نقدر أعبر عن هاي المعادلات إما بدلالة ال C أو N

$N_B = N_{A0}(\theta_B + 2X)$

$N_T = N_{T0} + N_{A0}X$

also

$C_A = C_{A0}(1-X)$, $C_B = 2C_{A0}X$

$$C_{A0} = \frac{y_{A0}P_0}{RT_0} = \frac{(1)(202.6)}{(8.314)(340)} = 0.071 \text{ mol/L}$$

حسبناها من ال ideal gas law

$$K_C = \frac{C_B^2}{C_A} = \frac{(2C_{A0}X_{eq})^2}{C_{A0}(1-X)} = \frac{4C_{A0}X_e^2}{1-X_{eq}} = 0.1$$

$\therefore X_{eq} = 0.44$ (44%) → هاد هو أكبر conversion بقدر أحصله من هاد التفاعل بال Batch reactor

يعني 45% ما راح أحصلها

ومهما غيرت بال reactor راح أضل محقق ال 44%

(b) Calculate the equilbrium conversion of N_2O_4 in a flow reaction :-

In the flow reactor $V = V_0(1+\varepsilon X)$

$$C_A = \frac{F_A}{V} = \frac{F_{A0}(1-X)}{V_0(1+\varepsilon X)}$$

$$C_A = \frac{C_{A0}(1-X)}{(1+\varepsilon X)} \qquad C_B = \frac{2C_A X}{1+\varepsilon X}$$

$$K_c = \frac{C_B^2}{C_A} = \frac{4C_{A0}X_e^2}{(1-X_e)(1+\varepsilon X_e)} = 0.1$$

* الـ X_e ← تعطى لتفاعل ولمفاعل معين الاثنين بلعبو دور

For $\varepsilon = y_{A0}\delta = (1)(2-1) = 1$

$\therefore X_e = 0.51$ (51%) → الـ flow reactor أعطانا x أكبر من الـ Batch لأنو بقدر أتحكم بالـ resdance time distribution

(c) what will be the rate for this reaction in batch & flow :-

← حكينا قبل من دين اجت بح

$$-r_A = K_{Af}\left[C_{Af} - \frac{C_B^2}{K_c}\right]$$

For batch →

$$-r_A = K_A\left[C_A - \frac{C_B^2}{K_c}\right] = K_A\left[C_{A0}(1-X) - \frac{4C_{A0}^2X^2}{K_c}\right]$$

For flow →

$$-r_A = K_A\left[\frac{C_{A0}(1-X)}{1+\varepsilon X} - \frac{4C_{A0}^2X^2}{K_c(1+\varepsilon X)^2}\right]$$

(d) Determine the CSTR volume necessary to achive 80% of the equlibrium conversion if $F_A = 3$ mol/min , $K_{AF} = 0.5$ /min

$X = 80\%$ of X_{eq}

$X = 0.8(0.51) = 0.4$

$$-r_A = k_{AF}\left[\frac{C_{A0}(1-X)}{(1+\varepsilon X} - 4\frac{C_{A0}^2X^2}{K_C(1+\varepsilon X)^2}\right]$$

$$= 0.5\left[\frac{0.071(1-0.4)}{(1+0.4)} - 4\frac{(0.071)^2(0.4)^2}{0.1(1+0.4)^2}\right] = 0.0070 \text{ mol/dm}^3\text{/min}$$

$$V = \frac{F_{A0}X}{-r_A} = \frac{3 * 0.4}{0.0070} = 171 \text{ dm}^3 = 0.171 \text{ m}^3$$

كيف بدي أحصل exp. data لل rate law

Collection and analysis of Rate Data

In this class we will study the determination rate order and constant using:

1. Method of Excess (initial rate method)
2. Method of half-lives ← لو بدي أدرس عملية ال decay of uranium ال text بيروحت طول لحتى أوجد ال order لهيك بنستعمل هاي التكنيك لنعرف ال order
3. Integral Method → هاي أفضل method ↓ accuretly
4. Differential Method

* كل وحدة من هدول الها تطبيقات وراح نحكي عن كل وحدة كيف أداؤها وكيف تُستخدم.

يلي بفرضو انه excess هذا دايمًا بكون زيادة ما بيؤثر في ال rate of rxn يعني هو constant

1. Method of Excess (isolation method)

This method assumes one reactant as limiting and considers the other reactants are in excess. Therefore, these excess reactants will constantly affect the rate of reaction. Therefore, the whole terms related to these excess reactants' concentration are constant. Hence, the rate of reaction is the only function of the concentration of the limiting reactant with its stoichiometric power. As a result, the rate constant and stoichiometric power will be determined. Then the procedure is repeated, but their corresponding coefficients will be determined for the other reactants that were considered in excess.

حكينا كانو ال excess constant بالتالي I can combined with kA as a new const ḱ

To illustrate this, let us assume the following reaction with its rate law

$$A + B \rightarrow \text{Products} \qquad -r_A = k_A \underline{\underline{C_A^{\alpha}}} \underline{\underline{C_B^{\beta}}}$$

First, we will assume B is in excess, therefore, it will not affect the rate of reaction as it have constant (but not varied) effect. Therefore, the rate of reaction becomes:

$$-r_A = k' C_A^{\boxed{\alpha}}$$

← هلأ المعادلة لو حلّيتها linear بقدر أوجد α

مش كيف مهم هسا نحقق ال α يلي order of rxn

1- Method of excess :-

$A + B \longrightarrow C$ → لنفرض هنا هذا التفاعل وبدنا نطلع الـ order ونعرف الـ rate of reaction بالمختبر كيف

↓

بنختار تركيز من الـ Reactant يكون limiting والثاني excess ويبقى التركيز عند أكثر من زمن والـ excess يظل ثابت ما بأثر على الـ rate .

t	C_{A0}	C_{B0}	$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = \frac{\Delta C_A}{\Delta t}$
0	1	10	✓
1	X	10	✓
2	X	10	✓
3	X	10	✓
4	X	10	✓
		10	✓

← راح تتغير قيمها عند كل زمن

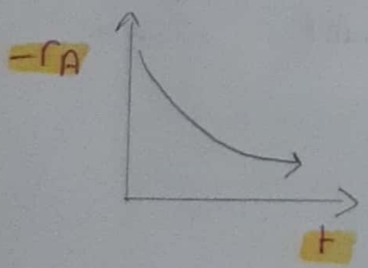
← راح تظل مثل ما هي لأنها excess

↳ بنلاحظ الفروقات وبنحسبهم

⟶ * تغير الـ conc من حالي حتى with respect to A يقل وممكن يصل إلى الـ zero أو ينزل لقيمة بعي إياها مثلاً 30% أو 40% وبعدين أوقف الـ rxn .

* راح يصير عندي نقصان بـ r_A ← with respect to time

↓



→ قدرت أوجد علاقة بين الـ r_A والـ t وبقدر أوجد علاقة ثانية بين الـ r_A والـ conc with respect to conce of A .

* اذا نقص التركيز للنص ممكن الـ rate يقل للنص أو للربع أو أقل من النص ، تغير الـ rate of rxn له علاقة بالـ order of rxn ، يعني linear بين الـ C والـ r

⇐ إذا C_A^1 يعني الـ C_A قل للنص مثلاً والـ r_A قلت للنص يعني نفس الـ ratio .

⇐ لو لو كان C_A^2 لو C_A نزلت للنص والثانية بدها تقل للربع لهيك هنا diff ratio حسب الـ order of rxn . (هيك أنا بكون قدرت أوجد الـ order ← with respect to A

* بعدين بعي أثبت تركيز الـ A (in excess) وأعيدها لـ B (limiting) وأوجد علاقة بين الـ C_B والـ r_B يعني أوجدت الـ order مرة لـ A ومرة لـ B

حاصل جمعهم → over all order

Where the concentration of B at any time is assumed to equal its initial concentration; $C_B \approx C_{B0}$

بقدر من $\acute{K}$ أوجد K

$\acute{K} = K C_B$ ← excex

← هلأ أنا طلعتها من ال intercept

لنفرض ← مثلًا 10 mol/L

بالتالي بقدر أوجد K من هاي العلاقة

Therefore, the rate of reaction becomes $\boxed{-r_A = k' C_A^{\alpha}}$

Where $$\left[\ k' = k_A C_B^{\beta} \approx k_A C_{B0}^{\beta}\ \right]$$

Having the natural log of rate of reaction versus that of concentration of A yields a straight line with a slope of ∝ and intercept of lnk' as

$$\ln r_A = \ln k' + \alpha \ln C_A$$

slope

intercept

ما بهمني هسا الا α يلي بتهمنا

Similarly, to obtain the stoichiometric coefficient of B, the reactant A is considered in excess and concentration of B is varied as

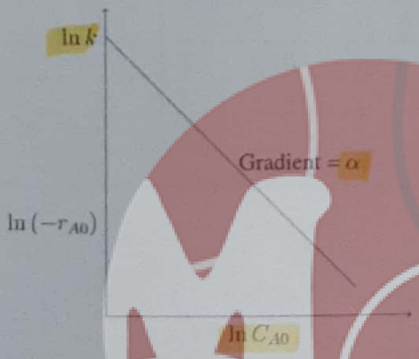
$$-r_A = k'' C_B^{\beta} \qquad \text{Where} \qquad \left[\ k'' = k_A C_A^{\alpha} \approx k_A C_{A0}^{\alpha}\ \right]$$

* الخطوات يلي عملتها ل A بعيدها مرة ثانية ل B

Once and are determined, the rate constant, k_A the can be calculated from the measurement of $-r_A$ at known concentrations of A and B $\qquad -r_A = k_A C_A^{\alpha} C_B^{\beta}$

$$\left[\ k_A = \frac{-r_A}{C_A^{\alpha} C_B^{\beta}} = \frac{(\text{dm}^3/\text{mol})^{\alpha+\beta-1}}{s}\ \right]$$

If the rate law is, $-r_A = kC_A^{\alpha}$ then a plot of $\ln(-r_{A0})$ against $\ln C_{A0}$



اسم ثاني الها

Method of initial concentration

Example

Given the following data for variation of concentration of species with the rate of their reaction. Determine the order of reaction using the initial rate method.

$$A + B + 2C \rightarrow D + 2E$$

← عملت تجربة كنت
أغير تركيز ال A وأثبت
تراكيز الباقي B & C
وأوجد ال r_A

Experiment	[A] mol dm^{-3}	[B] mol dm^{-3}	[C] mol dm^{-3}	Rate mol dm^{-3} s^{-1}
1	0.1	0.5	0.25	0.1
2	0.2	0.5	0.25	0.2
3	0.1	1.0	0.25	0.4
4	0.1	0.5	0.5	0.1

* عشان أوجد ال order لكل reactant
كل مرة بغير وحدة (لي بدي أوجدلها ال rate) و بثبت الثانيات.

Solution

$$A + B + 2C \rightarrow D + 2E$$

In order to calculate the order for a particular reactant it is easiest to compare two experiments where **only that reactant** is being changed

① If conc is doubled and rate stays the same: order= 0
② If conc is doubled and rate doubles: order= 1
③ If conc is doubled and rate quadruples : order= 2

For reactant A compare between experiments **1 and 2**

- For reactant $\boxed{A}$ as the concentration **doubles** (B and C staying constant) so does the rate. Therefore the order with respect to reactant **A is first order**

← لأن ال
conc زاد
للضعف وال
rate زاد للضعف

For reactant B compare between experiments **1 and 3** ;

- As the concentration of $\boxed{B}$ **doubles** (A and C staying constant) the rate **quadruples**. Therefore the order with respect to B is 2_{nd} **order**

← لأن ال
conc زاد
للضعف وال rate
زاد 4 أضعاف

Experiment	[A] mol dm^{-3}	[B] mol dm^{-3}	[C] mol dm^{-3}	Rate mol dm^{-3} s^{-1}
1	0.1	0.5	0.25	0.1
2	0.2	0.5	0.25	0.2
3	0.1	1.0	0.25	0.4
4	0.1	0.5	0.5	0.1

$$A + B + 2C \rightarrow D + 2E$$

Experiment	[A] mol dm⁻³	[B] mol dm⁻³	[C] mol dm⁻³	Rate mol dm⁻³ s⁻¹
1	0.1	0.5	0.25	0.1
2	0.2	0.5	0.25	0.2
3	0.1	1.0	0.25	0.4
4	0.1	0.5	0.5	0.1

For reactant C compare between experiments **1 and 4**:

- As the concentration of C **doubles** (A and B staying constant) the rate **stays the same**. Therefore the order with respect to C is zero order

← إذا ال rate ما تغير مع تغير ال conc تكون هنا zeroth order

\# **The overall rate equation is r = k [A] [B]^2**

The reaction is $\boxed{\text{3rd}}$ order overall and the unit of the rate constant is $\frac{L^6}{mol^2.s}$

* ليش بسموها مرات ال method of excess وأحيانًا initial rate method ؟!
عشان أثبت reactant وأغير الباقي ما بقدر أطبق هذا الحكي، الا إذا معطيني in excess
إذا منفق in excess معناها ما الو تأثير على ال rxn بس اذا بلشت بتركيز قليل من A
وثبت تركيز B و B بالتجربتين وعنوت هناك * هاي بسميها initial rate method أو method of
initial conc ← يعني هاي ال method بنقدر نطبقها at law conc حتى لو ما كان excess
تختبئ special case (بس التنتين هم نفس التكنيك لإيجاد ال rate of rxn)

2. Method of half-lives

$$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A = kC_A^{\alpha}$$

Integrating the design equation with $C_A = C_{A0}$ when $t = 0$ yields:

$$t = \frac{1}{k(\alpha - 1)}\left(\frac{1}{C_A^{\alpha-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{\alpha-1}}\right)$$

$$t = \frac{1}{kC_{A0}^{\alpha-1}(\alpha - 1)}\left[\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)^{\alpha-1} - 1\right]$$

* لما تنزل ال CA₀ للنص هاي هي ال method of half lives يعني لو كان عندي 10 نزلت لـ 5 ، الزمن اللازم لنزولها هو ال time of half lives وأحنا بدنا نوجده ($t_{1/2}$)

We then use the definition of half-life, $t = t_{1/2}$ when $C_A = 1/2C_{A0}$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A = C_{A0}/2} -\frac{dC_A}{kC_A^{\alpha}} = \int_{t=0}^{t=t_{1/2}} dt \rightsquigarrow t_{1/2} = \frac{2^{\alpha-1} - 1}{\textcircled{k}(\alpha - 1)}\frac{1}{C_{A0}^{\alpha-1}} \rightarrow$$

هاي general لأي order of rxn

ومنها بنوجد الزمن اللازم ونقارن مابين التجارب

k ← معطاة أو بنقدر نطلعها من ال intercept

بالتالي α من ال slope

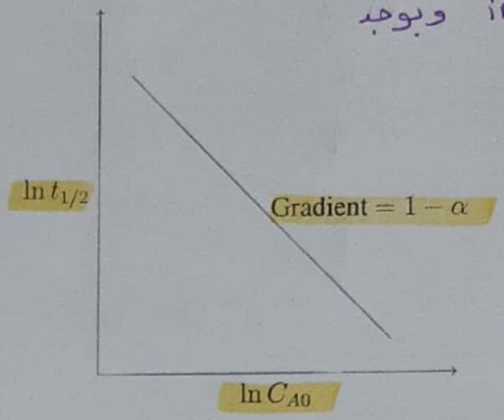
بالي المعادلة α هي المتغيرة

عملناها معادلة خطية

$$t_{1/2} = \frac{2^{\alpha-1}-1}{k(\alpha-1)}\frac{1}{C_{A0}^{\alpha-1}} \quad \Rightarrow \quad \ln t_{1/2} = \underbrace{\ln\frac{2^{\alpha-1}-1}{k(\alpha-1)}}_{\text{intercept}} + \underbrace{(1-\alpha)}_{\rightarrow\text{slope}}\ln C_{A0}$$

Plotting $\ln t_{1/2}$ against $\ln C_{A0}$ gives a line with a slope equal to $(1-\alpha)$

↳ بنوجد منه ال α وبنعوضها بال intercept وبنوجد K



Example

Based on the following concentration data as a function of time, determine the behavior of the half-life as the reaction progresses. Use this information to determine if the following reaction is 0 order, 1 order, or 2 order in A. Also, use the data to estimate the rate constant for the reaction.

time (s)	[A] (M)
0	1.200
10	0.800
20	0.600
30	0.480
40	0.400
50	0.343
60	0.300
70	0.267
80	0.240
90	0.218
100	0.200

$t_{1/2} = 20$

$t_{1/2} = 30$

$t_{1/2} = 60 - 20 = 40$

وهكذا: $t_{1/2}$

* من هاي الهيتم بدي كل مرة أوجد ال $t_{1/2}$ with respect to initial conc وبرسم كل مرة ال initial conc مع ال $t_{1/2}$

Solution

If the original concentration is taken as 1.200 M, half of the original concentration is 0.600 M. The reaction takes 20 seconds to reduce the concentration to half of its original value. If the original concentration is taken as 0.800 M, it clearly takes 30 seconds for the concentration to reach half of that value. Based on this methodology, the following table is easy to generate:

$[A]_o$ (M)	1.200	0.800	0.600	0.400
$t_{1/2}$ (s)	20	30	40	60

بس بوخذ الهيتم
ذي ماحكينا قبل
بجيب عندي جدول
من CAo يلي أنا بحددها
وال t½ برسمهم
وبوجد α وال K

The rate constant can be calculated using any of these values:

$$k = \frac{1}{[A]t_{1/2}} = \frac{1}{(0.8\,M)(30\,s)} = 0.0417\,M^{-1}s^{-1}$$

assume the order of rxn first ①
ومنها نشتق المعادلة - بتحت ال Rate of rxn
وبنطلع تعبير عن ال CA as a function of t
أو as a function of conc اذا كانت مش order method

② تاني ثاني مرة راح أفرض zeroth
و 1st و 2nd وأرسم ال t مع ال CA
وأشوف ال data يلي فرضتها هل أعطتني
the best linear line بهاي الحالة
بتكون هاي هي ال order of rxn
يعني فرضيتي صح

3. Integral Method

→ الأسهل والأفضل

The integral method is the quickest method to use to determine the rate law if the order turns out to zero, first, or second order. This method uses a trial-and-error procedure to find the reaction order. The reaction order is assumed (guessed) in a combined batch reactor mole balance and the equation is integrated as a concentration versus time

① First assume a zero-order reaction, $r_A = -k$, and the combined rate law and mole balance is $\frac{dC_A}{dt} = -k$

Integrating with $C_A = C_{A0}$ at $t = 0$, we have

$$\boxed{C_A = C_{A0} - kt}$$

↳ slope = -K

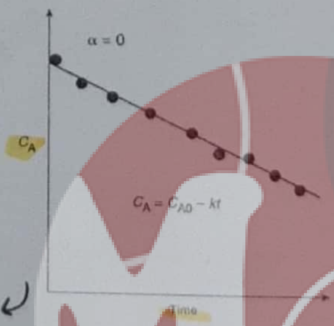


Figure 7-1 Zero-order reaction

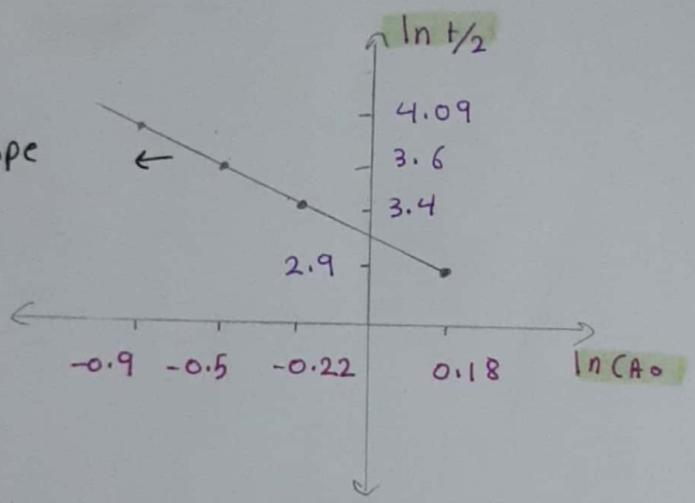
هون أنا فرضت zeroth order
وطلعت النقاط هيك معناها فرضي صح
وبوجد K ، أما اذا طلع منيه انحراف بدي أفرض higher order

 # Example :- السؤال هاد نقدر نوجد ال order بدون ماناخذ منها عن طريق ارسم العلاقة بين lnCA و $\ln t_{1/2}$

CA	ln CA	$t_{1/2}$	$\ln t_{1/2}$
1.2	0.18	20	2.9
0.8	-0.22	30	3.4
0.6	-0.5	40	3.6
0.4	-0.9	60	4.09

بناخذ النقطتين لي على الاطراف عشان نجد slope

$$\frac{2.9-4.09}{0.18+0.9} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = -1$$



$\text{slope} = 1-\alpha$

$-1 = 1-\alpha \rightarrow \underset{\text{overall order}}{\underset{\downarrow}{\alpha = 2}}$

ومنها بنحسب ال k من ال intercept

② First-order reaction

Now assume a first-order reaction with rate equation of

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

The integration of this equation

with the limit $C_A = C_{A0}$ at $t = 0$ gives

$$\boxed{\ln\frac{C_{A0}}{C_A} = kt}$$

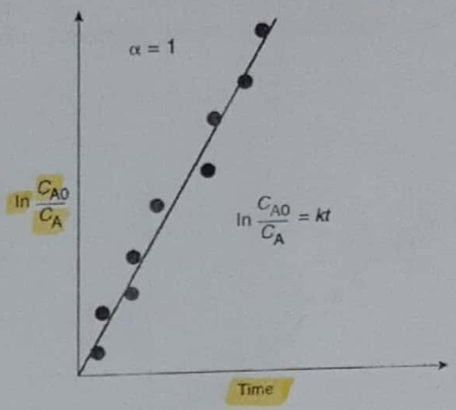


Figure 7-2 First-order reaction.

- ✱ A plot of $ln\frac{C_{A0}}{C_A}$ with time yield a
- ✱ straight line with slope of $\underline{\underline{k}}$

✱ مستحيل طبعًا كل النقاط تطلع على استقامة وحدة بس بنسبة الخطأ بتكون قليلة فبنقدر نعتبره line

← كل نقطة بتكنسل الثانية يعني ال net error = 0

✱ أما لو كلهم فوق الخط أو كلهم تحت بكون فيه error

✱ ال methods لي قبل بوجد ال order ومنها ال k هون أنا بعرف ال order وبناءً عليه بوجد ال k .

✱ in Reality لنفرض طلعت على 1st order اجت كل النقاط تحت الخط وطلعت 2nd كانت فوق الخط ، معناها ال order. بالغلط ويعني non-elemntary rxn

③ Second-order reaction

Now assume a second-order reaction with type of

$$2A \rightarrow product$$

The rate equation is

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$$

with the limit $C_A = C_{A0}$ at $t = 0$ gives

$$\boxed{\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt}$$

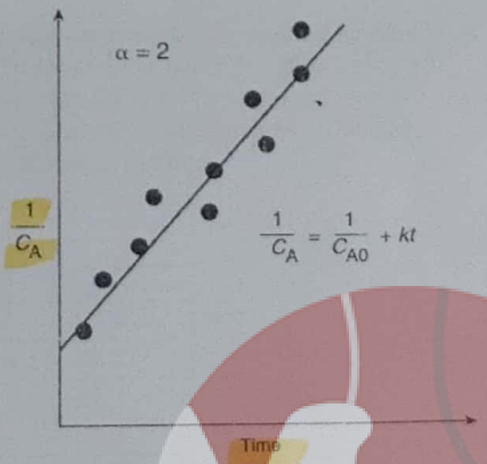


Figure 7-3 Second-order reaction.

- ✱ A plot of $\frac{1}{C_A}$ with time yield a straight
- ✱ line with slope of $\underline{\underline{k}}$

4. Differential Method

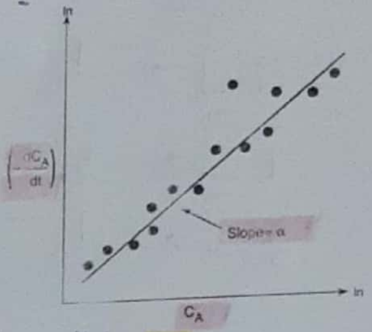
In this method here we consider a reaction carried out isothermally in a constant-volume batch reactor and the concentration of A, is recorded as a function of time. By combining the mole balance with the rate law given by

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^{\alpha}$$

* افترض rate law
وباخذ ln للطرفين

If the natural logarithmic is taken for the above equation we get

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k_A + \alpha \ln C_A$$



Or in difference form

$$\boxed{\ln\left(\frac{\Delta C_A}{\Delta t}\right) = \ln k_A + \alpha \ln C_A}$$

بطلع منا هاي المعادلة ←
نعمل data

The slope of a plot of $\ln\left(\frac{\Delta C_A}{\Delta t}\right)$ as a function of $\ln C_A$ yields the slope α and intercept $\ln k_A$. Then the reaction order α will be defined.

* باخذ ال CA اللاحقة

و باخذ الفرقين C على Δt وبجيبهم

t	CA	ΔC/Δt	ln CA	ln ΔC/Δt
0	CA0	✓		✓
1	CA1	✓	lnCA1	✓
5	CA2	✓	lnCA2	✓
7	CA3	✓	⋮	✓
13	CA4	✓	⋮	✓

→ * ونمثل العلاقة
ونوجد α

Example

Liquid phase reaction between trimethylamine(A) and n-propyl bromide (B) was studied by Winkler & Hinshelwood. The results at 139.4 C are shown below. Initial solutions of A and B in benzene is 0.1 molar each, were mixed and placed in constant temperature bath. After certain times, they were cooled to stop the reaction. Determine the first order and second order specific rates, k1 and k2, assuming the reaction is irreversible. Use integration and differential methods.

Run	t, min	x (%)
1	13	11.2
2	34	25.7
3	59	36.7
4	120	55.2

لو أعطانا
إياها بدلالة
ال conc أو
ال X نفس الاشي

$$\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = \frac{C_{A_{i-1}} - C_{A_i}}{\Delta t}$$

$$= \frac{X C_{A_0}}{\Delta t}$$

① $\frac{X_1 C_{A_0}}{\Delta t} = \frac{C_{A_0} - C_{A_1}}{\Delta t}$

② $\frac{X C_{A_1}}{\Delta t} = \frac{C_{A_1} - C_{A_2}}{\Delta t}$

Example :-

assume $C_{A0} = 10$, $A \rightarrow B$

$$r = k\, C_A^{\alpha} = -\frac{dC_A}{dt}$$

$$\ln \frac{\Delta C_A}{\Delta t} = \ln k + \alpha \ln C_A$$

$C_A = C_{A0} - C_{A0} X$

$X_1 C_{A0} = C_{A0} - C_A = \Delta C_{A1}$

$X_2 C_{A1} = C_{A1} - C_{A2} = \Delta C_{A2}$

$X_3 C_{A2} = C_{A2} - C_{A3} = \Delta C_{A3}$

* ممكن أحل هاد السؤال
بأكثر من طريقة ، بقدر أثبت
C_{A0} ($C_{A0} = 10$) وكل اشي اشتقله
يكون with respect لهاي القيمة
أو كل مرة أعتبر C_{A0} انها C_A السابقة.

$$X = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$$

* بهاد الشكل راح نشتغل
على أساس C_{A0} هي ال C_A
السابقة *.

$$\ln \frac{X C_A}{\Delta t} = \ln k + \alpha \ln [C_{A0}(1-X)]$$

t	C_A	X $\nearrow \frac{C_{A0}-C_A}{C_{A0}}$	$\ln (X C_A)/\Delta t$	$\ln (C_{A0}(1-X))$
0	10			
2	8	$\rightarrow 0.2 \rightarrow$	$\ln (2/2)$	$\ln [10(1-0.2)]$
3	7	$\rightarrow 0.125 \rightarrow$	$\ln \left[\frac{0.125 * 8}{1}\right]$	$\ln [8(1-0.125)]$
5	4	$\rightarrow 0.43 \rightarrow$	$\ln [0.43 * 7/2]$	$\ln [7(1-0.43)]$
7	3	$\rightarrow 0.25 \rightarrow$	$\ln [0.25 * 4/2]$	$\ln [4(1-0.25)]$

* دبرسم $\ln (X C_A/\Delta t)$ مع $\ln [C_{A0}(1-X)]$
دبنوجد α و $\ln k$

* هاي الطريقة بنحل منها إذا عنا conversion

Example :

$$\ln \frac{\Delta C}{\Delta t} = \ln k + \alpha \ln C_A$$

* إذا أعطانا C_A

t	C_A	x	$\Delta C/\Delta t$	$\ln \Delta C/\Delta t$	$\ln C_A$
0	10				
2	8	→ 2	→ 2/2	✓	ln 8
3	7	→ 1	→ 1/1	✓	ln 7
5	4	→ 3	→ 3/2	✓	ln 4
7	3	→ 1	→ 1/2	✓	ln 3

حكينا هون باخذ ال
C_A اللاحقة

Example :

$C_{A_0} = 10$　　$A \rightarrow B$

t	C_A	$\Delta C/\Delta t$	$\ln \Delta C_A/\Delta t$	$\ln C_A$
0	10	→ $(10-8)/2 = 1$	ln 1	ln 8
2	8			ln 6
3	6	→ $(8-6)/(3-2) = 2$	ln 2	ln 3
4	3	→ $(6-3)/(4-3) = 3$	ln 3	

* نرسم $\ln C_A$ مع $\ln C_A/\Delta t$ ومنوجد α

* استخدمنا C_A مش C_{A_0} لأنو لما التفاعل ما كان صاير لهيك بناخذ ال C_A اللاحقة ($\ln C_A$) مابنفعل forward diff لأنو ماكان صاير تفاعل باخذ ال backward .

Example :-

لهاد السؤال عندي X
وال $C_{A0} = 10$

$$\ln \Delta C_A / \Delta t = \ln k + \alpha \ln C_A$$

$$\ln \frac{C_{A0} X}{\Delta t} = \ln k + \alpha \ln [C_{A0}(1-X)]$$

$$y = C + \alpha Z \rightsquigarrow$$

بدي أرسم
y مع Z وأوجد
α

* بكون عندي 4 أو 5 تجارب
مختلفة - كل وحدة أعطتني X و C_0
إلها خاصة ، أما المثال السابق كانت
تجربة وحدة وال C_{A0} إلها 10
لهيك قاعد أدرس ال kinetics
معدل تغير ال conc.
with respect to time
لتجربة وحدة (الفرق بين جدول المثالين)

t	X	$((C_{A0}X)/\Delta t)$	y	Z
0	0	—		
2	0.2	$(10)(0.2)/2 = 1$	ln 1	$\ln[10(1-0.2)] = \ln 8$
3	0.4	$(10)(0.4)/(3-2) = 4$	ln 4	$\ln[10(1-0.4)] = \ln 6$
4	0.7	$(10)(0.7)/1 = 7$	ln 7	$\ln[10(1-0.7)] = \ln 3$

Example :-

نفس المثال يلي قبل بس
هون كل مرة راح ناخذ C_{A0}
السابقة

$$\ln \Delta C / \Delta t = \ln k + \alpha \ln C_A$$

$$\underbrace{\ln \frac{X C_{A\,initial}}{\Delta t}}_{y} = \ln k + \alpha [\underbrace{C_{A\,initial}(1-X)}_{Z}]$$

* رسم y مع Z
ويوجد α

t	X_i	C_{A0}	y	Z
0	0	10	ln(0.2*10/2)	ln (10(1-0.2))
2	0.2	8	ln(0.25*8/1)	ln(8(1-0.25))
3	0.25	6		
4	0.5	—	ln(0.5*6)/(4-3)	ln(6(1-0.5))

*ال rate of rxn هو عبارة عن ال <=

① variation of number of mole with respect to time.
② if I have constant volume, variation of concentration with respect to time.

③ variation of molar flow rate with respect to time.

Comparison between reactors

→ بدنا نقارن From variation of rate with X reactor ونشوف أداء كل ومتى أختار Batch أو CSTR وغيرهم ... ؟

In this class we will study the determination rate order and constant using:

1. Graphical interpretation of reactor sizing
2. Reactors in series

Note: Part of this topic is obtained from lecture notes of professor Özlem Keskin -Koç University, Turkey
http://home.ku.edu.tr/~okeskin/ChBI502/chbi_502.htm

*لو N_{A0} زادت ال area راح تصير أصغر، شو علاقة الحجم بالموضوع، أو حتى أعمل design هل أقلل ال t ولا أزيده حتى أعمل هذا ال conversion :-

I have to decrease time based on a given volume & given initial number of moles.

*العوامل يلي تؤثر على ال design لل Batch :-

① initial number of mole.
② volume
③ type of that rate of rxn (سرعة ال X)

① Batch Reactor

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{d[N_{A0}(1-X_A)]}{dt} = -N_{A0}\frac{dX_A}{dt}$$

$$(-r_A)V = N_{A0}\frac{dX_A}{dt}$$

* design equation :

$$t = N_{A0}\int_0^{X_A}\frac{(dX_A)}{(-r_A)V}$$

$X = X_A$

$y = \frac{1}{-r_A V}$

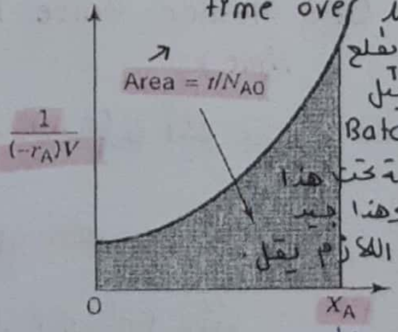
لو رسمتهم راح يطلع curve

الوقت اللازم لها> التفاعل (A → B) to proceed from X = 0 up to final conversion يلي بدي إياه.

$$t = C_{A0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{-r_A} = -\int_{C_{A0}}^{C_A}\frac{dC_A}{-r_A}$$

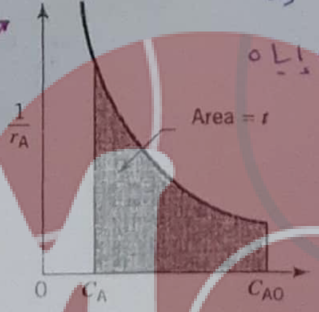
~> يعني قديش بدي وقت لأعمل مثلاً ← X = 70% at given volume of reactor (5L, 1L, ...)

area under the curve related to time over N_{A0}



كان تفترض يطلع ساحة مستطيل لكن ال Batch أعطانا المساحة تحت هذا ال curve وهذا جيد لأنو الزمن اللازم يقل.

ال X_A ↳ ال conversion يلي أنا بدي إياه



*بعبر عن الوقت يلي لازم ال reactant يضل فيه جوا ال reactor لتحصل X يلي بدنا إياه.

* Batch reactor is good in term of optaining the time required to achieve that desired conversion in a short periode of time.

↓

بتحكم بال C_{A0} ، إذا زاد بدي وقت أكثر لأحصل على x يلي بدي إياه
هيك ال Batch reactor بيتأثر بال initial concentration.

** لو لعبت بال reactant يكونوا dilute الزمن راح يكون قليل جداً.
** لكن لو كان التركيز لل reactant عالي ، إذا بدي وقت أطول.

* If I have a high concentration reactants at the begining I should increase the volume of the reactor to achieve that target time for required conversion.

↓

يعني إذا زدت ال N_{A0} حتى أحافظ على ال time يلي بدي إياه
إنه يكون أقل ما يمكن بدي أزيد ال volume لأحصل على الزمن يلي
بدي إياه لأحصل ل conversion معين.

** ال volume مابقدر كتير ألعب فيه وأغيره لأنو بكون على حساب شغلات ثانية ⇐

إذا رفعت ال C مادام ال التكامل لازم يقل ، وإذا بدي إياه يقل يعني بدي أعمل shift
لل conversion ← (to lower value to mantain my desired target time)
↓
اذا ارتفع C_{A0} ال x قليل ، اذا نزلت C_{A0} ال x راح تكون أكبر عند زمن معين.

* إذا بدي Batch واحد يكون ال C_{A0} عالي جداً وأحصل x=100% :-

راح أدخل ال reactor
↓
as diluted as possible

⇐ ال N_{A0} يقل ، التكامل يرتفع
وال t يضل ثابت.

* عندي طريقتين عشان أصمم ال reactor
إما in terms of time
or in terms of volume

Space-Time and Space-Velocity

← قديش ال reactant
ضلت جوا ال reactor
لتعطينا ال conversion
يلي بدنا إياه.

Space time

Space time is the time necessary to process one volume of reactor fluid at the entrance conditions.

$$\tau = \frac{1}{s} = \left(\begin{array}{c}\text{time required to process one}\\ \text{reactor volume of feed measured}\\ \text{at specified conditions}\end{array}\right) = [\text{time}]$$

→ T, P, C_{A0}

$$\tau = \frac{1}{s} = \frac{[C_{A0}V]}{F_{A0}} = \frac{V}{v_0} = \frac{(\text{reactor volume})}{(\text{volumetric feed rate})}$$

بنلاحظ انو ال τ ↳
بشكل function
غير مباشر بال concentration
لهيك زيادة التركيز راح تقلل
ال time ↓
لهيك لو رجعنا لمعادلة ال
design لل Batch
لو زدت يلي جوا التكامل
وثبت ال X بالتالي ال t
راح يقل.

Example: $v_0 = 0.01\ m^3/s$ and $V = 0.2\ m^3 \rightarrow \tau = 0.2\ m^3 / 0.01\ m^3/s = 20\ s$

It would take 20 s for the fluid at the entrance to move to the exit.

It would take 20 s for the flow at entrance to move to the end

حسب طبيعة ال reactor

Typical space time for different reactors:

Batch : 15 min – 20 h (few kg/day – 100,000 tons/year ≈ 280 tons/day)

CSTR : 10 min – 4 h (10 to 3 x 10^6 tons/yr)

Tubular: 0.5s – 1h (50 to 5 x 10^6 tons/yr)

ال CSTR أكثر فعالية من ال Batch
وال tubular أكثر فعالية من ال CSTR
لهيك بال flow reaction بنفضل نتعامل مع PFR
مش CSTR

* كلما زاد الزمن يلي ضلت فيه ال reactant جوا ال reactor كلما كان ال X أكبر وفرصة
التفاعل يكون أسرع وتعطي فرصة لل reactant إنهم يلتقوا مع بعض. (إذا قل ال t ال X يقل).

Space-velocity:

← مقلوب ال
space time

$$s = \frac{1}{\tau} = \left(\begin{array}{c}\text{number of reactor volumes of}\\ \text{feed at specified conditions which}\\ \text{can be treated in unit time}\end{array}\right) = [\text{time}^{-1}]$$

← قديش سرعة ال reactant
لتدخل جوا ال reactor
وتطلع وتعطينا ال
conversion
المطلوب.

$$SV = \frac{v_0}{V} = \frac{1}{\tau}$$

instead of using volumetric flow rate at the entrance, you use liquid – hourly & gas – hourly space velocities (LHSV, GHSV).

v_0 (for LHSV) is that of a liquid feed rate at 60°F or 75°F.

v_0 (for GHSV) is that of the one measured at STP.

$$LHSV = \frac{v_0|_{liq}}{V} \qquad GHSV = \frac{v_0|_{STP}}{V}$$

* شو العلاقة بين ال volume وال time :-

they are the same ← خصوصًا لما يكون عنا flow sys (CSTR, BFR) بكون عندي ال volumetric flow rate ماشي in و out ال reactor هاد ال volumetric flow rate، إذا عرفت ال volume بقدر أوجد ال space time

$$\tau = \frac{\overset{\nearrow \text{volume}}{V}}{\underset{\searrow \text{volumetric flow rate}}{v_0}}$$

ال τ ← عشان أوجده، إما بقيس v_0 أو V

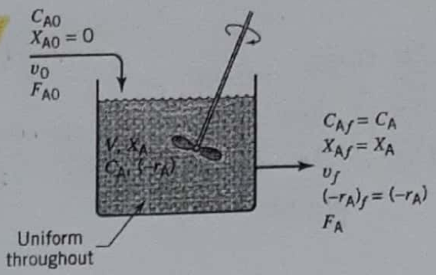
rate of rxn → function of (τ)

* ليش ال flow reactor منها x أحيانًا أعلى من ال Batch :-

لنفرض عندي زمن ساعتين، بدي أرفع ال v_0 بزيد تدفق ال reactants على ال reactor بالتالي بدو يزيد ال volume عشان (to mantain const time) أما إذا أنا I am limited the volume of reactor وبدي أثبت ال time بالتالي بدي أتحكم بال v_0 يكون أقل (to mantain the x) he same

ate

② Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR)



كبتنا المعادلة بدلالة τ

$$F_{A0}X_A = (-r_A)V$$

$$\tau = \frac{1}{s} = \frac{V}{v_0} = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = \frac{C_{A0}X_A}{-r_A}$$

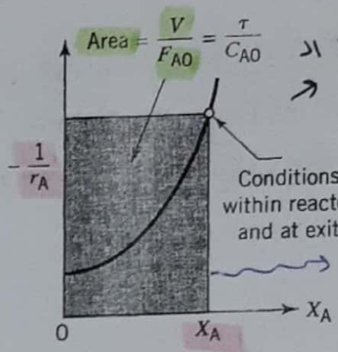
$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \frac{\Delta X_A}{-r_A} = \frac{X_A}{-r_A}$$

هاي عبارة عن ال total area سواء فوق أو تحت الخط ←

$$\left[\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\Delta X_A}{(-r_A)_f}\right.$$

→ ما عندي تكامل بالتالي مساحة مستطيل كاملة

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}(-r_A)}$$



هون أخذت المساحة كاملة أما ال Batch &

هاي ال area represent the volume

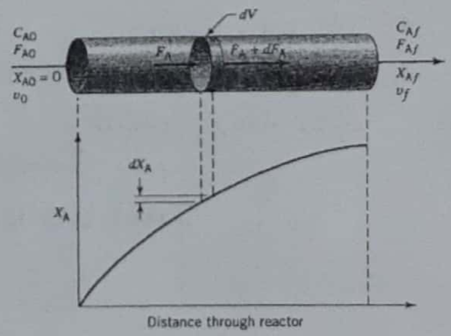
وهاد الحكي مو منيح لنا حجم كبير بالتالي cost عالية لحتى تكمل المهمة، قاعد بياخذ ضعف الحجم بتع ال Batch عند زمن معين أو ضعف الزمن لل Batch عند حجم معين.

* حبتا شو يلي بخلي ال CSTR أحسن من ال Batch :-

① بقدر أتحكم بال molar flow rate مثل مابدي بأي وقت عشان أحافظ على x المطلوبة عند أي τ.

② perfect mixing ← ال r of CSTR أقل من ال Batch عشان ال Batch ماعنده mixing أما ال CSTR عنده، بالتالي فرصة التفاعل أسرع مايكون.

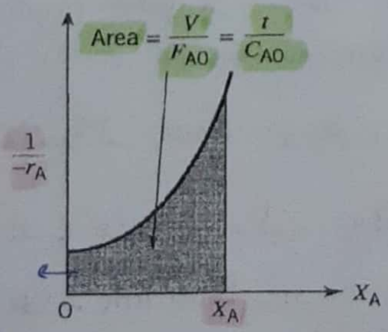
③ Plug Flow Reactor (PFR)



بعبر عنه، أما بال V أو τ

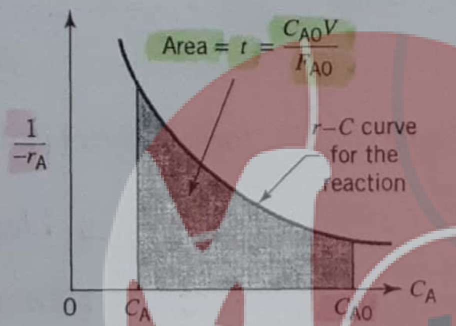
$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{\tau}{C_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{VC_{A0}}{F_{A0}} = C_{A0}\int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A}$$



area under the curve ←

بالتالي ال volume required to achiev desired conversion of PFR less than CSTR



* هيك ال PFR أفضل

Holding Time and Space Time for Flow Reactors

↗ CSTR
↘ PFR

$$\tau = \left(\begin{array}{c}\text{time needed to}\\ \text{treat one reactor}\\ \text{volume of feed}\end{array}\right) = \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}}, \quad [\text{hr}]$$

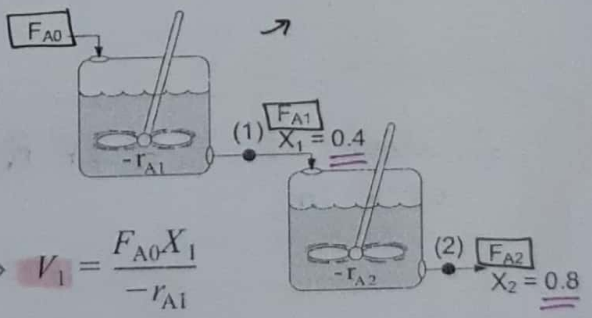
← أما هاد الزمن عشان
كل يلي دخل يطلع

$$\bar{t} = \left(\begin{array}{c}\text{mean residence time}\\ \text{of flowing material}\\ \text{in the reactor}\end{array}\right) = C_{A0}\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)(1+\varepsilon_A X_A)}, \quad [\text{hr}]$$

الزمن اللازم ←
مجموعة كلها تطلع مع بعض

* كلما صغرت حجم ال CSTR
بكون عندي فرصة أحصل X
أفضل ، كلما زدت حجم ال CSTR
بكون بتصرف (non-ideal)

داخل عنا لأول reactor F_{A0} وطلع F_{A1} بـ $x=0.4$
ودخلت F_{A1} على reactor ثاني نفس حجم الأول لـ $x=0.4$
وطلعت عند $x=0.8$ يعني F_{A2} ال reactor الثاني بمعنى
كفوت $(x=0.4)$



Reactors in Series

1. CSTRs in Series

لو عملت material balance على أول reactor راح تطلع عندي ال design equation يلي تعرفها قبل .

Reactor 1:

$$\text{In} - \text{Out} + \text{Generation} = 0$$

$$F_{A0} - F_{A1} + r_{A1}V_1 = 0 \quad \Rightarrow \quad V_1 = \frac{F_{A0}X_1}{-r_{A1}}$$

Reactor 2:

$$\text{In} - \text{Out} + \text{Generation} = 0$$

$$F_{A1} - F_{A2} + r_{A2}V_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad V_2 = \frac{F_{A1} - F_{A2}}{-r_{A2}} = \frac{(F_{A0} - F_{A0}X_1) - (F_{A0} - F_{A0}X_2)}{-r_{A2}}$$

$$F_{A2} = F_{A0} - F_{A0}X_2$$

↓ هاي على الثاني

$$\therefore \boxed{V_2} = \frac{F_{A0}}{-r_{A2}}(X_2 - X_1)$$

← difference in conversion يلي صار أحصله .

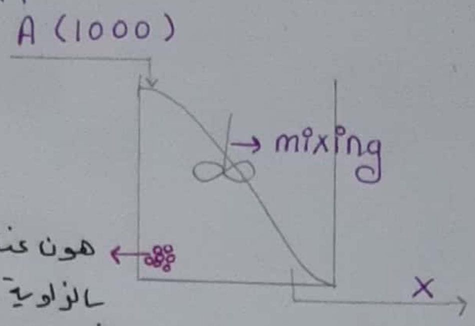
← هاي معادلة ال CSTR بشكل عام

* Holding time & space time for flow reactor :-

① CSTR =>

ال space time
هو الزمن اللازم لما A تدخل من
هون وتطلع من الجهة الثانية
ك product .

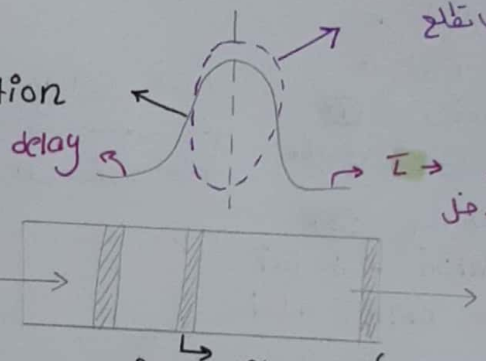
عندي 1000 جزيء من A
دخلوا مباشرة وطلع 600
جزيء صارلهم تفاعل وطلعوا
مع ال product



هون عنا 120 جزيء مثلاً تخبوا
بالزاوية وال mixing شغال بلف باللف
وهاي الجزيئات بتلف بمكانها

② Batch reactor =>

residence time → الزمن اللازم للمجموعة
كلها تطلع مع بعض ، وهاد مهم عشان أعرف آخر
جزيء طلع وأول جزيء وال bulk متى تطلع
وهيك .



τ → الزمن اللازم
حتى كل إشي دخل
يطلع

ضفنا صبغة زرقاء
دخلنا عليه مي ، إذا
الشغل صحيح الصبغة يلي
دفعتها داخل الي مفروض تضل
ماشية وتطلع مرة وحدة من الجهة
الثانية (هاد الحكي ideal)

لكن in reality
بعض الجزيئات راح تسبق
وبعضها بتأخر وهي
ماشية ، كلما أخذت وقت
أكثر داخل ال reactor كلما ابتعدت
أكثر

* بالبداية بصير
highly concentrated
وبعدين بلش diluted
شوي شوي لما يقل .

* هذا الاختلاف له علاقة بال
non ideality of reactor
مثل :-

① انو ممكن يكون عنا roghness داخل ال tube لما أجيب ماسورة بتكون خشنة من جوا
فبعض الجزيئات بتمسك بالسطح الداخلي من جوا لهيك بتتأخر .

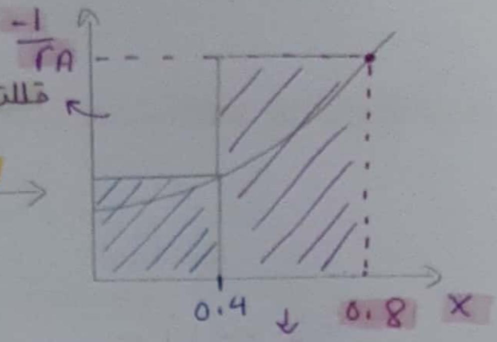
② كلما كان ال D أكبر يكون فرصة لا flow انو يكون radial direction (عندي turbelance)

بدي أقلل ال D وأزيد ال L هذا راح يعطيني ideality لل reactor
لكن بالمقابل هذا يؤثر على ال flow rate وال pressure drop .

* Reactors in series :-

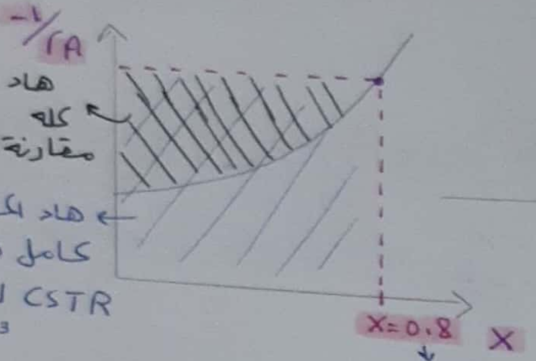
1 CSTR :

① بسي أوصل 2CSTR in series الأول وصل لـ 0.4 والثاني عمل من 0.4 لـ 0.8



waste قللت

ال volume لـ 2 مع بصفى أقل من 1CSTR

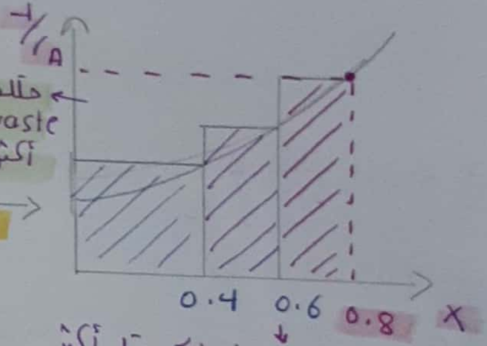


هاد الجزء يلي فوقه كله waste مقارنة باد PFR

هاد المستطيل كامل هو حجم ال CSTR لنفرض $10\ m^3$

ال X يلي بسي اياها

② بسي أوصل 3CSTR من 0 ← 0.4
0.4 ← 0.6
0.6 ← 0.8



قللت waste أكثر

برضو الحجم قل أكثر من 1CSTR

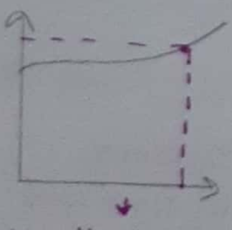
* يعني لو ضليت أقلل (أصغر) ال CSTR وأصفهم in series بعدد كبير لنفرض 10 000 راح يسلك سلوك ال PFR.

$\therefore$ Number of CSTR in series $= 1$ PFR

* لو بدي أربط CSTR مع PFR in series كيف ممكن أربطهم بحيث يعطيني min (V) و max (X) :-

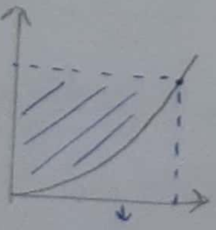
يعتمد على طبيعة ال rate of reaction هي يلي بتحدد مين أحط أول CSTR ولا PFR

①



هون نفس ال volume تقريبًا ما راح يفرق لو بلشت بـ CSTR أو لا

②



لو مشيت CSTR كل يلي فوق راح يكون waste

③

هلي الرسمة تتعلق ما يكون series or parallel reaction

متريش ال volume لأول
reactor وللثاني لو ركبتهم in series
راح يعطوا X = 0.8

Example 6.1 CSTRs in series ↪

For the two CSTRs in series, 40% conversion is achieved in the first reactor. What is the volume of each of the two reactors necessary to achieve 80% overall conversion of the entering species A?

Solution

X	0.0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.7	0.8
$(F_{A0}/-r_A)(\text{m}^3)$	0.89	1.09	1.33	2.05	3.54	5.06	8.0

$(FA_0/-r_A)$
← ممكن مايعطينا إياها هيك
مباشرة بكون معطي علاقة ال r_A وال X
وقيمة FA_0 ، أو بحكيلي عندي
first order وأعرف شو
المعادلة وال CA_0 معطاه أو ما
بعطيها يعني بكون بدي
أشتغلها بإيدي

① **For Reactor 1**, we observe from Table that when $X = 0.4$, then

$$\left(\frac{F_{A0}}{-r_{A1}}\right)_{X=0.4} = 2.05\ \text{m}^3$$

$$V_1 = \left(\frac{F_{A0}}{-r_{A1}}\right)_{X_1} X_1 = \left(\frac{F_{A0}}{-r_{A1}}\right)_{0.4} X_1 = (2.05)(0.4) = 0.82\ \text{m}^3 = 820\ \text{dm}^3$$

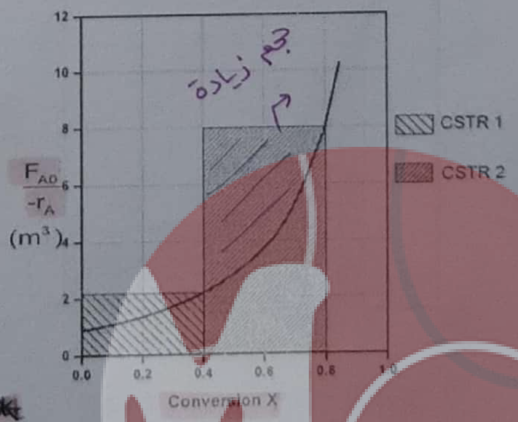
X	0.0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.7	0.8
$(F_{A0}/-r_A)(\text{m}^3)$	0.89	1.09	1.33	2.05	3.54	5.06	8.0

② **For Reactor 2**, when $X_2 = 0.8$, then $\left(\frac{F_{A0}}{-r_A}\right)_{X=0.8} = 8.0\ \text{m}^3$

← بلشنا من
X = 0.4
وانتهى عند
X = 0.8

$$V_2 = \left(\frac{F_{A0}}{-r_{A2}}\right)(X_2 - X_1)$$

$$V_2 = (8.0\ \text{m}^3)(0.8 - 0.4) = 3.2\ \text{m}^3 = 3200\ \text{dm}^3$$



أضعاف مقابل إنو أحقق 3 ← $V_2 = 3200\ \text{dm}^3$ (liters)
نفس ال conversion للأول.

✱ ال diff بالكاملين بمعنى 0.4 فهل ال feasable اني
استخدم ال reactor الثاني يلي يعطي نفس X وأضرب 5 أضعاف؟
لأ مش feasable لأنو انحنى كثير sharpy بالأفضل انو
نستعمل PFR (عشان نقلل ال volume)

$$V = V_1 + V_2 = 0.82\ \text{m}^3 + 3.2\ \text{m}^3 = 4.02\ \text{m}^3 = 4020\ \text{dm}^3$$

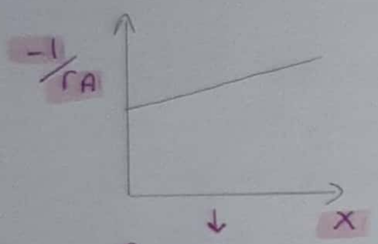
By comparison, the volume necessary to achieve 80% conversion in **one CSTR is**

$$V = \left(\frac{F_{A0}}{-r_{A1}}\right)X = (8.0)(0.8) = 6.4\ \text{m}^3 = 6400\ \text{dm}^3$$

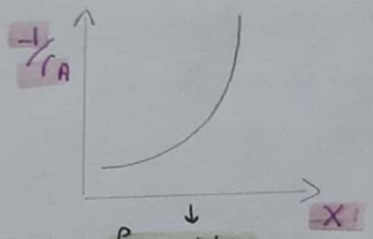
يعني ال ← area كاملة

لـ أكثر من 6 أضعاف ال
0.4 reactor الأول لو أعطاني

∴ one CSTR is not feasable to do the job if that rate of reaction is going exponitialy with conversion.



↓
feasable
لا CSTR لأنو تقريبًا ماراح بفرق الحجم كثير.

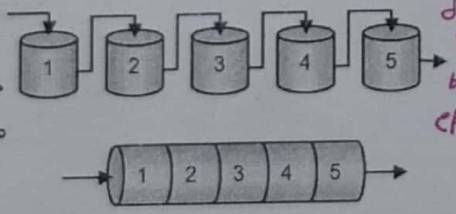


↓
feasable:
عايكون PFR
أما CSTR لا لأنو راح يعطي
waste volume زيادة.

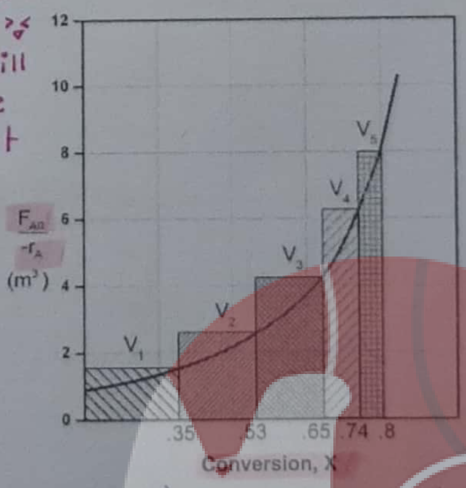
* راح نحكي كيف بقدر
أربط أكثر من reactor
مع بعض in series
بحيث يعطيني max conv
with min volume

Approximating a PFR by a Large Number of CSTRs in Series

← حجم واحد مقسم
5 أجزاء يعني
صغرت الحجم 5 مرات
مجموع ال 5 يساوي
CSTR كامل لحاله



→ the volume
decreases
& X will
be more
efficiant



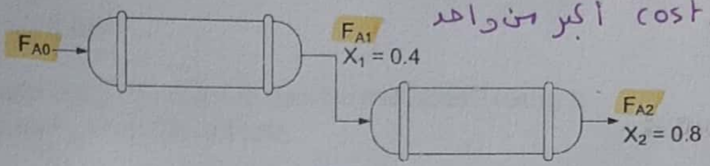
A one PFR can be modeled by a large number of CSTRs

↓

infinit number من ال CSTR وهاد الحكي
not real ممكن 10 أو 15 CSTR
بعبر عنهم بـ 1PFR

لو كان من الأساس PFR
all area above the curve will be saved

2. PFR in Series

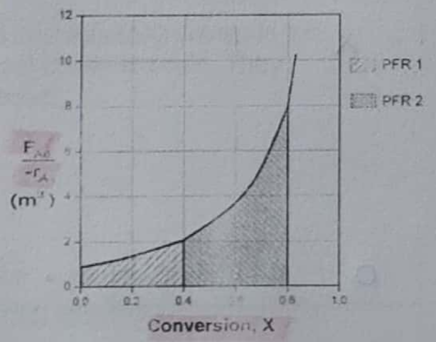


طالما يكونوا اثنين ال cost أكبر من واحد

$$\int_0^{X_2} F_{A0}\frac{dX}{-r_A} \equiv \int_0^{X_1} F_{A0}\frac{dX}{-r_A} + \int_{X_1}^{X_2} F_{A0}\frac{dX}{-r_A}$$

← التكاملين بدمجهم من $0 \to X_2$ التاني راح يرجع للتكامل الأصلي يعني لما أجمع PFR ب series كأني عامل 1PFR لحاله

A one PFR has a similar conversion as large number of small PFRs, as well as the total sizes of the small PFRs equals that of one large PFR



* طيب ليش بستخدم PFR يكونوا series :-

لنفرض عنا التفاعل $A \to B \to C$ ← إذا قلت الحرارة لكل ال sys ل 25°C راح تنتج C مباشرة بس أنا بحتاج B هي ال desired ال C undesired يعني ال reactor عند تفاعلين الأول بحتاج حرارة ونفسه هو قاعد يعني حرارة لما هذا يحصل بدو يصير زيادة بالحرارة على ال exo وهاد لصالحي اذا خليت الحرارة 25°C لازم ال reactor كامل يكون عند حرارة ثابتة لهيك هون لازم اركب 2 reactor واحد حرارته 80°C والثاني 25°C عشان أمنع انو مثلاً 70% تحولد B و 30% أو أقل تحولد C لازم استخدم 2PFR

Endo ↓ بشتغل على حرارة 80 °C

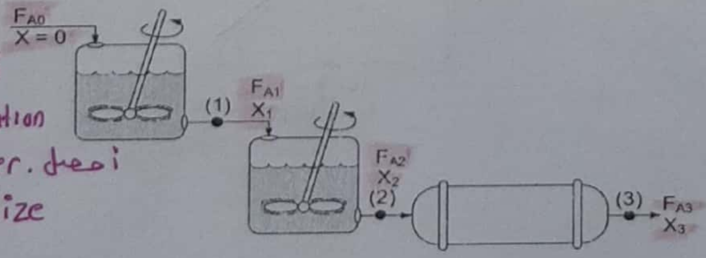
Exo ↓ بشتغل على 25 °C

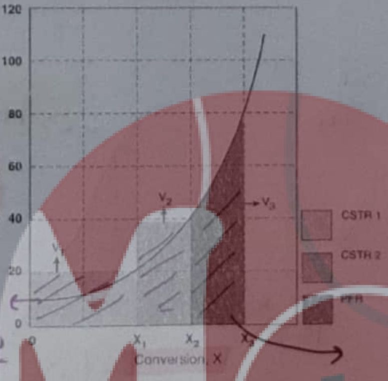
* يعني طبيعة التفاعل هي لي بتحدد اذا series ولا واحد لحاله.

to min unwanted product (C) & mantain my desired product as much as possible.

Combinations of CSTRs and PFRs in Series

← كيف ممكن أعمل هاي ال combination عشان highest conver. دايمًا & min zize





← الحجم الكلي حاصل جمع كل ال 3 volume

Reactor 1: $V_1 = \frac{F_{A0}X_1}{-r_{A1}}$

Reactor 2: $V_2 = \frac{F_{A0}(X_2 - X_1)}{-r_{A2}}$

Reactor 3: $V_3 = \int_{X_2}^{X_3} \frac{F_{A0}}{-r_A}dX$

أما هون ما راح يفرق كثير لأنو ال area مش كثير فارقة ، ال PFR أحسن لكن من ناحية ال running ال fixed capital investment ال reactor CSTR أسهل وأرخص على حساب ال PFR بقدر آخذ وهو الأفضل بس هاد على حساب ال cost .

لو حطيت هون CSTR فأنا ما عني علم بالهندسة الكيماوية ✗ لأن ال CSTR قاعد بياخذ area مش محتاجها وبحطها بال design بتعي .

$r_A = f(C_A) = f(X)$

لـ بالتالي بقدر أرسم

$\frac{-F_{A0}}{r_A}$ vs X

*** Example :-**

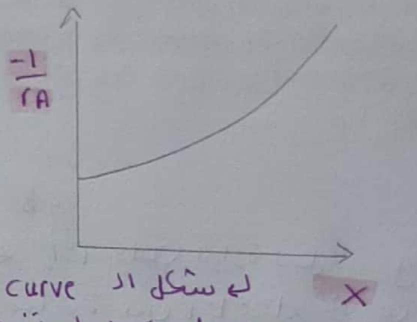
$r_A = KC_A = KC_{A0}(1-X)$

$r_A = 1 - X$

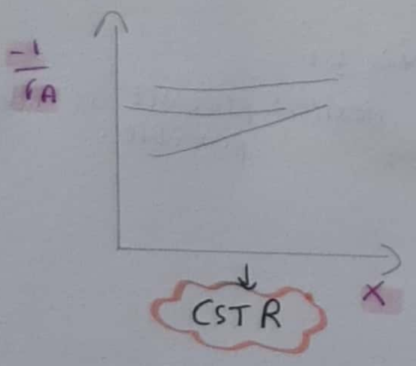
assume =>
$k = 1$
$C_{A0} = 1$
$F_{A0} = 1$

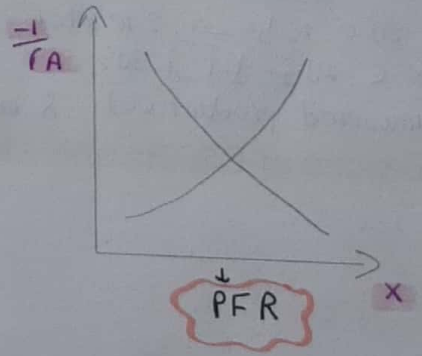
X	0	0.1	0.4 ..
r_A	1	0.9	0.6 ..
$1/r_A$	1	1.1	1.66 ..

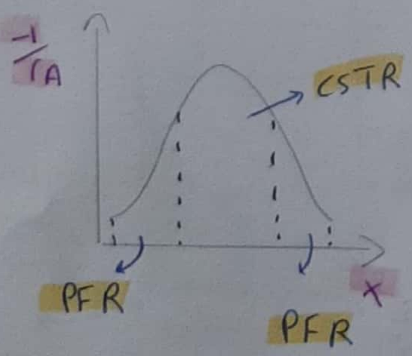
رسمناهم

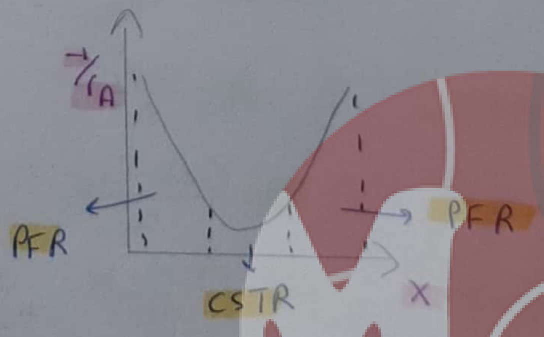


لـ بشكل الـ curve
هو لي بحدد استخدم CSTR ولا PFR



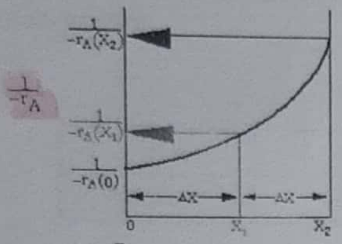






Numerical Evaluation of Intergrals

The integral to calculate the PFR volume can be evaluated using a method such as Simpson's One-Third Rule.

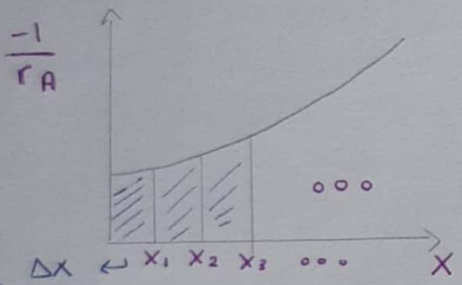


NOTE: The intervals (ΔX) shown in the sketch are not drawn to scale. They should be equal.

PFR: $V = F_{A0}\int_0^X \frac{dX}{-r_A} = F_{A0}\frac{\Delta X}{3}\left[\frac{1}{-r_{A}(X=0)} + \frac{4}{-r_{A}(X_1)} + \frac{1}{-r_{A}(X_2)}\right]$

Simpson's One-Third Rule is one of the most common numerical methods. It uses three data points. One numerical methods for evaluating integrals are:

1. Trapezoidal Rule (uses two data points)
2. Simpson's Three-Eighth's Rule (uses four data points)



all time is common

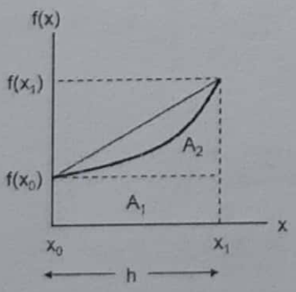
$V = -F_{A0}\int \frac{dx}{r_A}$

$\frac{1}{r_{A1}} X_1 + \frac{1}{r_{A2}} X_2 + \cdots$

$I = \frac{\Delta x}{2}\left[f(a) + f(b) + 2f(x_i)\right]$

↳ trapezoidal rule

Trapezoidal Rule



$$\int_{x_0}^{x_1} f(x)\cdot dx = \frac{1}{h}[f(x_0)+f(x_1)]$$

$$A_1 = f(x_0)\cdot h$$

$$A_2 = \frac{[f(x_1)-f(x_0)]\cdot h}{2}$$

$$A = A_1 + A_2$$

$$= h\cdot\left[f(x_0)+\frac{f(x_1)}{2}-\frac{f(x_0)}{2}\right]$$

$$= \frac{h}{2}\cdot[f(x_0)+f(x_1)]$$

Five Point Quadrature formula:

$$\int_{x_0}^{x_4} f(x)\cdot dx = \frac{h}{3}\cdot(f_0+4f_1+2f_2+4f_3+f_4) \quad where \quad h=\frac{x_4-x_0}{4}$$

$$\int_{x_0}^{x_N} f(x)\cdot dx = \frac{3h}{8}\cdot(f_0+3f_1+3f_2+2f_3+3f_4+3f_5+2f_6.....) \Longrightarrow$$

For N+1 points, where N is an integer.

من ال Numerical data بدي أطلع ال size لل reactor based on rate of rxn as a function of conversion

Example: Consider the liquid phase reaction;

$$A \rightarrow \text{Products}$$

which is to take place in a PFR. The following data was obtained in a batch reactor.

X	0	0.4	0.8
$-r_A$(mol/dm³s)	0.01	0.008	0.002

الحالتين راح يعطوني نفس ال conversion (0.4) بس مش راح يكون إلهم نفس ال volume!

If the molar feed of A to the PFR is 2 mol/s, what PFR volume is necessary to achieve 80 % conversion under identical conditions as those under which the batch data was obtained?

F_{A0} = 2 mol/s, fed to a plug flow reactor

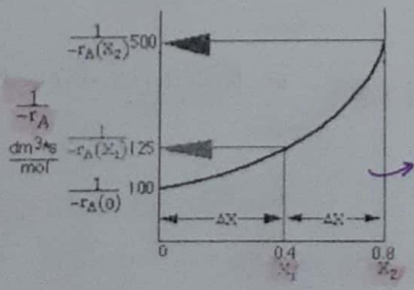
$$PFR \therefore V = F_{A0}\int_0^X \frac{1}{-r_A}dX$$

Thus one needs ($1/-r_A$) as a function of X.

①	X	0	0.4	0.8
②	$-r_A(\text{mol/dm}^3\cdot s)$	0.101	0.008	0.002
③	$\frac{1}{-r_A}\left(\frac{dm^3\cdot s}{mol}\right)$	100	125	500

Construct a Levenspiel Plot $\frac{1}{-r_A}$ vs X

بنرسم



بنلاحظ من الرسمة إنو ال volume الثاني أكبر

أدق من ال
trapizoidal

For Simpson's three point formula we have:

$$PFR: V = F_{A0}\int_0^X \frac{dX}{-r_A} = F_{A0}\cdot\frac{\Delta X}{3}\left[\frac{1}{-r_A(X=0)}+\frac{4}{-r_A(X_1)}+\frac{1}{-r_A(X_2)}\right]$$

$$PFR: V = F_{A0}\int_0^{0.8}\frac{dX}{-r_A} = 2\frac{mol}{s}\cdot\left\{\frac{0.4}{3}[100+4\cdot(125)+500]\frac{dm^3 s}{mol}\right\} = 293 dm^3$$

To reach 80 % conversion, your PFR must be 293.3 dm^3.

Sizing in PFR

Example: Determine the volume in PFR to achieve a 80 % conversion.

$$For\ PFR: F_{A0}\cdot\frac{dX}{dV} = -r_A$$

$$Rearranging: V = F_{A0}\cdot\int_0^{0.8}\frac{dX}{-r_A} = \int_0^{0.8}\frac{F_{A0}}{-r_A}\cdot dX$$

Let's numerically evaluate the integral with trapezoidal rule

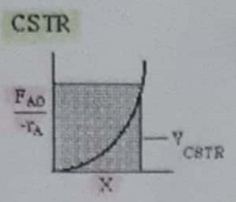
$$\int_0^{0.8}\frac{F_{A0}}{-r_A}\cdot dX \quad\Rightarrow\quad f(X) = \left.\frac{F_{A0}}{-r_A}\right|_{X=0} = 0.89$$

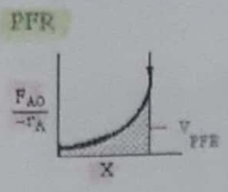
$$f(X) = \left.\frac{F_{A0}}{-r_A}\right|_{X=0.8} = 8.0$$

$$V = \frac{0.8}{2}\cdot(0.89+8.0) = 8.89\cdot 0.4 = 3.556 m^3$$

With five point quadrature V = 2.165 m^3

Comparing CSTR & PFR Sizing



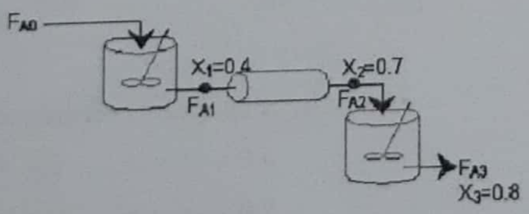


#$V_{CSTR} > V_{PFR}$ for the same conversion and rxn conditions.

The reason is that CSTR always operates at lowest rxn rate. PFR starts at a high rate, then gradually decreases to the exit rate.

Reactors in Series: CSTR – PFR – CSTR

Using the data in the table, calculate the reactor volumes V_1, V_2 and V_3 for the CSTR/PFR/CSTR reactors in series sequence along with the corresponding conversion.

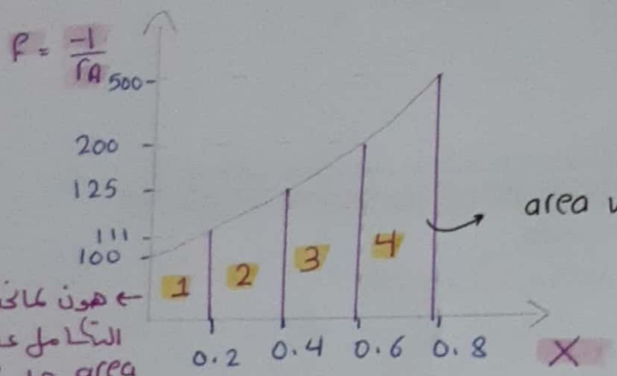


X	0	0.2	0.4	0.6	0.8
$-r_A\left(\frac{mol}{dm^3 \bullet s}\right)$	0.010	0.0091	0.008	0.005	0.002
$(1/-r_A)\left(\frac{dm^3 \bullet s}{mol}\right)$	100	110	125	200	500
$F_{A0}/-r_A\ (dm^3)$	200	220	250	400	1000

#Example :- PFR $\rightsquigarrow$ $V = F_{A0} \int_0^X \frac{-1}{r_A}\, dX$

X	0	0.2	0.4	0.6	0.8
$-r_A$	0.01	0.009	0.008	0.005	0.002
$\frac{-1}{r_A}$	100	111	125	200	500

* كلما زدت عدد النقاط
بين أول نقطة وآخر نقطة
كلما كان الحل أدق لا كلما زاد
عدد نقاط ال integration
كلما قربهم على ال
exact integra. بالتالي حصلنا ال
accurate volume of the reactor



area under the curve $\left(\int_0^X \frac{-1}{r_A}\, dX\right)$

← هون لما نحسب
التكامل عند أول
area هل بناخذ 100
ولا 111 ؟ بناخذ ال
average لأنا في زيادة بال
area من جهة ونقصان من
جهة ثانية فبلغوا بعض
ونفس الحكي لباقي ال areas

$$A_1 = \frac{100+111}{2}(0.2) \qquad A_3 = \frac{125+200}{2}(0.2)$$

$$A_2 = \frac{111+125}{2}\overset{(0.4-0.2)}{(0.2)} \qquad A_4 = \frac{200+500}{2}(0.2)$$

$$A_T = A_1 + A_2 + A_3 + A_4$$

$$= 0.2\left[\frac{100+111}{2} + \frac{111+125}{2} + \frac{125+200}{2} + \frac{200+500}{2}\right]$$

$$= \frac{0.2}{2}\left[100 + 2(111+125+200) + 500\right] \rightsquigarrow \text{trapezoidal rule}$$

$$A_T = \frac{\Delta X}{2}\left[f_0 + 2(f_1 + f_2 \dots) + \overset{\frac{-1}{r_A}}{f_n}\right]$$

$$= 147.2\ \frac{dm^3 s}{mol}$$

$$V = F_{A0} * \int_0^X \frac{-1}{r_A}\, dX = 2 * (147.2) = 294.4\ dm^3$$

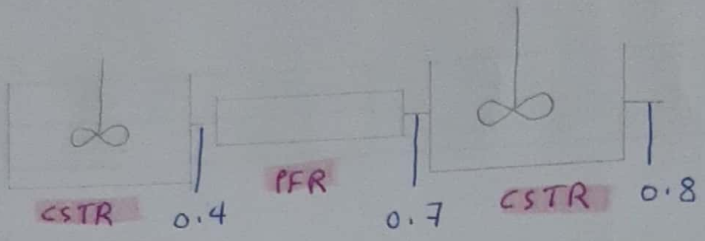
، كنا نعيش على ال base .

re

Example :-

Reactor in series (CSTR & PFR & CSTR)

X	0	0.2	0.4	0.6	0.7	0.8
$\frac{F_{A0}}{-r_A}$	200	220	250	400	600	1000



* دائماً بال CSTR
بنستخدم $\frac{F_{A0}}{-r_A}$ بحيث r_A
عند آخر نقطة - لل X مش أول نقطة
لأن ال CSTR بكون well mixed
يعني ال X in نفسه ال Xout يلي
طالع ، أما ال PFR بكون تكامل

① $V_{CSTR\,1} = \frac{F_{A0}\,X}{-r_A} = (250)(0.4) = \boxed{100\ L}$

ال step size مو نفس الاشي لهيك فصلنا التكامل

② $V_{PFR} = \int_{0.4}^{0.7} \frac{F_{A0}\,dX}{-r_A} = \int_{0.4}^{0.6} \frac{F_{A0}\,dX}{-r_A} + \int_{0.6}^{0.7} \frac{F_{A0}}{-r_A}\,dX$

$$= \frac{\Delta X_1}{2}\left[f_{0_1} + 0 + f_{n_1}\right] + \frac{\Delta X_2}{2}\left[f_{0_2} + 0 + f_{n_2}\right]$$

$$= \frac{(0.6-0.4)}{2}\left[250+400\right] + \frac{(0.7-0.6)}{2}\left[400+600\right] = \boxed{115\ L}$$

③ $V_{CSTR\,2} = \frac{F_{A0}}{-r_A}(X_{out} - X_{in}) = (1000)(0.8-0.7) = 100\ L$

$V_T = V_{CSTR1} + V_{PFR} + V_{CSTR\,2} = 100 + 115 + 100 = \boxed{315\ L}$

* دائما :-

① CSTR + CSTR + CSTR
② PFR + PFR + PFR
③ CSTR + CSTR + PFR
④ CSTR + PFR + PFR
⑤ PFR + PFR + CSTR
⑥ PFR + CSTR + CSTR

Isothermal parallel CSTRs and PFR

* بحتاج أشبك ال reactor ← in parallel إذا كان ال flow rate الداخل عالي جدًا
وحجم ال CSTR كبير كثير فما بنلحق نعمل ال desired conversion ← based على ال
high flowrate ، يعني feed داخل و product طالع understeady state condition
يلي بتعمل انو يعني product طالع بس ال X ما راح يكون كافي لأن ال residance
time distribution ما راح يكون كافي بالتالي ال size لازم يكون أكبر لو كان ال
flow rate عالي لهيك بنلجأ انو نقسم ال inlet flow rate لأكثر من flow rate
وكل واحد أدخله على CSTR

* هل هذا راح يؤثر على ال X فيما لو كان CSTR لحاله :-
ما راح يصير اشي ، راح ينقسم ال flow لقسمين متساويين لأنو ال CSTR يلي فوق راح
يكون identical للتاني ونفس التفاعل بصير داد ال feed وال composition نفسه على ال
2 reactor وال flow rate كان identical ، كل ال conve لكل ال reactor متساوي وهو يساوي
نفس ال X فيما لو خلينا أو دخلنا ال feed على CSTR واحد بالتالي ال rate نفسه
لو تغير أي واحد من الظروف ال X راح تتغير .

Performance of Isothermal parallel CSTRs

- In designing a CSTR reactor in parallel, the inlet molar flowrates of feed will be divided equally to the number of reactors that are connected in parallel.
- Also, the exit conversion for each reactor is similar to that for all reactors. I addition, the rate of reaction is the same for all reactors.

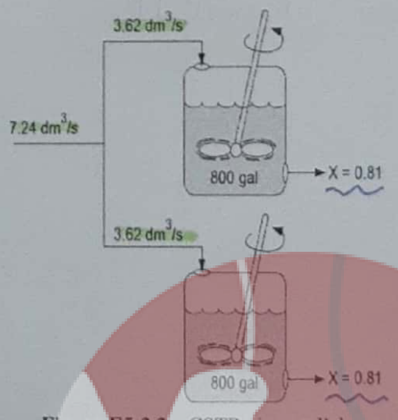


Figure E5-2.2 CSTRs in parallel.

$$X_1 = X_2 = X_3 = \ldots = X_n$$

$$r_{A_1} = r_{A_2} = r_{A_3} = \ldots = r_{A_n}$$

and $$V_i = \frac{F_{Ao,i} X_i}{-r_{A,i}}$$

Substitute for $V_i = \dfrac{V}{n}$ and $F_{Ao_i} = \dfrac{F_{Ao}}{n}$

* طبيعة ال reaction ←

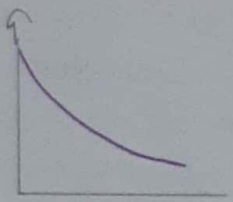
needed to be carried out in a short period of time rather than longer period of time therfore, I need to have that reactor as small as possible to reaction to proceed fastly & I get the product, otherwise

↓

ممكن يرجع ال product مرة ثانية لل reactant
أو يتحول ل other product إذا كان عندي
more residance time distribution between reactant & product within the reactor.

my desired product

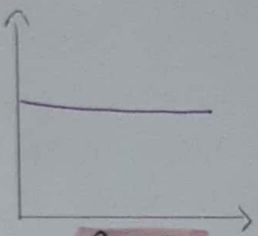
$A \to B \to C$


A → B

هاد بدو وقت أقل لأنه سريع

↓

B بدي اياه لهيك بدي
أنهي التفاعل بسرعة قبل
ما الثاني يبلش يشتغل


B → C

هاد بدو وقت أطول

* ما يكون عنا reactor كبير يعني منه Residance time كبير عند Flow rate معين

$t = \frac{V}{V_0}$ → كلما زاد ال V عند V₀ إذا ال t راح يزيد بالتالي وقت أطول لل reaction حتى يستقر ، لهيك أحنا ما يكون ال reaction صغير وال volume كبير صغير وال Flow rate صغير إذاً

I will have shorter residance time between the reactant & product so therfor I can get my desired product.

ome packe
desig
c w

$$V_i = \frac{F_{Ao,i}\,X_i}{-r_{A,i}} \Longleftrightarrow \frac{V}{n} = \frac{F_{Ao}}{n}\frac{X}{-r_A} \quad \text{or} \quad V = F_{Ao}\frac{X}{-r_A}$$

In conclusion

For a system of CSTRs that are connected in parallel, the conversion from one reactor is the same as the overall conversion from all reactors. → وضع ال CSTR in parallel نفس CSTR واحد
بس الفايدة انو يكون Flow rate عالي فبدي أقسمها على أكثر من reactor
لـ diff. flow rate ←

لنفرض عنا 3 reactors

$$V_T = V_1 + V_2 + V_3$$

$$= \frac{F_{Ao1}X_1}{-r_{A1}} + \frac{F_{Ao2}X_2}{-r_{A2}} + \frac{F_{Ao3}X_3}{-r_{A3}}$$

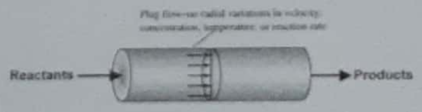
$$X_1 = X_2 = X_3 = X \quad \& \quad r_{A1} = r_{A2} = r_{A3} = r_A$$

$$V_T = \frac{X}{-r_A}\left[F_{Ao1} + F_{Ao2} + F_{Ao3}\right]$$

$$\therefore \frac{F_{AoT}\,X}{-r_A} = \frac{F_{AoT}\,X}{-r_A} \quad \#$$

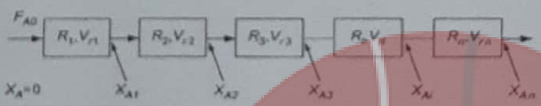
Performance of PFRs in series

The *differential form* of the PFR design equation where no catalyst is placed inside the reactor:



$$F_{A0}\frac{dX}{dV} = -r_A$$

Consider n plug flow reactors in series. For the i^{th} reactor, its volume V_{ri} is obtained as



$$\frac{V_{ri}}{F_{A0}} = \int_{X_{A(i-1)}}^{X_{Ai}} \left(\frac{1}{-r_A}\right) dX_A$$

where X_{Ai} is the conversion of A in the stream leaving reactor i

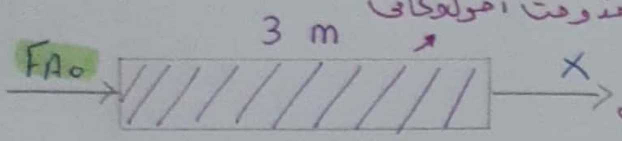
The combined volume of all the reactors in the group V_r (total) is given by

$$V_r(\text{total}) = \sum^{n} V_m = F_{A0}\left\{\int_0^{X_{A1}} \frac{\mathrm{d}X_A}{-r_A} + \ldots + \int_{X_{A(i-1)}}^{X_{Ai}} \frac{\mathrm{d}X_A}{-r_A} + \ldots + \int_{X_{A(n-1)}}^{X_{An}} \frac{\mathrm{d}X_A}{-r_A}\right\} = F_{A0}\int_0^{X_{An}} \frac{\mathrm{d}X_A}{-r_A}$$

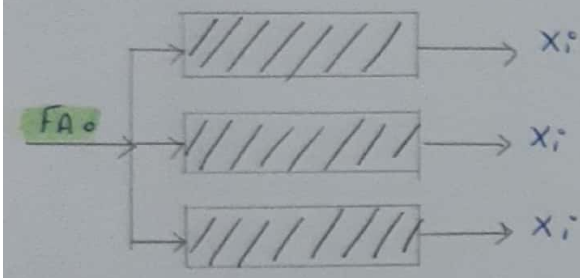
In conclusion

So n PFRs in series give the same performance as a single PFR of the same total volume.

بهاد الـ reactant بتاخذ وقت أطول وكافي ليتم التفاعل



* إذا الـ FAo نفسه دخل على كل واحد من الـ 3 يلي تحت الـ X يلي بتطلع من فوق بتكون لا تساوي Xi لأن الـ size مختلف.



هاد ما أخذ وقت على حساب الـ flowrate.

1 m (والـ 3 نفس الـ volume)

* أما إذا الـ FAo يلي فوق انقسمت لهم متساوية $\frac{1}{3}$ لكل واحد بالتالي أخذو الوقت الكافي للتفاعل وطلعت X.

$\therefore [X = X_i]$

Performance of PFRs in parallel

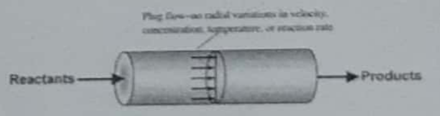
← عشان يكون الـ conversion متساوي بدو يكون الـ volume نفسه

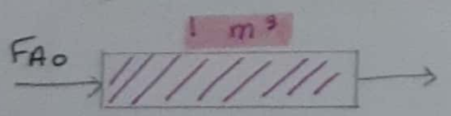
If $V_{r1} = V_{r2} = \ldots = V_r$

If the flow is split equally between each reactor

* Then the conversion for each reactor will be the same.

Only the inlet flowrate will be split. Hence, the outlet product rate is decreased too. Multiple reactors in series are used if the feed flowrate is high and more reactors are needed to do the job.

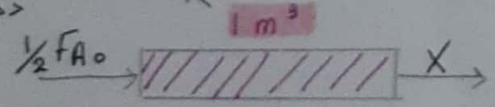




$\rightsquigarrow V_T = \int \frac{FA_0\,dX}{-rA}$

هاد بساوي ضعف الـ V يلي حطها على نفس الـ conversion

نفس حجم يلي فوق بس دخلت نفس الـ FAo



$V = \int \frac{(FA_0/2)\,dX}{-rA}$

Topic 8

Pressure drop in reactors

* لمايكون عنا PBR أو PFR ، كنا نفتيس الـ friction نتيجة الـ pressure drop بالتالي الـ velocity كانت تتغير based على الـ pressure drop حسب الـ shear stress.

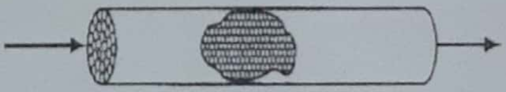
* الـ PBR أو الـ PFR في عنا some packed بالتالي if I have this reaction to takes place within that reactor the design equation ① PFR → with respect to volume, ② PBR with respect to the weight of catalyst.

* المعادلة لسّا عبارة عن function of X ودا الـ rate ← function of C وهذا الـ conc. بكون based on gas flow بكون function بالـ (T & P & X)، ولأن كل شغلنا بكون isothermal ← $1 = \frac{T_0}{T}$

* الـ P والـ X بتغيرو بتغير الـ V بالتالي هاي المعادلة لي تحتا مانقدر نحلها لحالها بدنا معادلة ثانية ندمجها مع هاي المعادلة تكون تجمع ما بين الـ X والـ P حتى ينحلوا الـ ordinary differential equation مع بعض.

Pressure drop in reactors

For gas-phase reactions, pressure drop can affect the concentration of the species in the rector and hence the conversion according



$$A + \frac{b}{a}B \longrightarrow \frac{c}{a}C + \frac{d}{a}D$$

PFR

① $F_{A0}\frac{dX}{dV} = -r_A$

② $F_{A0}\frac{dX}{dW} = -r'_A$

PBR

$$\Longleftrightarrow \quad -r_A = k_A C_A^{\alpha} C_B^{\beta} \quad \Longleftrightarrow \quad C_i = C_{A0}\left(\frac{\Theta_i + \nu_i X}{1+\varepsilon X}\right)\frac{P}{P_0}\frac{T_0}{T}$$

Isothermal
To/T = 1

where $\Theta_i = \frac{F_{i0}}{F_{A0}}$, $\varepsilon = y_{A0}\delta$, and ν_i is the stoichiometric coefficient

فبتعطي هاي المعادلة انو الـ C هو function بالـ (P&X) يعني لو عوضنا راح يطلع الـ rate of change of X with respect to volume or W it is a function of X & P يعني عندي 2 dependent variable with respect to one independend.

① طبيعة ال packing كل ما كان (fine) أصغر بكون ال pressure drop عالي وكلما كان ال packing أكبر ال pressure drop أقل بس بضل في pressure drop .

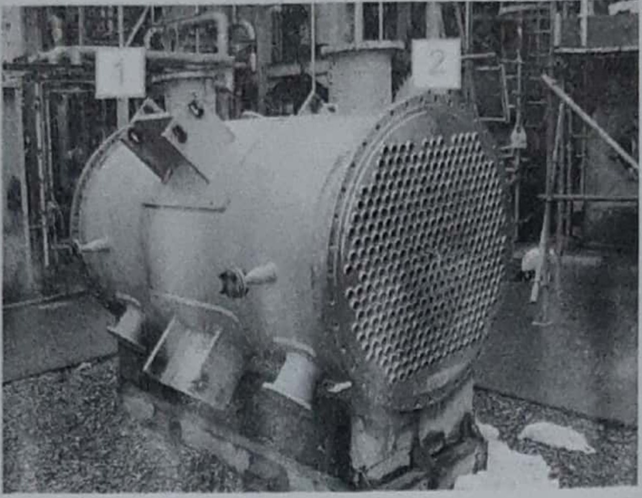
هاد PBR بتكون من مجموعة من ال tubes وبيدخل ال feed مع هاي ال tubes وبطلع product من الجهة الثانية وهاي ال tubes محاطة بـ shell عليه ال cooling بتمر من خلالها مايس ال tubes

* **The pressure drop is affected by the following:**

① ▪ Type of packing

هل ال reactant تكون viscous or not تكون polar or non polar تكون hydroxil or not → كلها تلعب دور . ← ② ▪ Type of species in reactor (viscous or not)

③ ▪ Diameter and length of the reactor ↳ هل اختار L & D يكون ال tube D→ 1in & L: 3m or D→ 3in & L = 1m]→ لا هاي ولا هاي ؟



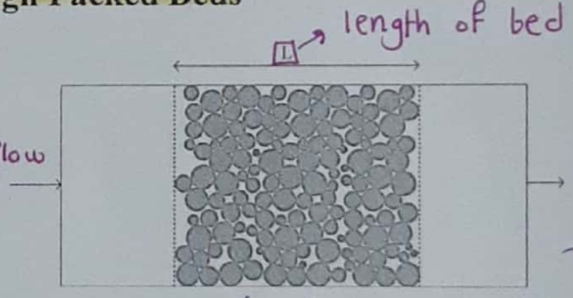
* اذا قللنا ال D لل tube بزيد ال pressure drop على حساب ال conversion ، بقل ال X و بالمقابل بزيد ال L يعني بزيد ال conversion يعني لا هاي زابطة ولا هاي زابطة ؟ ←

* based on each indivial reaction there is a combination of D & L that gives a max conversion & min prexure drop ؟ .

Theoretical Basis of Fluid Flow through Packed Beds

كيف بجيب المعادلة الثانية يلي هي معادلة ال pressure drop ←

For a flow through a bed:



The volume rate of flow is directly proportional to the pressure drop and inversely proportional to the thickness of the bed

* سرعة هذا ال flow تتأثر بعاملين :-

Darcy's law → general eqution ← ميزة انه يستخدم ؟ لما ال Flow قليل جداً و Permeability قليلة ؟ .

$$u = K\frac{(-\Delta P)}{l}$$

l ← thick of packing

The resistance to flow arises mainly from viscous drag

$$u = \boxed{B}\frac{(-\Delta P)}{\mu l}$$

B ← سماحية الوسط انو ينفذ أو ما ينفذ ال Flow

$\boxed{B}$ is termed the permeability coefficient for the bed

① هل عندي pressure drop أو لا ، لو زاد ال pressuredrop ال Flow بقل (سكوت) عساورة بقل flow) علاقة ال pressure drop مع ال flow عكسية .

② ال flow له علاقة بال thick. لل bed كلما كان كمية ال packing قليلة ال Flow أسرع هذا بيعني حسب Darcy's law .

ال flow في هذا ال tube يتأثر ب different momentum :-

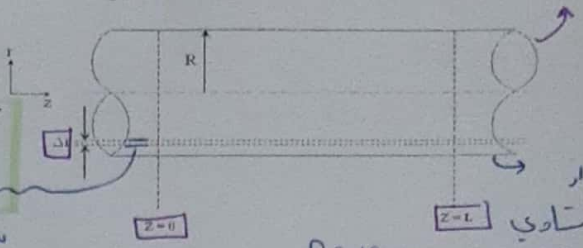
① mom. in ← based on inlet flow

② mom. out ← based on exist flow

③ within that tube ← based on shear stress بين ال 0 وال 1

يلي بعيد عنها ال fluid بين ال surface وال center

The momentum balance



← بدي أعمل mom balance حتى أطلع ال velocity profile as a function of pressure drop.

rate momentum IN – rate of momentum OUT + sum of forces acting on the system = accumulation

أخذنا shell وهي على شكل أسطوانة بطول L و thick ← Δr

على الجدار السرعة تساوي zero لأن عندي friction عالي وهذا ناتج من ال shear يلي بحدث على ال fluid

1. Rate of momentum in across cylindrical surface = $(2\pi r L)\,\tau_{rz}|_r$
2. Rate of momentum out across cylindrical surface = $(2\pi r L)\,\tau_{rz}|_{r+\Delta r}$
3. Rate of momentum in across annular surface at $z = 0$ is

   $(\boxed{2\pi r \Delta r}\, u_z)(\rho u_z)|_{z=0}$ ← area of cross flow
4. Rate of momentum out across annular surface at $z = L$ is

   $(2\pi r \Delta r\, u_z)(\rho u_z)|_{z=L}$
5. Pressure force acting on system = $(2\pi r \Delta r)(P_0 - P_L)$ → initial & final presure

Where P_0 and P_L is the fluid pressure at $z = 0$ and at $z = L$, respectively.

The general momentum balance equation

* كل ال rates يلي فوق بعوضهم بال general equ.

$$(2\pi rL)\left(\tau_{rz}|_r - \tau_{rz}|_{r+\Delta r}\right) + (2\pi r\Delta r u_z)(\rho u_z)|_{z=0} - (2\pi r\Delta r u_z)(\rho u_z)|_{z=L} + (2\pi r\Delta r)(P_0 - P_L) = 0$$

$$\Rightarrow \quad \frac{d}{dr}(r\tau_{rz}) = \frac{(P_0 - P_L)}{L} r$$

$$\underset{\text{function of } r}{\tau_{rz}} = \overset{\text{constant}}{\left[\frac{(P_0 - P_L)}{2L}\right]} r + \frac{C_1}{r}$$

$r = 0 \rightarrow \tau = 0$

$\therefore C_1 = 0$

the boundary condition at $r = 0$, $\tau_{rz} = 0$ ← r at the center of that tube $\tau = 0$ (max velocity)

$$\Rightarrow \quad \tau_{rz} = \frac{(P_0 - P_L)}{2L} r$$

the shear stress $\tau_{rz} = -\mu \dfrac{du_z}{dr}$

بنساوي هدول المعادلتين ببعض ونحصل على المعادلة يلي بالسلايد الثاني ☟

Substitute the shear stress in momentum equation

$$\hookrightarrow \quad \frac{du_z}{dr} = \frac{(P_0 - P_L)}{2\mu L} r$$

↗ من هاي المعادلة بدي
أعمل تكامل بحيث أطلع ال
velocity profile هي نفسها ال
velocity ل darcy بس بشكل
large scale

Integrate the above equation ⇨ $u_z = \frac{(P_0 - P_L)}{4\mu L} r^2 + C_2$

B. C. at $r = R$, $u_z = 0$ ⇨ $C_2 = -\frac{(P_0 - P_L)}{4\mu L} R^2$

$$u_z = \frac{(P_0 - P_L)}{4\mu L} R^2 \left(1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right) \rightarrow u \text{ function of } r \,\&\, L \,\&\, \Delta P$$

The average velocity $u = \frac{\int_0^{2\pi}\int_0^{R} r\, u_z\, dr\; d\theta}{\int_0^{2\pi}\int_0^{R} r\, dr\; d\theta}$ ⇨ $\boxed{u} = \frac{\Delta p\, d_t^2}{32\, \mu\, L}$ ↗ function of ΔP & L

Rearranging equation $\boxed{\frac{\Delta p}{L} = \frac{32\, \mu\, u}{d_t^2}}$ Hagen-Poiseuille equation

↳ darcy نفس
(large scale) بس
↓
in highly
poras
material

Considering a unit volume packed bed, the volumes occupied by the voids and the solid particles are ε and (1-ε) respectively

Let $\boxed{S}$ is the surface area per unit volume of the solid material in the bed. Thus the total surface area (SB) in a packed bed of unit volume is (1 - ε) S

SB = (1 - ε) S

equivelant d بينا *
packing حسب ال

* design equation → function of rat of change of X
function of (T & P & X) →   dependent vari. عن معدل
↓
with respect to the L of tube or W
within that tube → دكلها بتغير مع W

For random packing, this is equal to four times the volume occupied by the fluid divided by the surface area of particles in contact with the fluid.

The equivalent diameter is

$$d_e = \frac{4\varepsilon}{(1-\varepsilon)S}$$

① The velocity of the fluid becomes

$$u_1 = \frac{\Delta P}{32\,\mu L}\left(\frac{16\,\varepsilon^2}{(1-\varepsilon)^2 S^2}\right)$$

② The average velocity through the pore channels (u_1) is defined as the superficial velocity (u) divided by the porosity of the bed

$$u = \frac{\Delta P}{2\,\mu L}\left(\frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2 S^2}\right)$$

* ال X هو function بال conc. وفي عندي moler flow rate ، اذا هو indirectly ال X
راح يقل ، ما بقل لأن طبيعة ال reaction مش كويسة وال rate بقل ، بقل بتوفي اشي
ثاني قلله يلي هو ال pressure drop.

* الهدف بدنا نوجد متوسط معدل تغير ال change بال X نتيجة ال pressure drop يعني
مقارنة مع ال L → X
I want to include the effect of pressure drop in over all
وطبيعة ال rxn نفسه.

هاد الجزء من المعادلة له علاقة بال identity بال ρ وال G و Dp

Function of Dp & ϕ & μ ما إلو علاقة بال G

هاي المعادلة الثانية بعد اجت من الاشتقاقات يلي عملناها مثل من ال mom. Balance
↓
بدنا نعوض هاي المعادلة بمعادلات ال design ونحل معادلتين مع بعض بعد

Ergun equation

P (dependent variable)

P → function of Z

$$\boxed{\frac{dP}{dz} = -\frac{G}{\rho g_c D_P}\left(\frac{1-\phi}{\phi^3}\right)\left[\overbrace{\frac{150(1-\phi)\mu}{D_P}}^{\text{Term 1}} + \overbrace{1.75G}^{\text{Term 2}}\right]}$$

اذا ال flow laminar بشيل جزء ال turbulent والعكس صحيح

Term 1 is dominant for laminar flow, and **Term 2** is dominant for turbulent flow

P = pressure, lb_f/ft^2 or (kPa)

ϕ = porosity = $\frac{\text{volume of void}}{\text{total bed volume}}$ = void fraction

z = length down the packed bed of pipe, ft or (m)

u = superficial velocity = volumetric flow rate ÷ cross-sectional area of pipe, ft/h or (m/s)

$\boxed{G = \rho u}$ = superficial mass velocity, $(lb_m/ft^2 \cdot h)$ or $(kg/m^2 \cdot s)$

ال ρ تتغير مع ال volumetric flow rate
↓

μ = viscosity of gas passing through the bed, $lb_m/ft \cdot h$ or $(kg/m \cdot s)$

D_P = diameter of particle in the bed, ft or (m)

g_c = 32.174 $lb_m \cdot ft/s^2 \cdot lb_f$ (conversion factor)
= $4.17 \times 10^8\ lb_m \cdot ft/h^2 \cdot lb_f$

(Recall that for the metric system $g_c = 1.0$)

$1 - \phi = \frac{\text{volume of solid}}{\text{total bed volume}}$

ρ = gas density, lb_m/ft^3 or (kg/m^3)

I have to have a relation between this density & constant density at the begining in order to eleminate this effect.

* لو ال G زادت ال Re راح يزيد ويصل لمرحلة turbulent يتعدى ال laminar ويتحول ل

PBR is operated at steady state, the mass flow rate at any point down the reactor, $\dot{m}$ (kg/s), is equal to the entering mass flow rate, $\dot{m}_o$ (i.e., equation of continuity)

$$\dot{m}_0 = \dot{m} \quad \Rightarrow \quad [\rho_0 v_0 = \rho v] \rightarrow$$

in term of ρ & volumetric flow rate

$$v = v_0 \frac{P_0}{P}\left(\frac{T}{T_0}\right)\frac{F_T}{F_{T0}} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\rho} = \rho_0 \frac{v_0}{v} = \rho_0 \frac{P}{P_0}\left(\frac{T_0}{T}\right)\frac{F_{T0}}{F_T} \rightarrow$$

ρ at any given location within that tube

Combining Equations

$$\boxed{\frac{dP}{dz} = -\frac{G}{\rho g_c D_P}\left(\frac{1-\phi}{\phi^3}\right)\left[\overbrace{\frac{150(1-\phi)\mu}{D_P}}^{\text{Term 1}} + \overbrace{1.75G}^{\text{Term 2}}\right]}$$

تعويض ρ

$$\Rightarrow \quad \frac{dP}{dz} = -\underbrace{\frac{G(1-\phi)}{\rho_0 g_c D_P \phi^3}\left[\frac{150(1-\phi)\mu}{D_P} + 1.75G\right]}_{\beta_0} \frac{P_0}{P}\cancel{\left(\frac{T}{T_0}\right)}\frac{F_T}{F_{T0}}$$

↳ isothermal

بالتالي المعادلة صارت function of X & P

↳ هاي المعادلة ← rate of change of pressure with respect to the length of that reactor, change with X & P & T

X → احنا جبناه من ال F_T

↳ $F_T = F_0(1-\boxed{X})$

↓

راح ندمج هاي المعادلة مع ال design لنوجد X و P as a function of rate

$$\frac{dP}{dz} = -\underbrace{\frac{G(1-\phi)}{\rho_0 g_c D_P \phi^3}\left[\frac{150(1-\phi)\mu}{D_P} + 1.75G\right]}_{\boxed{\beta_0}} \frac{P_0}{P}\left(\frac{T}{T_0}\right)\frac{F_T}{F_{T0}}$$

بسطنا المعادلة ρ

Simplifying yields

$$\boxed{\frac{dP}{dz} = -\beta_0 \frac{P_0}{P}\left(\frac{T}{T_0}\right)\frac{F_T}{F_{T0}}}$$

← لانو PFR عبرنا عنا بـ $\frac{dP}{dz}$ ، اما بال PBR بدنا نخليه $\frac{dP}{dW}$

$$\boxed{\beta_0 = \frac{G(1-\phi)}{\rho_0 g_c D_P \phi^3}\left[\frac{150(1-\phi)\mu}{D_P} + 1.75G\right] \quad \left(\text{e.g., } \frac{\text{kPa}}{\text{m}}, \frac{\text{atm}}{\text{ft}}\right)}$$

↓ SI بال unit

for PBR :-

cross section area

ال length
لوين معبئت ال
packing (مابناخذ
على الطول)

The catalyst weight $$\underbrace{W}_{\left[\begin{matrix}\text{Weight of}\\ \text{catalyst}\end{matrix}\right]} = \underbrace{(1-\phi)A_c\textcircled{z}}_{\left[\begin{matrix}\text{Volume of}\\ \text{solids}\end{matrix}\right]} \times \underbrace{\rho_c}_{\left[\begin{matrix}\text{Density of}\\ \text{solid catalyst}\end{matrix}\right]}$$

مش كل ال volume بقدر
استخدمه لأن جزء منه عبارة
عن solid catalyst
والجزء الثاني voidage

The bulk density $\rho_b = \rho_c(1-\phi)$

$$\frac{dP}{dW} = -\frac{\beta_0}{A_c(1-\phi)\rho_c}\,\frac{P_0}{P}\left(\frac{T}{T_0}\right)\frac{F_T}{F_{T0}}$$

Further simplification yields $$\frac{dP}{dW} = -\frac{\alpha}{2}\,\frac{T}{T_0}\,\frac{P_0}{[P/P_0]}\left(\frac{F_T}{F_{T0}}\right)$$

لـ نقدر نعبر عن المعادلة عان
as a fraction of pressure.

Let $p = (P/P_0)$ $\Rightarrow$ $$\boxed{\frac{dp}{dW} = -\frac{\alpha}{2p}\,\frac{T}{T_0}\,\frac{F_T}{F_{T0}}} \Leftrightarrow \boxed{\boxed{\alpha} = \frac{2\beta_0}{A_c\rho_c(1-\phi)P_0}}$$

Example 8.1 Design of an isothermal PFR with pressure drop

IN PFR, The gas phase reaction:
① ②

$$③\ 2A \rightarrow B \qquad -r'_A = kC_A^2 \qquad ④\ 2^{nd}\text{ order reaction rate}$$

The design equation for an isothermal ideal gas phase reaction with ΔP is

$$F_{A0}\frac{dX_A}{dW} = -r'_A$$

* جبنا معادلة الـ concentr. للـ gasphase وعوضناها بمعادلة الـ rate وبعدين طلع عوضناه بالـ design equation

This equation requires to substitute the concentration in the rate expression by

$$C_A = \frac{C_{A0}(1-X_A)}{1+\varepsilon X_A}\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

To yield

$$\frac{dX_A}{dW} = \frac{k\left(C_{A0}^2\right)}{F_{A0}}\frac{(1-X_A)^2}{(1+\varepsilon X_A)^2}\left(\frac{P}{P_0}\right)^2$$

↳ x & P variable تتغير مع الـ w

لا بقدرش أحل هاي المعادلة لحالها بدي أدمجها مع Ergun equation

* This equation has two dependent variables (X_A and P) and one independent variable (W). Therefore another coupling equation that contains these dependent variables in the right hand side and rate of change of pressure in left hand side should be included to obtain these variables as a function of weight of catalyst. Ergun Equation is used to relates P to W as

$$\frac{dP}{dW} = -\frac{\alpha}{2}\left(\frac{T}{T_0}\right)\left(\frac{P_0}{(P/P_0)}\right)(1+\varepsilon X_A)$$

As differential form of pressure drop in PBR:

This equation can be simplified to:

$$\frac{dy}{dW} = -\frac{\alpha}{2y}(1+\varepsilon X_A)\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

$$y = \frac{P}{P_0} \qquad \varepsilon = \frac{N_{Tf}-N_{T0}}{N_{T0}} = \delta y_{A0} \qquad \alpha = \frac{2\beta_0}{A_c\rho_c(1-\phi)P_0}$$

$(1-\phi)$: fraction of solid in bed = $\dfrac{\text{volume of solid}}{\text{total bed volume}}$

A_c: cross-sectional area

ρ_c: particle density

β: constant for each reactor, calculated using a complex equation that depends on properties of bed (gas density, particle size, gas viscosity, void volume in bed, etc)

α: constant dependant on the packing in the bed

[Simultaneously solve dX_A/dW and dP/dW (or dy/dW) using Polymath or analytically after simplification as shown in the next slide]

Analytical Solutions to P/P_0

Sometimes P/P_0 can be calculated analytically. When T is constant and $\varepsilon = 0$:

بتسيط للمعادلة

$$\frac{dy}{dW} = -\frac{\alpha}{2y}\underbrace{\left(\frac{T}{T_0}\right)}_{1}\underbrace{(1+\underset{0}{\varepsilon} X_A)}_{1} \rightarrow \frac{dy}{dW} = -\frac{\alpha}{2y} \quad \text{Evaluate}$$

Final ← To pressure change $\frac{P}{P_0}=y$

$$\rightarrow 2y\,dy = -\alpha\,dW \rightarrow \int_{\frac{P}{P_0}=1}^{\frac{P}{P_0}=y} 2y\,dy = -\alpha \int_0^W dW \rightarrow y^2\Big]_1^{P/P_0} = -\alpha W$$

initial ← From no pressure change

$$\rightarrow \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 - 1 = -\alpha W \rightarrow \boxed{\frac{P}{P_0} = \sqrt{1-\alpha W}}$$

Only for isothermal rxn where $\varepsilon=0$

لهيك α لازم تكون
مقيتها كثير صغيرة عشان
مايكون تحت الجذر سالب

ال w كبيرة
مش 10, 20 kg, ...
بتعد ال Flow

✱ داخل ال packed
بكون ال laminar
هو ال dominance
لأنو في pressure
عالي drop

Pressure Drop Example

This gas phase reaction is carried out isothermally in a PBR. Relate the catalyst weight to X_A

GAS PHASE: $2A \rightarrow B$ $\quad -r'_A = kC_A^2$

2nd order reaction rate

$$F_{A0}\frac{dX_A}{dW} = -r'_A$$

$$C_A = \frac{C_{A0} - C_{A0}X_A}{1+\underset{0}{\underset{\downarrow}{\varepsilon}}X_A}\left(\frac{P}{P_0}\right)\underset{1}{\underset{\downarrow}{\left(\frac{T_0}{T}\right)}} \Rightarrow \rightarrow C_A = C_{A0}(1-X_A)\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

* ممكن يكون liq phase
ويكون catalyst بكل حالات
ملتية ، لو كان liq ال pressur
drop يكون عالي جداً التاني ماشيا
turbulance وكله راح يمشي شوي شوي
within that bed

$$\varepsilon = \frac{N_{Tf} - N_{T0}}{N_{T0}} = \frac{1-1}{1} = 0$$

ε = 0 and isothermal, so: $\frac{P}{P_0} = \sqrt{1-\alpha W}$ $\xrightarrow{\text{Plug into } C_A}$ $C_A = C_{A0} - C_{A0}X_A\sqrt{1-\alpha W}$

Plug into PBR design equation:

$$F_{A0}\frac{dX_A}{dW} = kC_A^2 \rightarrow F_{A0}\frac{dX_A}{dW} = k\left(C_{A0}(1-X_A)\sqrt{1-\alpha W}\right)^2$$

Simplify, integrate, and solve for X_A in terms of W or W in terms of X_A:

$$\rightarrow F_{A0}\frac{dX_A}{dW} = kC_{A0}^2(1-X_A)^2(1-\alpha W)$$

Final X ← → Final weight of catalyst to achieve that X

$$\rightarrow \frac{F_{A0}}{kC_{A0}^2}\int_0^{\boxed{X_A}}\frac{dX_A}{(1-X_A)^2} = \int_0^{\boxed{W}}(1-\alpha W)dW$$

$$\rightarrow \frac{F_{A0}}{kC_{A0}^{2}}\int_{0}^{X_A}\frac{dX_A}{(1-X_A)^2}=\int_{0}^{W}(1-\alpha W)dW$$

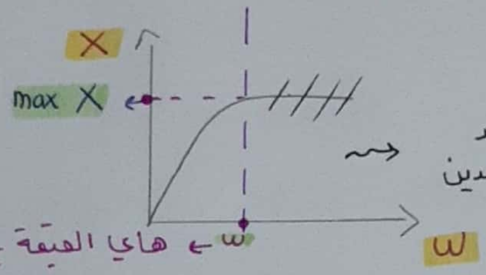
Solve for X_A
$$\rightarrow \left(\frac{X_A}{1-X_A}\right)=W\left(1-\frac{\alpha W}{2}\right)\left(\frac{kC_{A0}}{\upsilon_0}\right)$$

$$\rightarrow X_A=W\left(1-\frac{\alpha W}{2}\right)\left(\frac{kC_{A0}}{\upsilon_0}\right)-W\left(1-\frac{\alpha W}{2}\right)\left(\frac{kC_{A0}}{\upsilon_0}\right)X_A$$

$$\rightarrow X_A+W\left(1-\frac{\alpha W}{2}\right)\left(\frac{kC_{A0}}{\upsilon_0}\right)X_A=W\left(1-\frac{\alpha W}{2}\right)\left(\frac{kC_{A0}}{\upsilon_0}\right)$$

$$\boxed{\rightarrow X_A=\frac{\left(1-\frac{\alpha W}{2}\right)\left(\frac{kC_{A0}}{\upsilon_0}\right)}{1+\left(1-\frac{\alpha W}{2}\right)\left(\frac{kC_{A0}}{\upsilon_0}\right)}} \qquad \boxed{\rightarrow W=\frac{1-\sqrt{1-\left(\frac{2\upsilon_0\alpha}{kC_{A0}}\right)\left(\frac{X_A}{1-X_A}\right)}}{\alpha}}$$

* زيادة w
راح تزيد ال X



بتزيد لحد
معين بعدين
بيشت

w ← هاي القيمة يلي بتعطينا max X
وهي القمة بعد هيك مابعطيني لأنو تضييع وقت و
مال بس

Example 8.2 Calculating Pressure Drop in a Packed Bed

Plot the pressure drop in a 60-ft length of 1½-inch schedule 40 pipe packed with catalyst pellets ¼ inch in diameter. There is 104.4 lb_m/h of gas passing through the bed. The temperature is constant along the length of pipe at 260°C. The void fraction is 45% and the properties of the gas are similar to those of air at this temperature. The entering pressure is 10 atm.

↳
بدو نرسم ΔP
مع ال w

Solution 1½-inch schedule 40 pipe ⇨ $A_c = 0.01414\ \text{ft}^2$

$$\frac{P}{P_0}=\left(1-\frac{2\beta_0 L}{P_0}\right)^{1/2} \qquad \beta_0=\frac{G(1-\phi)}{g_c\rho_0 D_p\phi^3}\left[\frac{150(1-\phi)\mu}{D_p}+1.75G\right]$$

$$G=\frac{\dot{m}}{A_c} \Rightarrow G=\frac{104.4\ \text{lb}_m/\text{h}}{0.01414\ \text{ft}^2}=7383.3\ \frac{\text{lb}_m}{\text{h}\cdot\text{ft}^2}$$

For air at 260°C and 10 atm ⇨ $\mu = 0.0673\ \text{lb}_m/\text{ft}\cdot\text{h}$

$\rho_0 = 0.413\ \text{lb}_m/\text{ft}^3$

$D_p = 1/4\ \text{in.} = 0.0208\ \text{ft}$, $\phi = 0.45$ and

$$g_c = 4.17 \times 10^8\ \frac{\text{lb}_m\cdot\text{ft}}{\text{lb}_f\cdot\text{h}^2}$$

$$v_0 = \frac{\dot{m}}{\rho_0} = \frac{104.4\ \text{lb}_m/\text{h}}{0.413\ \text{lb}_m/\text{ft}^3} = 252.8\ \text{ft}^3/\text{h}\ \ (7.16\ \text{m}^3/\text{h})$$

$$\beta_0 = \frac{G(1-\phi)}{g_c\rho_0 D_p\phi^3}\left[\frac{150(1-\phi)\mu}{D_p} + 1.75G\right]$$

$$\beta_0 = \left[\frac{7383.3\ \text{lb}_m/\text{ft}^2\cdot\text{h}(1-0.45)}{(4.17\times 10^8\ \text{lb}_m\cdot\text{ft}/\text{lb}_f\cdot\text{h}^2)(0.413\ \text{lb}_m/\text{ft}^3)(0.0208\ \text{ft})(0.45)^3}\right] \times \left[\frac{150(1-0.45)(0.0673\ \text{lb}_m/\text{ft}\cdot\text{h})}{0.0208\ \text{ft}} + 1.75(7383.3)\ \frac{\text{lb}_m}{\text{ft}^2\cdot\text{h}}\right]$$

* لي بنشتغل بال design equation راح بنسألنى 3 أشياء (مغو مُتفاعل design for catalytic rxn
أو or design reactor

① X as a function of w.

② T as a function of w (exo & endo).

③ P as a function of w.

$$\beta_0 = 0.01244\ \frac{\text{lb}_f\cdot\text{h}}{\text{ft}\cdot\text{lb}_m}\ [\overbrace{266.9}^{\text{Term 1}} + \overbrace{12{,}920.8}^{\text{Term 2}}]\ \frac{\text{lb}_m}{\text{ft}^2\cdot\text{h}} = 164.1\ \frac{\text{lb}_f}{\text{ft}^3}$$

$$\beta_0 = 164.1\ \frac{\text{lb}_f}{\text{ft}^3} \times \frac{1\ \text{ft}^2}{144\ \text{in.}^2} \times \frac{1\ \text{atm}}{14.7\ \text{lb}_f/\text{in.}^2}$$

$$\boxed{\frac{1\ \text{atm}}{\text{ft}} = 333\frac{\text{kPa}}{\text{m}}}$$

$$\boxed{\beta_0 = 0.0775\ \frac{\text{atm}}{\text{ft}} = 25.8\ \frac{\text{kPa}}{\text{m}}}$$

$$\frac{P}{P_0} = \left(1 - \frac{2\beta_0 L}{P_0}\right)^{1/2}$$

$$p = \frac{P}{P_0} = \left(1 - \frac{2\beta_0 L}{P_0}\right)^{1/2} = \left(1 - \frac{\overbrace{2\times 0.0775}^{0.155}\ \text{atm/ft}\times 60\ \text{ft}}{10\ \text{atm}}\right)^{1/2} = 0.265$$

26% ← نزل لـ 75% من ال

pressure الأصلي ← كان 100% ونزل لـ 26%.

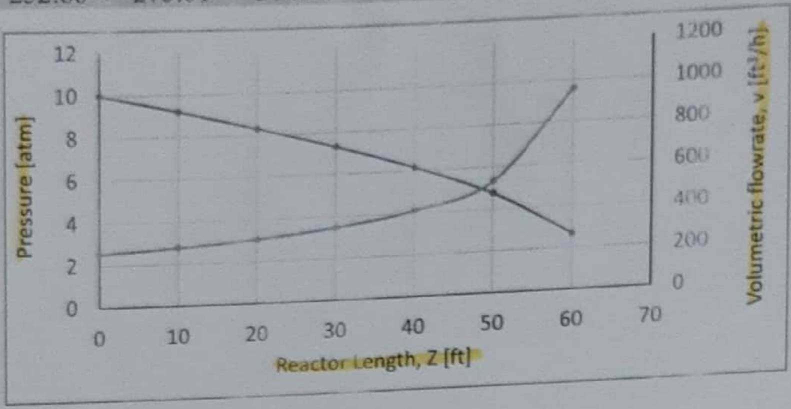
at a given information

$P = 0.265P_0 = 2.65$ atm (268 kPa) $\Rightarrow$ $\Delta P = P_0 - P = 10 - 2.65 = 7.35$ atm (744 kPa)

for the case $\varepsilon = 0$ and $T = T_0$ $\Rightarrow$ $\upsilon = \upsilon_0 \dfrac{P_0}{P}$

z (ft)	0	10	20	30	40	50	60
p/po	1.00	0.92	0.83	0.73	0.62	0.47	0.26
p	10.00	9.19	8.31	7.31	6.16	4.74	2.65
v (ft3/h)	252.80	275.01	304.34	345.62	410.10	532.95	955.49

→ بلشنا من 100 % لغاية 26 %.



* الخلاصة :-

نستعمل الـ design equ.

ومنها الـ C as a function of T & P & X

ونجمعها مع الـ Ergun equation

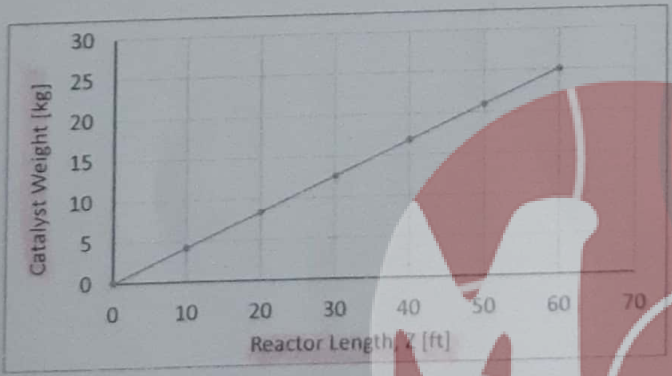
ونحل ة

For $\rho_c = 120\ \text{lb}_m/\text{ft}^3$

$$\alpha = \frac{2\beta_0}{\rho_c(1-\phi)A_c P_0} = \frac{2(0.0775)\text{atm/ft}}{120\ \text{lb}_m/\text{ft}^3(1-0.45)(0.01414\text{ft}^2)10\,\text{atm}}$$

$$\boxed{\alpha = 0.0165\ \text{lb}_m^{-1} = 0.037\ \text{kg}^{-1}}$$

$$\boxed{p = \frac{P}{P_0} = (1-\alpha W)^{1/2}}$$



* بال single rxn بقدر أعوض كل ال variables بدلالة ال conversion

r_A → function of conc of All species in the reactor

ما بكون عندي 2 reaction أو أكثر ما بقدر أستعمل ال conve. بدنا نغير بال rate of change of molar flowrate insted of x with respect to w

* شو طبيعة ال parallel، كيف أربط تفاعل بالثاني وشو العلاقة بينهم وشو الانتاجية ال yeild الي بدي اياه من مجموعة ال reactions هدول، كيف ممكن أرفع ال yield وال conversion لل desired product

Topic 9. Multiple Reactions

In this class we will study the types of multiple reactions and provide the algorithm that being used for determination the rate and flowrates of the exit species from different types of reactors:

1 - parallel reactions :-

$A + B \rightarrow C + D$

لـ ال product يتفاعل مع كمان اشي أو يتفاعل مع D نفسه، و يتولد F

⇝ Kind of series more than one reaction are going on the same time $A \rightarrow B$, $C \rightarrow D + F$, more than one reaction

ممكن تكون طبيعة هاي ال reactions بعض ال specias تتفاعل مع بعض within the different reactions وهذا يسمى ← complex rxn

if the species are not reacting with each other among the different reactions we have parallel rxn (إذا complex بكون mix rxn)

2- series reations :-

$A \longrightarrow \boxed{B} \longrightarrow C$

my desired product

I have to min C & max B

inst. reaction that it is fast going on no need to consider that

3- Independent rxn :-

$A + B \rightarrow C$ ⇝ ومواد ثانية تتفاعل مع بعض وتعطي product ثاني

for these rxn in design we will use flow rate insted of x and conce → ما بنحتاج x لأنو ما إلو معنى بال multi rxn ← we can't relate x of the first rxn to the x of second rxn or third rxn

Types of multiple reactions

Multiple reactions are classified into four different types:

1. Parallel reactions
2. Series reactions
3. Independent reactions
4. Complex reactions

For these reaction, in design we will use *molar flow rates* and *concentrations* and we will not use conversion!

↓ من هذا المنطلق we will consider Two topic:

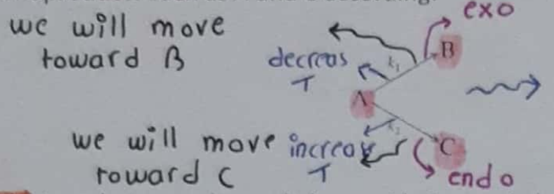
Consequently for each of these reactions there is one or more products is/are needed and the yield from the process will be obtained. Therefore we will study

1. Selectivity of reaction ⇝ كيف هاد التفاعل بكون selective toward my desired product compared the undesired
2. Yield from the reactor and process ↲ مقياس انتاجية هاد ال product من هذا ال rxn based على ال feed الي داخل

* if I have parallel rxn (A → B) & (A → C) بنفس الوقت
حسب الـ condition الـ rate الـ K تتغير مع الحرارة

1. Parallel Reactions (competing reactions)

Parallel reactions are reactions where the reactant is consumed by two different reaction pathways to form different products such as *A* and *C* according:

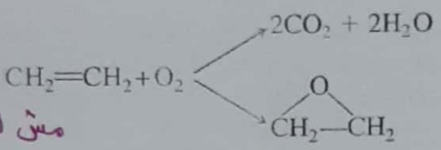


هذا السبب يلي بخليني to control the rxn because the type of rxn that takeplace within that rxn, I wast my resorse, my time, my effort.

For example, in order to produce ethylene oxide from ethylene, an oxidation reaction takes place between ethylene and oxygen. The stoichiometric ratio between ethylene and oxygen is the factor to either produce ethylene oxide or to have complete burn of ethylene to carbon dioxide and water. Therefore, a parallel reaction takes place here, one leads toa a desired product (ethylene oxide) and the other leads to undesired product CO2.

* كل reaction له مشكلة الخاصة بها مع حل خاص فيها.

هاي المعادلة بدي ياها تمشي لتحت ←



one of the factor I will مش لفوق run this rxn under limited condition
(بدي أضيف الـ O_2 شوي شوي (dose) مش مرة وحدة)

إذا قدرت أتحكم بمسار التفاعل toward my desired product هيك بكون حليت المشكلة (التفاعل ربح) ما أعمل limiting لكمية الـ O_2 بكون بقى التفاعل، إذا خليت التفاعل يمشي الـ geild بكون أقل، إذا تفاعل مع الـ O_2 at low conc. of O_2, I get this product
إذا زدت كمية الـ O_2 راح تكون wost ← H_2O & CO_2

لو هاد التفاعل يلي تحت دخل بـ PFR طوله 3m، على الـ 3m راح أحصل على B، لو خليت الطول 6m راح أحصل على CO_2 (مادة مابدي اياها)، يؤثر الـ length والـ operating condition T & P

2. Series Reactions (consecutive reactions)

This type of multiple reactions happened when a reactions produces a product such as *B* and this product (either unstable or affected by other factors or species) is further converted to another product such as *C* according:

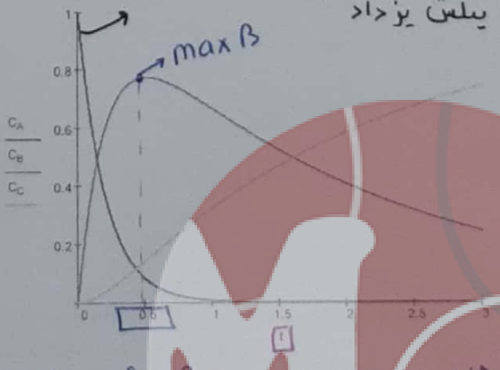
A بتبلش من تركيز عالي وبتقل لأن الـ B تركيزه يزداد وبرجع يقل بما الـ C يبلش يزداد

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

An example is the oxidation of methanol, where the desired formaldehyde is readily degraded to carbon dioxide

CH3OH → $\overset{B}{\text{HCHO}}$ → CO2

معدل ← تغير الـ conc A & B & C



Here the desired product is the formaldehyde, B (HCHO) and it is desired the amount of this product as maximum as possible as shown in the figure

* الـ r ← Factor لتحدد شو الـ desired compar to undesired

* لو بدي أشغل هاد التفاعل in Batch شو أفضل زمن تحصل عنده max من B؟ أفضل وقت عند (t = 0.5) نص ساعة لو خليت أكثر بـ الـ CSTR بربط الـ r with respect to volume

* هاد الحكي يؤثر على ال yeild بتعي كيف :-

① ال volume يلي كان مصمم لهاد التفاعل انقسم نغيس لأن جزء منه صار للتفاعل الثاني وبالتالي أنا بحتاج حجم اضافي لهاد التفاعل ليكتمل .

② لنفرض فش مشكلة بالحجم راح تطلع عندي مجموعة product فبحتاج extra sep. teq. عشان أفصل ال desired من ال undesired .

3. Independent Parallel Reactions

These reactions occur in reactor at the same time but neither the products nor the reactants react with each other as:

feed desired

$$A \longrightarrow B+C$$

$$D \longrightarrow E+F$$

وعندي تفاعلات ثانية

هاد التفاعل الثاني شو راح يؤثر :-

An example is the cracking of crude oil to form gasoline, where two of the many reactions occurring are

$$C_{15}H_{32} \longrightarrow C_{12}C_{26}+C_3H_6$$

$$C_8H_{18} \longrightarrow C_6H_{14}+C_2H_4$$

Here more than one material reacts on the surface of catalyst at the same time. Suppose we need to produce C_6H_{14} from C_8H_{18}, unfortunately, other reaction such as the first one takes place on the surface of the catalyst. Why don't we need that, because this first reaction consumes the active surface of the catalyst and hence reduces the yield of the second reaction.

* اذا بدي أستغني عن ال separator داعل min للتفاعل الثاني و max للأول كيف ؟! بغير ال condition (P & T & K)

← هاد indirectly يؤثر على التفاعل وعلى ال conversion

يعني بدل ما أحصل 90٪ من B ويطلع معي 30٪ من E مثلاً بخلي ال x لل B مثلاً 60٪ وأطلع x أقل من E مثلاً 0.05٪ ، بقلل ال condition على الحل بحيث أخفض ال effect لل undesired product على حساب ال desired ال x بتأثر أنا أثرت بحيث أقلل extra effort بعد ما يتم التفاعل للفصل .

أسوأ اشي

4. Complex Reactions

These reactions are combination of series and independent parallel reactions as:

desired

$$A+B \longrightarrow \bigcirc\!\!\!\!\!C+D$$

$$A+C \longrightarrow E$$

$$E \longrightarrow G$$

* الهدف يلي بدنا نوصلله ⇐

How to get the max conversion with min effort

An example is a combination of parallel and series reactions is the formation of butadiene from ethanol:

$$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4+H_2O$$

$$C_2H_5OH \longrightarrow CH_3CHO+H_2$$

$$C_2H_4+CH_3CHO \longrightarrow C_4H_6+H_2O$$

Here ethanol is reacted in two parallel reactions to produce either ethylene (C_2H_4) or acetaldehyde CH_3CHO where both products further reacted to produce butadiene C_4H_6 and water.

Desired and Undesired Reactions

Regardless what type of reaction is (parallel, series, independent or complex, there is one reaction is needed while other reactions are not needed. The needed one lead to a desired reaction while the other reactions produces unwanted products as shown in the reactions

parallel سواء
or series
يحدث هدول
التفاعلين
[illegible]

$$A \xrightarrow{k_D} D$$

→ desired

$$A \xrightarrow{k_U} U$$

↳ undesired

or

$$A \xrightarrow{k_D} D \xrightarrow{k_U} U$$

Therefore, it is needed to maximize the desired product and minimize the underside product.

The selectivity of these reaction give indication what is the ratio between the rates of these reactions, the extent of these reactions or the number of moles of these reactions according

Selectivity of reactions

accross the whol process
نفس الإشي بالنسبة لل yeild ↙

$$A \xrightarrow{k_D} D \xrightarrow{k_U} U$$

لحظية

① **Instantaneous selectivity**

$$S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{\text{rate of formation of } \boxed{D}}{\text{rate of formation of } \boxed{U}}$$

→ ال S هون هي ratio بين
التفاعل السريع للبطيء ، في حال
كان السريع هو ال desired
↓
لو كانت سرعة (D→U)
قليلة وسرعة (A→D)
كبيرة راح يكون عندي S
عالية ما راح يلحق ال D يتحول
لـ U لأنو بطيء.

← يلي طالع من ال reactor
هو ال target
بتعي

② **Overall selectivity**

$$\tilde{S}_{D/U} = \frac{F_D}{F_U} = \frac{\text{Exit molar flow rate of desired product}}{\text{Exit molar flow rate of undesired product}}$$

بهمني هاد ←
لأنو بقدر أتحكم
فيه بال rate
وال operating cond.
وبالتالي لحظة معينة
برفع ال S لكن
معكوس على بعد
ال reactor هوا ال 5 steps
برجع بنزل لأنو تتغير ال conc.

Special case, for reactions occur in batch reactor, the overall selectivity is defined as

$$\tilde{S}_{D/U} = \frac{N_D}{N_U}$$

* اذا ال v_0 كانت const. بتكون ال
ratio لل exist c أو بمعنى آخر ال
exit mass لل U with respect to D

disapperant of A ال A بتبقى for both لتحول لـ D و U ، تغيرات A مع
الزمن ليعطيني ال product ، لما نهمش هسا اذا D أو U بهمني قديش قاعد تختفي من A
وهاد هو ال yield ، أما ال S ممكن تكون أقل من 1 أو أكبر من 1 حسب ال D ممكن
20 ، 19 ، 0.1 ، 100 تكون ال yield دايمًا percentage % لل feed يلي داخل أما ال S هي ratio.

Yield of reactions

$$A \xrightarrow{k_D} D \xrightarrow{k_U} U$$

⇒ Similarly, the yield is defined as the ratio of the reaction rate of a given product to the reaction rate of the key reactant A (*Instantaneous yield based on reaction rates*) as

* ملاحظة :-
لو طرحت من ال yield 1
مابطلع ال U حسب ال
molar point view.

① Instantaneous yield based on reaction rates

$$Y_D = \frac{r_D}{-r_A}$$

⇒ The *overall yield*, $\tilde{Y}_D$, is based on mole or molar flow rates and defined as the ratio of moles of product formed at the end of the reaction to the number of moles of the key reactant, A

② Overall yield based on moles

1 For a batch system

$$\tilde{Y}_D = \frac{N_D}{N_{A0} - N_A}$$

2 For flow system

$$\tilde{Y}_D = \frac{F_D}{(F_{A0} - F_A)}$$

flow of D
قديش طلع من D
with respect
ليلي تفاعل

initial
molar
flow

flow of A
reacted (consumed)

* لنفرض دخل 10 mol من A تفاعل منهم 8 mol
وطلع 2 mol ، أنا بهمني ال 8 mol قديش منها
طلع D & U ، I have to max the
flowrate of D with respect to 8 mol
مش 10 و 2.

Summary: Selectivity and Yield

		Instantaneous	Overall
A → D (desired)	1 Selectivity	$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U}$	$\tilde{S}_{DU} = \frac{F_D}{F_U}$
A → U (undesired)	2 Yield	$Y_D = \frac{r_D}{-r_A}$	$\tilde{Y}_D = \frac{F_D}{F_{Ao} - F_A}$

The *overall* selectivity, $\tilde{S}$, and yields, $\tilde{Y}$, are important in determining profits.

The instantaneous selectivity give insights in choosing reactors and reaction schemes that will help maximize the profit.

بيكونوا نفس الاشي لأنه عندي perfect mixing ← For CSTRs: the overall selectivity and instantaneous selectivity [are the same] (identical)
: the overall yield and instantaneous yield are also [the same] (identical)

ال PFR مابيكونوا نفس الاشي
لهيك بنستخدمه to control the selectivity

How to maximize the selectivity

Consider the following parallel reactions:

(1) $A \xrightarrow{k_D} D$ (Desired)

(2) $A \xrightarrow{k_U} U$ (Undesired)

* Rate laws for formation of desired and undesired products, and rate of disappearance of A

$$r_D = k_D C_A^{\alpha_1}$$

$$r_U = k_U C_A^{\alpha_2}$$

→ لو أخذنا الـ rate لكل معادلة بنفس النظر عن قيمة α، إذا second أو first order ...

overall rate of rxn for the disapperance of A ← $-r_A = k_D C_A^{\alpha_1} + k_U C_A^{\alpha_2}$

* Instantaneous selectivity هو عبارة عن حاصل جمع الـ rates لـ D و U

$$S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_D}{k_U} C_A^{\alpha_1-\alpha_2}$$

* Instantaneous yield

$$Y_D = \frac{r_D}{-r_A} = \frac{k_D C_A^{\alpha 1}}{k_D C_A^{\alpha 1} + k_U C_A^{\alpha 2}}$$

case 1 :-

بنلاحظ انه الـ S بتزيد بزيادة C ، كلما زادت تركيز A يلي داخل بالبداية أنا بكون بحصل على الـ D على حساب الـ U ، وكلما عملت dilution لـ A الـ U بطلع أكثر لهيك عشان أزيد الـ S

I have to max A as large as possible by using PFR or batch

الـ CSTR ما بنستعمله لأنه دايمًا التركيز قليل ، بتفاعل مباشرة هنا بيعطي وقت للتفاعل ليتحول لـ D ، أما الـ PFR التركيز عالي وبتحول لـ D بس دايمًا بكون تركيز A عالي بكل نقطة بالـ reactor .

case 2 :-

لو رفعت الـ C مش من صالحي لأن الـ S راح تقل بالتالي أنا بدي أقلل C أقل ما يمكن حتى أحصل S عالية لـ D بنعمل هيك عن طريق الـ dilution ...

How to Maximizing the Desired Product for One Reactant?

← حسب α_1 و α_2 ممكن أتحكم بالـ S

(1) $A \xrightarrow{k_D} D$ (Desired)

(2) $A \xrightarrow{k_U} U$ (Undesired)

Instantaneous selectivity

$$S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_D}{k_U} C_A^{\alpha_1-\alpha_2}$$

Case 1: $\alpha_1 > \alpha_2$

الـ stoich. لـ D كانت أكبر

$\alpha_1 - \alpha_2 = a$

net أكبر من 0 ← $[a > 0]$ ⟹ $S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_D}{k_U} C_A^{\boxed{a}}$

رقم أكبر من 0 يعني الـ net أكبر C_A^2 مش زي C_A^1

* To increase selectivity, Make C_A as large as possible by using a PFR or batch reactor. In a perfectly mixed CSTR, the concentration of reactant within the reactor is always at its lowest value and therefore the CSTR should not be chosen.

Case 2: $\alpha_2 > \alpha_1$

الـ stoich لـ U كانت أكبر

⟹ $S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_D C_A^{\alpha_1}}{k_U C_A^{\alpha_2}} = \frac{k_D}{k_U C_A^{\alpha_2-\alpha_1}} = \frac{k_D}{k_U C_A^{b}}$

$b = \alpha_2 - \alpha_1$

خوف بتكون سالبة power

* For the ratio to be high, the concentration of A should be as low as possible.

Use a CSTR and dilute the feed stream

* أهمية الـ inert :-

① بنعمل dilution بندخل مثلاً 70% inert عشان عملية التحكم بالـ S .

② بكون عندي تفاعل واحد بكون مشكلة انه highly exo فبندخله شوي شوي ليتم التفاعل smoothly . to control cond.

③ له علاقة بعملية الـ sep.

* لهيك بنستعمل الـ CSTR ، الـ dilute فرصة لقاء الـ reactant قليلة ، أما الـ concentrated فرصة لقاءهم أكبر لأن الـ intermolecular force أكبر والمسافات أقل بين الـ reactants .

* ليش ما استخدم PFR من غير dilution :-

راح يبلش يتحول لـ U لأن الـ stoich له عالية ، كمايكون PFR ومش mixing
بالتالي الـ reactant قاعد بمشي smoothly جوا الـ reactor وممكن يتحول
لـ U قبل الـ D ، لو كان CSTR و A تركيزها 10 خلال ثواني يتحول من 10 لـ
4 ويضل 6 الباقي صار product ، الـ product راح يعمل dilution لـ
conc of A بدو يبعد عدد المولات عن بعضها بصير dilution يعني قللت التركيز
أكثر بالتالي تحول لـ U أما الـ PFR الـ A بتكون تمشي وراها A ثانية هاي الـ A
يلي مشيت تركيزها ما زال عالي داخل هاي الـ cross section A داخل الـ tube
تحولت لـ D ، اجت وفي وراها A تحولت لـ D وهكذا ا كل هاد حتى أحافظ على
التركيز عالي .

* دايمًا هنا pressure diff لهاي الـ reactants

$S = \frac{K_D}{K_U} C_A^{\alpha_1 - \alpha_2} \rightarrow S = \frac{A e^{-\frac{EA_D}{RT}}}{A e^{-\frac{EA_U}{RT}}} C_A^{\alpha_1 - \alpha_2} \rightarrow S = e^{\frac{EA_U - EA_D}{RT}}$

$K = A e^{-E_A/RT}$

$* \ \frac{e^x}{e^y} \rightarrow e^{x-y}$

تأثير الحرارة على ال S

What is the Effect of temperature on selectivity ?

Function of E & T

Function of E & T

T المشتركة. بيهم ↲ T

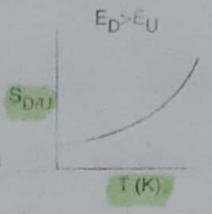
$S_{D/U} = \frac{(k_D)}{(k_U)} = \frac{A_D}{A_U} e^{-[(E_D - E_U)/RT]}$

ratio لو أخذنا. بيهم هيك بطلع

لنفرض هنا zero order

Case 3: $E_D > E_U$

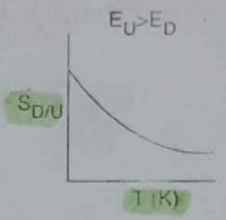
* The specific reaction rate of the desired reaction (and therefore the overall rate) increases more rapidly with increasing temperature



↲ يلي فوق ال exp راح يكون (+) ، كلما كانت ال E_D أكبر ال e راح يكون كثير قليل بالتالي ال S راح تكون كثير قليلة .

Case 4: $E_U > E_D$

* The reaction should be carried out at a low temperature



فحتى أزيد S بدي أتحكم بال T أزيدها .

$\frac{A_D}{A_U}$ → مش كثير مهمة هون

$S = \frac{K_D}{K_U} = \text{const} \ e^{-\frac{(E_D - E_U)}{RT}}$

$E_D > E_u \rightarrow (E_D - E_u) > 0 \rightsquigarrow E_D \gg E_u \rightarrow (E_D - E_U) \uparrow\uparrow$ increase sharply highly positive

مثلاً 10000

$S = e^{\frac{-10\,000}{RT}\uparrow} = \frac{1}{e^{\frac{10000}{RT}}} \rightsquigarrow e^{-10000} < e^{-10}$

1 ↲

← بالتالي ال S قلت حتى أوقف تأثير ال S انها تقل برفع ال T

T = 1000 K

∴ زيادة الحرارة راح تزيد ال S .

كيف ممكن أتحكم بهاد التفاعل ليعطيني ال D ؟! بدخل ال O_2 as a limiting بالتالي شوي شوي بحصل ال desired وبقلل من تأثير ال U لأنه ما كان ال O_2 نتحول لأشي ثاني لأنه فش excess .

EXAMPLE 9.1

The following reactions are observed when an olefin is epoxidized with oxygen:

* alkene + $O_2 \Longrightarrow$ epoxide

epoxide + $O_2 \Longrightarrow CO_2 + H_2O$

alkene + $O_2 \Longrightarrow CO_2 + H_2O$

↖ لو كان ال O_2 excess قديش تكون ال S

* Calculate the maximum epoxide selectivity assuming an excess of dioxygen.

Solution

The reaction network is assumed to be:

ال A تفاعلين فلها أكثر ال rate بدي k_1 و k_3

$$\begin{tikzcd} A + O \arrow[r, "k_1"] \arrow[d, "k_3"] & EP + O \arrow[r, "k_2"] & CD \\ CD & & \end{tikzcd}$$

desired

undesired

CD → undesired

(desired)
(undesired)

A: alkene
O: oxygen
EP: epoxide
CD: carbon dioxide

صار عندي مرتين كامل لل reactant

The rate expressions for this network are:

$-r_A = k_1 C_A C_O + k_3 C_A C_O$ → reactant

$r_{EB} = k_1 C_A C_O - k_2 C_{EB} C_O$

$r_{CD} = k_2 C_{EP} C_O + k_3 C_A C_O$

→ rate of product

← عشان أحسب ال rate لكل تفاعل بدي أعرف ال S

* لو كان عنا كمان تفاعل بعطي CO بالتالي أي U راح نوخذ عشان ال S ؟:

بنعمل Multiple selectivity

S = rate of D / Σ rate of U

Case 4 :-

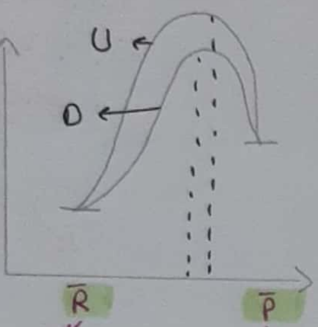
$S = e^{\frac{E_{Au} - E_{AD}}{RT}}$

* إذا كان ال

$E_u > E_D$

يلي باد e راح يصير (+)

بالتالي ال S راح تكون (+)



R̄ ← reactant

P̄ ← product

E ←
لـ ال
energy
اللازمة لأكسر
روابط A ويتحول
لـ U أكبر من
ال energy
لل D

$S\uparrow , E_{Au}\uparrow$

عالية بالنسبة لل
D ، أسهل يكون
D بدي انفا طابق
واحد ؟

* بهاي الحالة
بدي أقلل الحرارة عشان
ال S تضل عالية ، إذا
قللت T ال e راح يزيد
وال S تزيد .

Case 3 :-

$E_D > E_u$

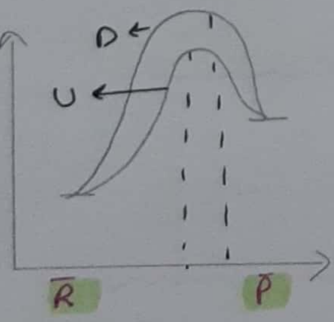
$S = e^{\frac{-value}{T}} = \frac{1}{e^{\frac{value}{T}}}$

إذا زدت T ↓
راح يقل $(\frac{value}{T})$
بالتالي ال e يقل وال
$1/e^{value/T}$ يزيد

$T\uparrow \quad S\uparrow$

والعكس صحيح لو قللت
الحرارة راح تقل ال S

* اذا زدت ال T
بتزيد S .



بدي طاقة
عالية عشان
أكسر ال bond
وتكون
desired .

برفع ال S عن طريق أزيد البسط و أقلل المقام .

Instantaneous Selectivity

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U}$$

$$\begin{tikzcd} A + O \arrow[r, "k_1"] \arrow[d, "k_3"] & EP + O \arrow[r, "k_2"] & CD \\ CD & & \end{tikzcd}$$

لتعرفي ال O_2 ← excess بي

في ال case يلي افترضناها بالسؤال ال C_O بقدر أطلعها عامل مشترك وأشيلها من المعادلة لأنه ما إلها تأثير ،

$$S_{D/U} = \frac{r_{EB}}{r_{CD}} = \frac{k_1C_AC_O - k_2C_{EB}C_O}{k_2C_{EP}C_O + k_3C_AC_O}$$

$$-r_A = k_1C_AC_O + k_3C_AC_O$$

$$r_{EB} = k_1C_AC_O - k_2C_{EB}C_O$$

$$r_{CD} = k_2C_{EP}C_O + k_3C_AC_O$$

Instantaneous Yield

$$Y_D = \frac{r_D}{-r_A}$$

أما لو كان 80٪ من ال O_2 راح تتوزع بين التفاعلين واحد 60٪ و الثاني 20٪ دخلنا 20٪ ناقص يعني مش نفس الكمية بالتالي ما بقدر أشطب ، هون السؤال يقول excess

$$Y_D = \frac{r_{EB}}{-r_A} = \frac{k_1C_AC_O - k_2C_{EB}C_O}{k_1C_AC_O + k_3C_AC_O}$$

In all cases above the concentration of oxygen can be omitted as it is in excess.

* لازم نعمل deviation لـ S بالنسبة لهاي ال parameters بدي اشتق ال S بدلالة ال T وأساويها بالصفر (المشتقة الأولى تساوي صفر يعني max)

optimum C & optimum T ⇝ optimum S

⇐ مش ضروري انو لو زدت ال S ال Y راح يزيد و العكس صحيح ✗ (بدي optimum condition to get the max Y as well as the max S

* مرات إذا ال S قليلة ألجأ إلى ال yield أفضل ، معناه أنتج product يكون 60٪ = X و ال Y 10000 ton/day وأبيعه بسعر قليل أفضل من إني أطلع 1 ton بـ S 100٪ ال 1 ton لو بيعه مقابل ال 10000 ولا إشي ، بالنهاية بدنا نفكر بطريقة اقتصادية you should optimize your profit based on the operating conditions .

EXAMPLE 9.2

Maximizing the Selectivity for the Famous Trambouze Reactions

Reactant A decomposes by three simultaneous reactions to form three products, one that is desired, B, and two that are undesired, X and Y. These gas-phase reactions, along with the appropriate rate laws, are called the *Trambouze reactions* (*AIChE J.*, 5, 384).

← بدي أعرف ال max S can be achieved

(1) $A \xrightarrow{k_1} X \qquad -r_{1A} = r_X = k_1 = 0.0001 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \cdot \text{s}}$ → zero

(2) $A \xrightarrow{k_2} B \qquad -r_{2A} = r_B = k_2C_A = (0.0015\ \text{s}^{-1})C_A$ → First

(3) $A \xrightarrow{k_3} Y \qquad -r_{3A} = r_Y = k_3C_A^2 = \left(0.008 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}\right)C_A^2$ → second

سرعة هاي التفاعلات بتقل كلما نزلت لتحت نزيد.

The specific reaction rates are given at 300 K and the activation energies for reactions (1), (2), and (3) are E_1 = 10,000 kcal/mole, E_2 = 15,000 kcal/mole, and E_3 = 20,000 kcal/mole.

* How, and under what conditions (e.g., reactor type(s), temperature, concentrations), should the reaction be carried out to maximize the selectivity of species B for an entering concentration of species A of 0.4 M and a volumetric flow rate of 2.0 dm³/s?

E_3 ← أصعب واحد لكنه أسرع واحد لو رفعت الحرارة شوي راح يتولد ال Y

* Example 9.1 :-

run at T↓ & high E_{EB}

$$S = \frac{\overset{(T\uparrow)}{K_1 C_A} - K_2 C_{EB}\ \uparrow}{K_2 C_{EB} + K_3 C_A\ \downarrow}$$

* إذا زدنا البسط :-

إذا زدت البسط يعني بدي $K_2 C_{EB}$ تكون أقل ما يمكن فأنا عشان أقللها إما بقلل ال K_2 أو ال C_{EB} ، ال EB هي ال D يعني إني أقلل ال C_{EB} هيك بكون ما طلعت اشي بالتالي بدي أقلل ال K_2 ، لما أقلل ال K_2 عاني كنسلت تأثير هاد التفاعل ($EP + O \xrightarrow{K_2} CD$)

$$K_2 \propto e^{\frac{-E_{CB}}{RT}} \longrightarrow$$ بدي أقلل هاد ال exp.

K_2 ← decrease عشان أقلله بدي أزيد المقام

$$\Rightarrow \frac{1}{e^{\frac{E_{CB}}{RT}}}$$

بدي أزيد المقام إما بزيد E أو بقلل ال T

* إذا بدي أقلل المقام :-

بدي أقلل ال $k_3 C_A$ يعني عاني لغيت تأثير $\left[\begin{matrix} EP + O \xrightarrow{K_2} CD \\ A + O \xrightarrow{K_3} CD \end{matrix}\right]$ ← كيف ألغي تأثيرهم ؟!

← هل أقلل C_A و k_3 & (هاد بيعتمد على ال ratio بين k_1 with respect to k_3) :-

$\boxed{1}$ لو كانت $k_1 \gg k_3$ فلو قللت C_A عادي بروح لل D أسهل، إني أقلل ال C_A من إني ألعب في الحرارة لأنها بتتحكم بتفاعلات ثانية بنفس الوقت ، ال E ← identity of rxn بقدرش ألعب فيها .

$\boxed{2}$ لو كانت $k_3 \gg k_1$ راح يكون عندي U كيف بدي أطلعه ⇐

$$k_1 \propto e^{-E_1/R\boxed{T}}$$

عالية

قليلة

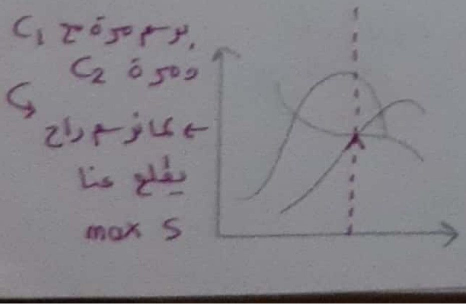
بدها تزيد عشان k تزيد .

* زي ماهو واضح فوق في المعادلة البسط بزيد لحرارة تزيد و جزء بتقل ← شو الحل ؟ :-

we can found optimum T

you have to optimize your process based the max S

لـ حتى تطلع max بدنا ندرس كل S as a function of ال ونرسم لحالة rate T & C_1 وال E ← const .



optimum value of
conc of A that
given max S

لأنه عندي أكثر من تفاعل شغال باحد
Σr_j (أكثر من (undesired)) .

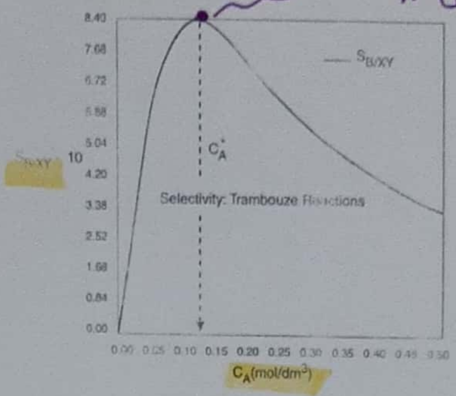
تركيز A ارتفع وبعدين نزل
لما بلش التفاعل الثاني
الأول يعطي؛ قاعد
يستهلك من A
يعطي.

Solution

Instantaneous Selectivity $s_i = \dfrac{r_i}{\Sigma r_j}$, $j = 1, \cdots$, all products of interest

The instantaneous selectivity of species B with respect to species X and Y is

$$S_{B/XY} = \frac{r_B}{r_X + r_Y} = \frac{k_2 C_A}{k_1 + k_3 C_A^2}$$



When we plot $S_{B/XY}$ vs. C_A, we see that there is a maximum

To find the maximum, C_A^*, we differentiate $S_{B/XY}$ with respect to C_A, set the derivative to zero, and solve for C_A^*. That is

$$\frac{dS_{B/XY}}{dC_A} = 0 = \frac{k_2[k_1 + k_3 C_A^{*2}] - k_2 C_A^*[2k_3 C_A^*]}{[k_1 + k_3 C_A^{*2}]^2} \Longrightarrow C_A^* = \sqrt{\frac{k_1}{k_3}} = \sqrt{\frac{0.0001\,(\text{mol/dm}^3\cdot\text{s})}{0.008\,(\text{dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s})}} = 0.112\ \text{mol/dm}^3$$

↳ optimum C to get max S

بـ نشتق المعادلة لي فوق withrespect to conc مش T

يعني الـ C_A بشكل غير مباشر يتأثر بالحرارة .

* إذا عندي Multiple reaction ← مش ضروري to introduce the feed as concentrated as possible, don't introduce the feed as diluted as possible, not necessarly we should check before you introduce the feed what is the C should be introduce to get your desired product as max as possible.

Therefore, to maximize the selectivity $S_{B/XY}$, we want to carry out our reaction in such a manner that the CSTR concentration of A is always at C_A^*. The corresponding selectivity at C_A^* is

$$S_{B/XY} = \frac{k_2 C_A^*}{k_1 + k_3 C_A^{*2}} = \frac{k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_3}}}{k_1 + k_1} = \frac{k_2}{2\sqrt{k_1 k_3}} = \frac{0.0015}{2[(0.0001)(0.008)]^{1/2}}$$

$$\boxed{S_{B/XY} = 0.84}$$

لو درسنا ال S ← as a function of T

Maximize the selectivity with respect to temperature

From previous part we had $S_{B/XY} = \frac{r_B}{r_X + r_Y} = \frac{k_2 C_A}{k_1 + k_3 C_A^2}$ and $C_A^* = \sqrt{\frac{k_1}{k_3}}$

Substitute the second term in the first one

بدي أشغله ب
على optimum C من A حتى
أشوف تأثير الحرارة .

$$S_{B/XY} = \frac{k_2 C_A^*}{k_1 + k_3 C_A^{*2}} = \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_3}}}{k_1 + k_1} = \frac{k_2}{2\sqrt{k_1 k_3}} \quad \text{or} \quad S_{B/XY} = \frac{A_2}{2\sqrt{A_1 A_3}} \exp\left[\frac{\frac{E_1 + E_3}{2} - E_2}{RT}\right]$$

ال desired

راح يجي ال ← **Case 1:** If $\frac{E_1 + E_3}{2} < E_2$ $=$ Run at as high a temperature as possible with existing equipment and watch out for other side reactions that might occur at higher temperatures
$e^{(-)}$ بالتالي

عند الحرارة **Case 2:** If $\frac{E_1 + E_3}{2} > E_2$ Run at low temperatures but not so low that a significant conversion is not achieved
المعطاة ال S
راح تقل لهيك بزيد
الحرارة عشان أزيد ال S

بزيد الحرارة ب
حتى أكسر ال E_2 على حساب
ال $\frac{E_1+E_3}{2}$

* بقارن E_2 مع مجموع ال E
بحل ال U ، لو $E_3 = E_2$ ← يعني مجموعهم $1.5 E_2$
$E_1 = \frac{1}{2} E_2$
أكبر من E_2 ، E_1 بتعارك مع $(E_1 + E_3)$ لو E_3 و E_2
نفس ال power E_3 بيجي أضعف لما E_1 عكسه . ✓

For the activation energies given in this example

$$\frac{E_1 + E_3}{2} - E_2 = \frac{10,000 + 20,000}{2} - 15,000 = 0$$

So the selectivity for this combination of activation energies is independent of temperature!

What is the conversion of A in the CSTR?

$$\boxed{X^* = \frac{C_{A0} - C_A^*}{C_{A0}} = \frac{0.4 - 0.112}{0.4} = 0.72}$$

راح يحكي عن ال reaction in series كيف نعمل design

ال multiple مختلف عن ال single لأن اختيارنا يعتمد على ال desired product

Topic 10. Multiple Reactions
Reactor selection and Design

In this class we will study the types of reactors needed to run multiple reactions and their design:

① safety ← أهم factor لأن لو مثلاً انفجر ال reactor راح أخسر ملايين الدولارات جنبى انتبه للخسائر يلي ممكن أخسرها.

شو العوامل يلي بتتحكم بال safety :-

طبيعة ال reaction إذا كان exo أو endo، إذا exo بدي أضيف side reaction لحتى يبرد

لو كان PFR بدخله على more than 1 inp. ال inlet من 1 side والثاني بدخل parallel على ال inlet بيكون dose بنسب بسيطة بحيث أقدر أتحكم بال feed يلي داخل، مابقدر استخدم CSTR لحاله ويكون exo راح يصير runaway T & overshoting so we have a problem

④ Temp ← إلها علاقة بال safety والها علاقة بال conversion ال X بشكل غير مباشر يعتمد على ال Y

كيف أتحكم بالحرارة :-

اذا عندي PFR و CSTR ← heat exchange in term of ال PFR بيكون efficient أكثر لأنه double pipe HX داخل ال tube بيجري التفاعل وعلى ال shell بيكون ال heating & cooling media

Reactor Selection and Operating Conditions

* Reactor Selection will be based on:

1. Safety
2. Selectivity
3. Yield
4. Temperature control
5. Cost

[← بدنا S و Y عاليات

⑤ cost ← عادة ال CSTR أرخص من ال PFR بالتالي لما يكون Multi rxn بالتالي أكثر من CSTR راح ينفعوا، لو كان طبيعة التفاعل ال X ما بحتاجها كثير 70% مثلاً باخذ مجموعة CSTR على التوالي بدل واحد في حال كانت تكلفتهم أقل من 1 PFR based on oper. cond.

Consider two simultaneous reactions

$$A+B \xrightarrow{k_1} D$$
$$A+B \xrightarrow{k_2} U$$

تأثير الحرارة والضغط لأفصل ال D وال U

① $r_D = k_1 C_A^{\alpha_1} C_B^{\beta_1}$

② $r_U = k_2 C_A^{\alpha_2} C_B^{\beta_2}$

اذا حرارة واحد أعلى راح يصير لعنده shift والثاني يقل

لما أجيب 3 CSTR لواحد بده يشتري

The instantaneous selectivity is to be maximized

$$S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{\alpha_1-\alpha_2} C_B^{\beta_1-\beta_2}$$

أحسن من 1 PFR ← هاد اذا خرب مشكلة، أما ال 3CSTR لو خرب واحد بشيله وبحط مكانه واحد ثاني لهيك اذا بدي أفكر بالصيانة وال cost ← small CSTRs are better than 1 PFR

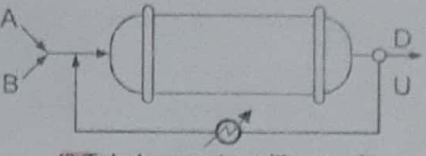
* هنا أكثر من عامل بتحكم بنفس الوقت بال selection لل reactor

زيادة ال (k_1/k_2) راح تزيد ال S

← exo ← بدي أقلل الحرارة.

← endo ← بدي أزيد الحرارة

① لما يكون highly exo حتى أخفف الحرارة وأبرد عليه بدي أرجع واحد من ال product أو كلهم in order to get the dilution for react ، إذا رجعت ال U يعني أنا قللت مزحمة التفاعل الثاني انه يحصل فبكون زدت ال D، ال U ، زيادة الحرارة بتقلل ratio (k_1/k_2)



(i) Tubular reactor with recycle

Case 1: If the reactions are highly exothermic

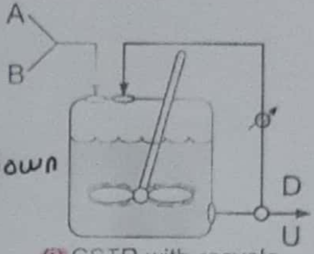
$$A+B \xrightarrow{k_1} D$$
$$A+B \xrightarrow{k_2} U$$

$$S_{DU} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{\alpha_1-\alpha_2} C_B^{\beta_1-\beta_2}$$

① ▪ First choice is to used reactors with recycle stream

② ▪ If the Desired is exothermic and the Undesired is endothermic use recycle stream → ال recycle هدفه to cooldown

③ ▪ If the Desired is endothermic and Undesired is exothermic



(j) CSTR with recycle

② D ← exo ← إذا قللت الحرارة رح يحب التفاعلين
U ← endo ال exo خليته يشتغل براحته ويطلع ال D
لأنه لو زدت T ال X بيقل وال endo اذا قللت
الحرارة ما راح يشتغل عشان وال exo لما أقلل بكون
شغال منيح .

③ D ← endo ← زيادة الحرارة عشان
U ← exo ما ينفجر ال reactor بدي
أعمل recycle
لمتى أعمل ال recycle أول ولا آخر ولا
بنص التفاعل ؟!
حسب بأي stage من ال reactor
تكون ال desired بحط recycle .

① لو كان C هو ال desired يلي بتكون دايمًا مع هذا ال reactor ، إذا دخلت A و B على ال reactor وبدي أسحب C من ال membrane reactor وبالتالي can basing through the gases from lateral side of reactor while the othe reactants stile with product contiue

بالتالي اذا استغلت أعمل sep لـ C أنا بعمل shift للتفاعل باتجاه C و D بالتالي اذا بدي ال rxn يروح لاتجاه C و D بالتالي more C is produced

Case 2: For reversible reactions with thermodynamically limited → Xeq يعني عشي

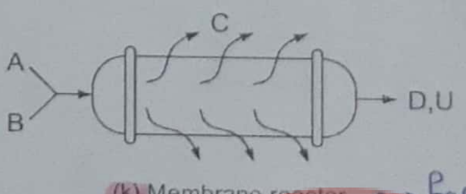
$$A+B \rightleftarrows \overset{\text{desired}}{C}+D$$

← بدي التفاعل يروح هيك

If the equilibrium lies far to the left (reactant side):

① ▪ Use membrane reactor for limited gas-phase reactions

② ▪ Use reactive distillation reactor for liquid-phase reactions when one of the products has a higher volatility (e.g., C) than the other species in the reactor.



(k) Membrane reactor → for gas

(l) Reactive distillation → for liq

اذا كان liq لل Reactive distillation ← in order to limitation of equi rxn.

Example 10.2 Choice of Reactor and Conditions to Minimize Unwanted Products

عنا هاد التفاعل حسب cond معينة بعطي إما D أو U

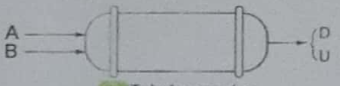
Given the following parallel reactions. Find all possibilities of configuration and pathways to increase the selectivity of the desired product.

$$* \; A + B \longrightarrow D: \qquad r_D = k_1 C_A^{\alpha_1} C_B^{\beta_1}$$

$$* \; A + B \longrightarrow U: \qquad r_U = k_2 C_A^{\alpha_2} C_B^{\beta_2}$$

يعني ال D>U

Solution

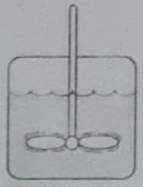


(b) Tubular reactor

Case 1: $\alpha_1 > \alpha_2$, $\beta_1 > \beta_2$. Let $a = \overset{(+)}{\alpha_1 - \alpha_2}$ and $b = \overset{(+)}{\beta_1 - \beta_2}$

$$S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{\alpha_1-\alpha_2} C_B^{\beta_1-\beta_2} \Rightarrow S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1}{k_2} C_A^a C_B^b$$

* To maximize the ratio $\frac{r_D}{r_U}$, maintain the concentrations of both A and B as high as possible:
Use: A tubular reactor, A batch reactor, or High pressures (if gas phase), and reduce inerts

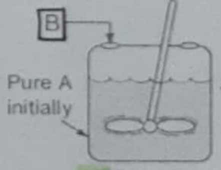

(c) Batch

عشان أزيد ال S بدي أزيد (k_1/k_2)
أو أزيد ال C لل A و B
عليك بستعمل PFR أو batch
لأنه من حالي أدخل ال A وال B
بتراكيز عالية حتى أطلع ال D يلي بدي
إياه.

بدي أزيد تركيز ال CA
وأقلل ال CB

Case 2: $\alpha_1 > \alpha_2$, $\beta_1 < \beta_2$. Let $a = \overset{(+)}{\alpha_1 - \alpha_2}$ and $b = \overset{(-)}{\beta_2 - \beta_1}$

$$S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{\alpha_1-\alpha_2} C_B^{\beta_1-\beta_2} \Rightarrow S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1 C_A^a}{k_2 C_B^b}$$

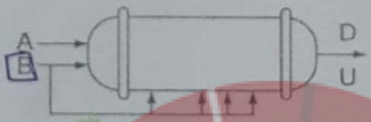


(d) Semibatch

هون بدخل A مرة وحدة ولا B شوي شوي (doses)

* To maximize the ratio $\frac{r_D}{r_U}$, the concentration of A should be high and the concentration of B is low, Use:

- A semi-batch reactor in which B is fed slowly into a large amount of A
- A membrane reactor or a tubular reactor with side streams of B continually fed to the reactor
- A series of small CSTRs with A fed only to the first reactor and small amounts of B fed to each reactor. In this way, B is mostly consumed before the CSTR exit stream flows into the next reactor



(f) A membrane reactor or a tubular reactor with side streams

← أدخل A بتراكيز عالية وال B in alow dose
بهاي الحالة زدت ال D وقللت ال U

Series of small CSTRs

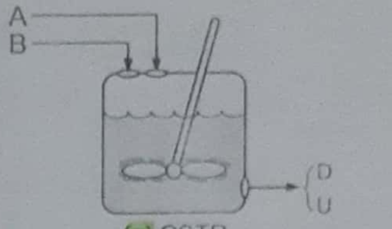
هاي B total ← وزعتها عليهم.

sys of CSTR in series ←
وأوزع ال B على الثلاثة (1/3)

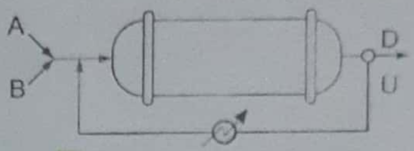
زيادة التراكيز مش من صالحي بدي التراكيز يكونوا
as diluted as possible
او ادخل recycle او inert مع ال
feed

Case 3: $\alpha_1 < \alpha_2$, $\beta_1 < \beta_2$. Let $a = \overset{(-)}{\alpha_2 - \alpha_1}$ and $b = \overset{(-)}{\beta_2 - \beta_1}$

$$S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{\alpha_1-\alpha_2} C_B^{\beta_1-\beta_2} \Rightarrow S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1}{k_2 C_A^a C_B^b}$$



(a) CSTR



(i) Tubular reactor with recycle

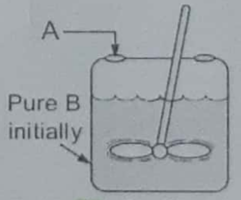
The reaction should be carried out at low concentrations of A and of B. Use:

- A CSTR ← نختار أي
- A tubular reactor in which there is a large recycle ratio وحدة منهم
- A feed diluted with inerts. هون ما أخذنا ال
- Low pressure (if gas phase). آخر بعين الاعتبار

لو أخذناها فلازم نحدد
أي وحدة من هدول ال 4
أحسن.

Case 4: $\alpha_1 < \alpha_2$, $\beta_1 > \beta_2$. Let $a = \overset{(-)}{\alpha_2 - \alpha_1}$ and $b = \overset{(+)}{\beta_1 - \beta_2}$

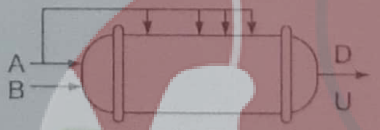
$$S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1}{k_2} C_A^{\alpha_1-\alpha_2} C_B^{\beta_1-\beta_2} \Rightarrow S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} = \frac{k_1 C_B^b}{k_2 C_A^a}$$



(e) Semibatch

To maximize the selectivity, run the reaction at high concentrations of B and low concentrations of A. Use

- A semi-batch reactor with A slowly fed to a large amount of B
- A membrane reactor or a tubular reactor with side streams of A
- A series of small CSTRs with fresh A fed to each reactor.



(g) A membrane reactor or a tubular reactor with side streams

عكس Cas2 بدي أزيد B وأقلل
A فبدخل A شوي شوي.

بدي أشوف قديش ال size أو قديش ال X لهاد التفاعل حق
أحصل على max Y & S
* بال Multi rxn بدنا ننسى ال X راح نشتغل على ال conc.
أو عدد المولات أو ال molar flowrate لل flow reactor

Design of a batch reactor for a series of reactions

The bellow elementary liquid-phase series reaction is carried out in a batch reactor.

← هون A ظهرت بس بأول تفاعل، وأكثر كله بدنا ناخذه بعين الاعتبار.

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

↳ desired

* عندي أعرف كيف أصمم هاد ال reactor ليعطي max B

The reaction is heated very rapidly to the reaction temperature, where it is held at this temperature until the time it is quenched.

لأنه Batch

a) Plot and analyze the concentrations of species A, B, and C as a function of time. → بدي أشوف قديش تغير ال conc. مع الزمن

b) Calculate the time to quench the reaction when the concentration of B will be a maximum. ← بدنا t عند ال max B

c) What are the overall selectivity and yields at this quench time?

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

(1) Reaction 1 $A \xrightarrow{k_1} B$ $-r_{1A} = k_1 C_A$

(2) Reaction 2 $B \xrightarrow{k_2} C$ $-r_{2B} = k_2 C_B$

1. Mole Balances: **2A. Mole Balance on $\boxed{A}$:** $\frac{dN_A}{dt} = r_A V$

$$\left[r_{1A} = -k_1 C_A \qquad \frac{dC_A}{dt} = r_A \right] \Rightarrow \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A$$

كاملنا هاي المعادلة

Integrating with the initial condition $C_A = C_{A0}$ at $t = 0$

$$* \quad \ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -k_1 t \quad \Rightarrow \quad C_A = C_{A0} e^{-k_1 t}$$

* كل مادة لها r خاصة فيها وهاي
ميزة ال rxn multiple (مش كله بدلالة A)

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

(1) Reaction 1 $A \xrightarrow{k_1} B$ $\quad -r_{1A} = k_1 C_A$
(2) Reaction 2 $B \xrightarrow{k_2} C$ $\quad -r_{2B} = k_2 C_B$] → B موجودة بتفاعلين

↗ مرة consumed ومرة produced ↙

1. Mole Balances: **Mole Balance on $\boxed{B}$** $\quad \frac{dC_B}{dt} = r_B$

لأنه يلي استهلك من A راح لـ B ← $[r_{1B} = -r_{1A} = k_1 C_A \qquad r_{2B} = -k_2 C_B] \Rightarrow r_B = r_{1B} + r_{2B} \Rightarrow r_B = k_1 C_A - k_2 C_B$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B$$

Rearranging and substituting for $C_A = C_{A0} e^{-k_1 t}$ $\Rightarrow$ $\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B = k_1 C_{A0} e^{-k_1 t}$

Using the integrating factor gives $\quad \frac{d\left(C_B e^{k_2 t}\right)}{dt} = k_1 C_{A0} e^{(k_2 - k_1)t}$

At time t = 0, $C_B = 0$. $\quad C_B = k_1 C_{A0}\left[\frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1}\right]$

↳ Function of
T & K₁ & K₂

* كل مرة على كل معادلة قاعد
بطلع ال Mole Balance و integral
و design وبالتالي بدي أجمع كل ال
design مع بعض وأشوف ال
optimum Conc. يلي طلع حسب ال D .

* دائمًا الخطوة البطيئة هي يلي تحدد ال
rate (سرعة التفاعل) مثلاً. اذا

A → B (fast)
B → C (slow)

↳ هاد يلي بحدد ال rate ، بس احنا
هون بناخذ ال net .

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

(1) Reaction 1 $A \xrightarrow{k_1} B$ $\quad -r_{1A} = k_1 C_A$
(2) Reaction 2 $B \xrightarrow{k_2} C$ $\quad -r_{2B} = k_2 C_B$] → C معادلة وحدة

1. Mole Balances: **Mole Balance on $\boxed{C}$:** $\quad \frac{dC_C}{dt} = r_C$

$[r_C = -r_{2B} = k_2 C_B] \Rightarrow \frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B$

Substituting for C_B $\quad C_B = k_1 C_{A0}\left[\frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_2 - k_1}\right]$

$$\frac{dC_C}{dt} = \frac{k_1 k_2 C_{A0}}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right)$$

integrating with $C_C = 0$ at $t = 0$ $\Rightarrow$ $C_C = \frac{C_{A0}}{k_2 - k_1}\left[k_2\left[1 - e^{-k_1 t}\right] - k_1\left[1 - e^{-k_2 t}\right]\right]$

↳ Function of
K₁ & K₂

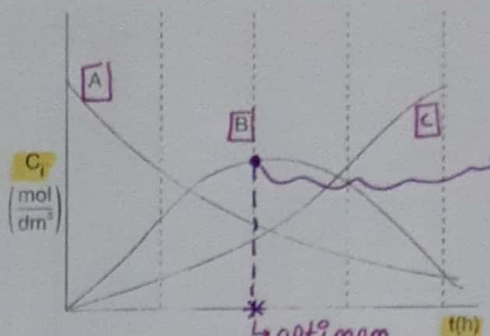
لو رسمتهم ↖ as a function of t

① $C_A = C_{A0}e^{-k_1t}$

② $C_B = k_1C_{A0}\left[\dfrac{e^{-k_1t} - e^{-k_2t}}{k_2 - k_1}\right]$

③ $C_C = \dfrac{C_{A0}}{k_2 - k_1}\left[k_2\left[1-e^{-k_1t}\right] - k_1\left[1-e^{-k_2t}\right]\right]$

A بقل ، B يزيد ويقل ، C بلشت تزيد .



max B يلي بقدر أحصلها عند t معينة .

↳ optimom condition

Optimum Yield ← باخذ معدل تغير التركيز لـ B with respect to t

$$\frac{dC_B}{dt} = 0 = \frac{k_1C_{A0}}{k_2 - k_1}\left[-k_1e^{-k_1t} + k_2e^{-k_2t}\right] \Rightarrow \boxed{t_{max} = \frac{1}{k_2 - k_1}\ln\frac{k_2}{k_1}}$$

⟿ func of k_2 & k_1

بشتق C_B وبساويها في الصفر .

$$\boxed{C_A = C_{A0}\left[\frac{k_1}{k_2}\right]^{\frac{k_1}{k_2-k_1}}}$$

$$\boxed{C_B = \frac{k_1C_{A0}}{k_2 - k_1}\left[\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_1}{k_2-k_1}} - \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2-k_1}}\right]}$$

ال optimom t يلي بعطيني max B

* لو كان تأثير الحرارة معروف وال E عارفنهم هل بقدر أتنبأ التفاعل لأي اتجاه راح يعمل shift :-

اذا كنا exo ، هل C_B تزيد أم تقل ؟! يعتمد على أي تفاعل هو ال exo

← اذا كان التفاعل الأول ، B راح تقل بالتالي بدي وقت أطول لأوصل لـ B منعمل shift لليمين .

← اذا الأول endo والثاني exo ، فكلما رفعت الحرارة التفاعل الأول بيطل يكون والثاني بصير يزيد .

* نلاحظ انو ال C_A وال C_B ← function of k_1 & k_2 & C_{A0}

↳ اذا عرفتهم بقدر أعرف ال yield وإذا عرفت C_c بقدر أعرف ال S

هون بيعطي ال overall S & Y

Evaluate: Substituting for $C_{A0} = 2$ mol/dm³, $k_1 = 0.5h^{-1}$, and $k_2 = 0.2h^{-1}$ the concentrations as a function of time are

$$C_A = 2\,mol/dm^3\left(e^{-0.5t}\right)$$

$$C_B = \frac{2\left(mol/dm^3\right)}{(0.2-0.5)}(0.5)\left[e^{-0.5t} - e^{-0.2t}\right]$$

$$C_B = 3.33\left(mol/dm^3\right)\left[e^{-0.2t} - e^{-0.5t}\right]$$

$$C_C = 2\,mol/dm^3 - 2\left(mol/dm^3\right)e^{-0.5t} - 3.33\,mol/dm^3\left[e^{-0.2t} - e^{-0.5t}\right]$$

$$t_{max} = \frac{1}{0.2-0.5}\ln\frac{0.2}{0.5} = \frac{1}{0.3}\ln\frac{0.5}{0.2} \qquad \boxed{t_{max} = 3.05\text{ h}}$$

← عوضنا وطلع 3 ساعات

The time to quench the reaction is at 3.05 h.

At $t_{\max} = 3.05$ h, the concentrations of A, B, and C are

لو عوضنا وأوجدنا

C_B و C_A

و C_C

$$C_A = 2\,\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}\left[\left(\frac{0.5}{0.2}\right)^{\left(\frac{(0.5)}{0.2-0.5}\right)}\right] = 0.44\,\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$$C_B = 2\,\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}\,\frac{(0.5)}{(0.2-0.5)}\left[\left(\frac{0.5}{0.2}\right)^{\left(\frac{0.5}{0.2-0.5}\right)} - \left(\frac{0.5}{0.2}\right)^{\left(\frac{0.2}{0.2-0.5}\right)}\right]$$

$$C_B = 1.07\,\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$C_{A0} = C_A + C_B + C_C$

لو بقدر أطلعها من هاد القانون

اذا طلعنا C_B و C_A أو بعوض

مباشرة على معادلة ال C_C

بطلعلي نفس الجواب

The concentration of C at the time we quench the reaction is

$$C_C = C_{A0} - C_A - C_B = 2 - 0.44 - 1.07 = 0.49\ \text{mol/dm}^3$$

The overall selectivity and yield at the reaction quench time.

أحسن من 1

The selectivity is $\boxed{\tilde{S}_{B/C}} = \dfrac{C_B}{C_C} = \dfrac{1.07}{0.49} = 2.2 \longrightarrow$ بس لسا مش منيحة حوالي

60% عل مول من A

عنا 2 mol من B

The yield is $\boxed{\tilde{Y}_B} = \dfrac{C_B}{C_{A0} - C_A} = \dfrac{1.07}{2.0 - 0.44} = 0.69$

يعني 3 mol total

حوالي 60%

لما تكون 100% بس تقل لحوالي

25 و 20 هيك بدّ.

← الهدف انه نفرض نتعامل مع ال molar flowrate بدل ال X لما نعمل ال design reactor

Isothermal Reactor design (Molar flow approach)

This approach of reactor design is used when we do have more than one reaction that takes place in the reactor, or for membrane reactors or even at unsteady state operation. Therefore, it is not convenient to express the design in term of conversion. For example, if we have two reactions are takes place inside the reactor, so if we consider the approach of conversion; which conversion should we choose? The one that is for the first reaction or that is for the second one or both?

Therefore, the upcoming approach is helpful for these cases. The algorithm aside summarizes the topics being covered in this chapter.

بدي أحط المعادلات لل design بدلالة ال F_A ونفس الاشي لـ B و C و D

بالتالي هنا 4 variable

بالتالي بدنا 4 معادلات عشان نحلهم ونطلع ال molar flowrate for A, B, C and D

Isothermal reactor design algorithm (Molar flowrate approach)

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

1. Mole balances:

CSTR	*PFR*	*PBR*
$V = \frac{F_{A0} - F_A}{-r_A}$	$\frac{dF_A}{dV} = r_A$	$\frac{dF_A}{dW} = r_A'$
$V = \frac{F_{B0} - F_B}{-r_B}$	$\frac{dF_B}{dV} = r_B$	$\frac{dF_B}{dW} = r_B'$
$V = \frac{F_{C0} - F_C}{-r_C}$	$\frac{dF_C}{dV} = r_C$	$\frac{dF_C}{dW} = r_C'$
$V = \frac{F_{D0} - F_D}{-r_D}$	$\frac{dF_D}{dV} = r_D$	$\frac{dF_D}{dW} = r_D'$

لو بدنا نستعمل المعادلات الأصلية بتاعت ال design مش المعادلات يلي بدلالة X.

هلق كنا نهتم بس بـ r_A أما هون
عنا 4 مواد بدنا r_A و r_B و r_C و r_D

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

2. Rates:

Rate Law

$$\overset{\nearrow \text{key component}}{-r_A'} = k_A C_A^{\alpha} C_B^{\beta}$$

Relative Rates

$$\frac{r_A'}{-a} = \frac{r_B'}{-b} = \frac{r_C'}{c} = \frac{r_D'}{d}$$

then

$$r_B' = \frac{b}{a} r_A' \qquad r_C' = -\frac{c}{a} r_A' \qquad r_D' = -\frac{d}{a} r_A'$$

← بنعوضهم بالمعادلات يلي في الجدول .

بعد ما طلعنا الـ rate بدنا الـ C ، التركيز ممكن يكون comprisable أو incompresable ؟ ، يعني إما function بالـ P&T&C أو بالـ C بس

اذا ماكان isobaric يعني P له تأثير بنجيب معادلة من الـ Argun equ

بالتالي صار عنا 5 معادلات ، 4 للـ design ووحدة للـ P ، بدنا نحلهم مع بعض لنوجد F_A و F_B و F_C و F_D

3. Stoichiometry:

Concentrations

$$C_A = C_{T0} \frac{F_A}{F_T} \frac{T_0}{T} p \qquad C_B = C_{T0} \frac{F_B}{F_T} \frac{T_0}{T} p$$

$$C_C = C_{T0} \frac{F_C}{F_T} \frac{T_0}{T} p \qquad C_D = C_{T0} \frac{F_D}{F_T} \frac{T_0}{T} p$$

$$\frac{dp}{dW} = \frac{-\alpha}{2p} \frac{F_T}{F_{T0}} \frac{T}{T_0}, \quad p = \frac{P}{P_0}$$

Total molar flow rate: $F_T = F_A + F_B + F_C + F_D + \underset{\hookrightarrow \text{inert}}{F_I}$

* ليش ما مشينا على الـ X مباشرة :-

ما بنقدر لأن الـ X بتوزع أو الـ A بستهلك بالتفاعل الأول والثاني وما بنعرف قديش النسبة لكل تفاعل لهيك بنتعامل مع الـ molar flowrates .

بدي أدمج كل هدول ونوجد ال
molar flowrates

4. Combine:

① Appropriate reactor mole balance on each species ↗
② Rate law
③ Concentration for each species
④ Pressure-drop equation

5. Evaluate:

1. Specify and enter parameter values: $k_A, C_{T0}, \alpha, \beta, T_0, a, b, c, d$
2. Specify and enter entering molar flow rates: $F_{A0}, F_{B0}, F_{C0}, F_{D0}$, and final volume, V_{final}

6. Use an ODE solver.

Many times we will let the ODE solver replace **Step 4, Combine.**

Design of Isothermal PFR Reactor having several gas phase reactions

Suppose we d have two parallel reactions take place in a PFR. Then the design of this reactor should be conducted as follows;

$$* \; A + B \rightarrow C$$
$$* \; E \rightarrow A + D$$

1. Writing the design equation for each species in reactor in term of molar flowrate for that targeted species.

For example, for the following reaction $[A + 2B \rightleftharpoons C]$

rev rxn
↓
يعني
multiple rxn
لأنهم تفاعلين

the design equations are: $\frac{dF_A}{dV} = r_A, \; \frac{dF_B}{dV} = r_B, \; \frac{dF_C}{dV} = r_C$

← عنا 3 مواد بالتالي 3 معادلات
لل design ، هـا تاني خطوة بدنا نعرف ال
r_A وال r_B وال r_C

2. The second step is to obtain the rate of reaction for the limiting reactant. Suppose for the above example the key reactant is A, then for the equilibrium reaction

$$A+2B \rightleftarrows C$$

$$-r_A = k_A\left(C_A C_B^2 - \frac{C_C}{K_C}\right)$$

هاي المعادلة func بال C
بالتالي بدي أوجد ال C عشان
أوجد ال rA ومنها أوجد rB
و rC

$$\frac{dF_A}{dV}=r_A,\ \frac{dF_B}{dV}=r_B,\ \frac{dF_C}{dV}=r_C$$

$$-r_A = k_A\left(C_A C_B^2 - \frac{C_C}{K_C}\right)$$

To substitute in the design equations aside, we need to relate the rate of reaction of each species to that of A as

$$\frac{r_A}{\nu_A}=\frac{r_B}{\nu_B}=\frac{r_C}{\nu_C}=\cdots=\frac{r_i}{\nu_i}$$

For our example, this relation becomes

$$\frac{r_A}{-1}=\frac{r_B}{-2}=\frac{r_C}{+1}$$

3. This leads to a relation between the rates of each species to be used in the design equation as

$$A+2B \rightleftarrows C$$

$$r_B = 2r_A,\ r_C = -r_A$$

4. Now, write the concentrations in terms of molar flow rates

$$\boxed{\frac{-r_A}{1}=\frac{-r_B}{2}=\frac{r_C}{1}}$$

$$\boxed{\frac{-r_A}{1}=\frac{-r_B}{2}=\frac{r_C}{1}}$$

- For gas phase reaction $C_i = C_{To}\frac{F_i}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}$

$$C_i = C_{To}\frac{F_i}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}$$

Whereas for species A, B and C

$$C_A = C_{To}\frac{F_A}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o} \qquad C_B = C_{To}\frac{F_B}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o} \qquad C_C = C_{To}\frac{F_C}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}$$

بهيك
هدول بنعوضهم
بمعادلات ال rate

The total molar flow rates in the above equation is estimated as

$$F_T = F_A + F_B + F_C$$

$A + 2B \rightleftharpoons C$

$$\frac{dF_A}{dV} = r_A,\ \frac{dF_B}{dV} = r_B,\ \frac{dF_C}{dV} = r_C$$

$$\boxed{\frac{-r_A}{1} = \frac{-r_B}{2} = \frac{r_C}{1}}$$

$$\boxed{\frac{-r_A}{1} = \frac{-r_B}{2} = \frac{r_C}{1}}$$

$$C_i = C_{To}\frac{F_i}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}$$

Now substitute in the rate equation to get

كل وحدة من ال rate of rxn هي function of molar Flow rate of all species

$$-r_A = k_A\left[\left(C_{To}\frac{F_A}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)\left(C_{To}\frac{F_B}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)^2 - \frac{1}{K_C}\left(C_{To}\frac{F_C}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)\right]$$

$$-r_B = 2\,k_A\left[\left(C_{To}\frac{F_A}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)\left(C_{To}\frac{F_B}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)^2 - \frac{1}{K_C}\left(C_{To}\frac{F_C}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)\right]$$

$$r_C = k_A\left[\left(C_{To}\frac{F_A}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)\left(C_{To}\frac{F_B}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)^2 - \frac{1}{K_C}\left(C_{To}\frac{F_C}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)\right]$$

بنعوض هدول بال design equ

- Then, the rate of molar flow rate for each species

$A + 2B \rightleftharpoons C$

$$\frac{dF_A}{dV} = r_A,\ \frac{dF_B}{dV} = r_B,\ \frac{dF_C}{dV} = r_C$$

$$\boxed{\frac{-r_A}{1} = \frac{-r_B}{2} = \frac{r_C}{1}}$$

$$\boxed{\frac{-r_A}{1} = \frac{-r_B}{2} = \frac{r_C}{1}}$$

$$C_i = C_{To}\frac{F_i}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}$$

← هنا 4 متغيرات (A, B, C, P) و 3 معادلات بدنا معادلة ل P هون راح نفترض ال isobaric $P/P_o = 0$

$$\frac{dF_A}{dV} = -k_A\left[\left(C_{To}\frac{F_A}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)\left(C_{To}\frac{F_B}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)^2 - \frac{1}{K_C}\left(C_{To}\frac{F_C}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)\right]$$

$$\frac{dF_B}{dV} = -2k_A\left[\left(C_{To}\frac{F_A}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)\left(C_{To}\frac{F_B}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)^2 - \frac{1}{K_C}\left(C_{To}\frac{F_C}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)\right]$$

$$\frac{dF_C}{dV} = k_A\left[\left(C_{To}\frac{F_A}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)\left(C_{To}\frac{F_B}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)^2 - \frac{1}{K_C}\left(C_{To}\frac{F_C}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)\right]$$

$$F_T = F_A + F_B + F_C$$

These four design equations, having six dependent variables, F_A, F_B, F_C, F_T, T and P. Therefore, we need six equations to be solved simultaneously to get these variables. Here we have four equations, thus we need two more equations: the pressure equation (Ergun equation) and the heat equation.

$$\frac{dF_A}{dV} = -k_A\left[\left(C_{To}\frac{F_A}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)\left(C_{To}\frac{F_B}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)^2 - \frac{1}{K_C}\left(C_{To}\frac{F_C}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)\right]$$

$$\frac{dF_B}{dV} = -2k_A\left[\left(C_{To}\frac{F_A}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)\left(C_{To}\frac{F_B}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)^2 - \frac{1}{K_C}\left(C_{To}\frac{F_C}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)\right]$$

$$\frac{dF_C}{dV} = k_A\left[\left(C_{To}\frac{F_A}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)\left(C_{To}\frac{F_B}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)^2 - \frac{1}{K_C}\left(C_{To}\frac{F_C}{F_T}\frac{T_o}{T}\frac{P}{P_o}\right)\right]$$

$$F_T = F_A + F_B + F_C$$

For isothermal condition (where we did not study the non-isothermal condition yet), Also for a plug flow reactor where there is no catalyst to have a pressure drop, we can neglect the term for pressure and the design equations become

← بتصفي المعادلات
بهاي الصورة
وبنحلهم على ال
polymath

$$\frac{dF_A}{dV} = -k_A\left[\left(C_{To}\frac{F_A}{F_T}\right)\left(C_{To}\frac{F_B}{F_T}\right)^2 - \frac{1}{K_C}\left(C_{To}\frac{F_C}{F_T}\right)\right]$$

$$\frac{dF_B}{dV} = -2k_A\left[\left(C_{To}\frac{F_A}{F_T}\right)\left(C_{To}\frac{F_B}{F_T}\right)^2 - \frac{1}{K_C}\left(C_{To}\frac{F_C}{F_T}\right)\right]$$

$$\frac{dF_C}{dV} = k_A\left[\left(C_{To}\frac{F_A}{F_T}\right)\left(C_{To}\frac{F_B}{F_T}\right)^2 - \frac{1}{K_C}\left(C_{To}\frac{F_C}{F_T}\right)\right]$$

$$F_T = F_A + F_B + F_C$$

These equations reduce to four dependent variables and can be solved simultaneously to obtain these variables. POLYMATH can do the job

* كيف بدنا نستخدم ال polymath للحل :-

1 linear equation :-

مثلاً <=

$$x_1 - x_2 = 0$$

$$3x_1 + 2x_2 = 10$$

1- programs (على الزاوية).

2- solving linear equation.

3- matrix بطلع زي
variable بعبي ال

4- بعمل run ، بضغط
على السهم.

2 non linear equation :-

$$x^2 + 5x + 6$$

1- programs

2- non - linear

3- initial guss → مثلاً
2.5
(done)

4- بحط ال min و ال max
value لتغز من 0 ل 10
وبعمل solve .

3 differential equation :- (زي هي هنا)

$$\frac{dy}{dx} + y = 0 \quad , \; y(1) = 5$$

1- programs

2- diff.

3- ☐☐☐ → بالزاوية
بجيبهم
[illegible]

4- بطلع مكان بحط
المعادلة وال initial value
وال final وبعمل
run .

* بقدر أعمل fitting
لل curve ونطلع الحل .

For **packed bed catalytic reactor** where a pressure drop takes place in an isothermal reactor, the design equation will be written in term of weight of catalyst

$$\frac{dF_A}{dW} = -k_A\left[\left(C_{To}\frac{F_A}{F_T}\frac{P}{P_o}\right)\left(C_{To}\frac{F_B}{F_T}\frac{P}{P_o}\right)^2 - \frac{1}{K_C}\left(C_{To}\frac{F_C}{F_T}\frac{P}{P_o}\right)\right]$$

$$\frac{dF_B}{dW} = -2k_A\left[\left(C_{To}\frac{F_A}{F_T}\frac{P}{P_o}\right)\left(C_{To}\frac{F_B}{F_T}\frac{P}{P_o}\right)^2 - \frac{1}{K_C}\left(C_{To}\frac{F_C}{F_T}\frac{P}{P_o}\right)\right]$$

$$\frac{dF_C}{dW} = k_A\left[\left(C_{To}\frac{F_A}{F_T}\frac{P}{P_o}\right)\left(C_{To}\frac{F_B}{F_T}\frac{P}{P_o}\right)^2 - \frac{1}{K_C}\left(C_{To}\frac{F_C}{F_T}\frac{P}{P_o}\right)\right]$$

$$F_T = F_A + F_B + F_C$$

PBR ← لو كان بدي معادلة الـ pressure drop

$$\frac{dp}{dW} = \frac{\beta_o}{A_c(1-\phi)\rho_c}\,\frac{p_o}{p}\,\frac{F_T}{F_{To}}$$

Example 11.1 Multiple Gas-Phase Reactions in a PBR

The following complex gas-phase elementary reactions take place isothermally in a PBR. The feed is equimolar in A and B with F_{A0}= 10 mol/min and the volumetric flow rate is 100 L/min. The catalyst weight is 1,000 kg, the pressure drop is $\alpha = 0.0019\ kg^{-1}$, and the total entering concentration is $C_{T0} = 0.2\ mol/L$.

(1) $\quad A + 2B \rightarrow C$ ↗ desired $\qquad -r'_{1A} = k_{1A}C_A C_B^2$

(2) $\quad 2A + 3C \rightarrow D$ ↳ undesired $\qquad -r'_{2C} = k_{2C}C_A^2 C_C^3$] →

حسب طبيعة التفاعلين عنا optimum location within that catalyst بيعطينا the highest S of C to D

$$k_{1A} = 100\left(\frac{dm^9}{mol^2 \cdot \text{kg-cat} \cdot \text{min}}\right) \text{ and } k_{2C} = 1{,}500\left(\frac{dm^{15}}{mol^4 \cdot \text{kg-cat} \cdot \text{min}}\right)$$

* Show how the values of F_A, F_B, F_C, F_D, y, and $S_{C/D}$ varies with catalyst weight, W

لأبدي أعرف شو أفضل W من الـ 1000kg يلي راح يعطينا highest Se

بدنا نشوف ما كيف كل هدول بتغيرو مع الـ W

بنطلع معادلة ال rate لكل تفاعل

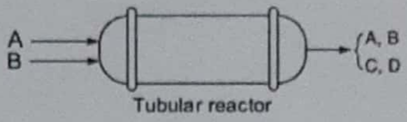
Solution

Key

(1) $A + 2B \rightarrow C \qquad -r'_{1A} = k_{1A} C_A C_B^2$

(2) $2A + 3C \rightarrow D \qquad -r'_{2C} = k_{2C} C_A^2 C_C^3$

key



Tubular reactor

1. Mole Balances

← وبنكتب معادلات ال design لكل مادة 4 معادلات

(1) $\dfrac{dF_A}{dW} = r'_A \qquad \left(F_{A0} = 10\,\dfrac{\text{mol}}{\text{min}}\right) \qquad W_f = 1{,}000 \text{ kg}$

(2) $\dfrac{dF_B}{dW} = r'_B \qquad \left(F_{B0} = 10\,\dfrac{\text{mol}}{\text{min}}\right)$

(3) $\dfrac{dF_C}{dW} = r'_C$

(4) $\dfrac{dF_D}{dW} = r'_D$

A من التفاعلين ، B من الأول ، C تفاعلين و D من الثاني

2. Rates

(1)	$A + 2B \rightarrow C$	$-r'_{1A} = k_{1A} C_A C_B^2$
(2)	$2A + 3C \rightarrow D$	$-r'_{2C} = k_{2C} C_A^2 C_C^3$

بنعملها لكل تفاعل عشان نعرف ال stoich

Net Rates

(5) $r'_A = r'_{1A} + r'_{2A}$

(6) $r'_B = r'_{1B}$

(7) $r'_C = r'_{1C} + r'_{2C}$

(8) $r'_D = r'_{2D}$

Rate Laws

← زي ما حكينا بنكتب rate لكل معادلة حسب ال Key لكل تفاعل

(9) $r'_{1A} = -k_{1A} C_A C_B^2$

(10) $r'_{2C} = -k_{2C} C_A^2 C_C^3$

Relative Rates

Reaction 1: $A + 2B \rightarrow C \qquad \left[\dfrac{r'_{1A}}{-1} = \dfrac{r'_{1B}}{-2} = \dfrac{r'_{1C}}{1}\right]$

(11) $r'_{1B} = 2\, r'_{1A}$

(12) $r'_{1C} = -r'_{1A}$

Reaction 2: $2A + 3C \rightarrow D \qquad \left[\dfrac{r'_{2A}}{-2} = \dfrac{r'_{2C}}{-3} = \dfrac{r'_{2D}}{1}\right]$

(13) $r'_{2A} = \dfrac{2}{3} r'_{2C}$

(14) $r'_{2D} = -\dfrac{1}{3} r'_{2C}$

هاد اللي عنا بنعوضه بال net rate

The net rates of reaction for species A, B, C, and D are

$$\boxed{\begin{aligned} r'_A &= r'_{1A} + r'_{2A} = -k_{1A}C_A C_B^2 - \frac{2}{3}k_{2C}C_A^2 C_C^3 \\ r'_B &= r'_{1B} = -2k_{1A}C_A C_B^2 \\ r'_C &= r'_{1C} + r'_{2C} = k_{1A}C_A C_B^2 - k_{2C}C_A^2 C_C^3 \\ r'_D &= r'_{2D} = \frac{1}{3}k_{2C}C_A^2 C_C^3 \end{aligned}}$$

(1)	$A + 2B \rightarrow C$	$-r'_{1A} = k_{1A}C_A C_B^2$
(2)	$2A + 3C \rightarrow D$	$-r'_{2C} = k_{2C}C_A^2 C_C^3$

→ لازم نحدد ال
relative rate
حتى ما نتخربط بباقي ال
coeff يلي هون

Selectivity

(Overall selectivity)

$$\tilde{S}_{C/D} = \frac{F_C}{F_D}$$

Note that: at $W = 0$, $F_D = 0$ causing $S_{C/D}$ to go to infinity. Therefore, this selectivity is set $S_{C/D} = 0$ at $W = 0$ and calculate its value at higher catalyst mass

← بدنا نغير من ال∞ 0 بالبداية
وبعد فترة بلشوا يزيدو

3. Stoichiometry Isothermal $T = T_0$

(16) $C_A = C_{T0}\left(\frac{F_A}{F_T}\right)p$

(17) $C_B = C_{T0}\left(\frac{F_B}{F_T}\right)p$

(18) $C_C = C_{T0}\left(\frac{F_C}{F_T}\right)p$

(19) $C_D = C_{T0}\left(\frac{F_D}{F_T}\right)p$

(20) $\frac{dp}{dW} = -\frac{\alpha}{2p}\left(\frac{F_T}{F_{T0}}\right)$ ← هاي معادلة لل P drop

(21) $F_T = F_A + F_B + F_C + F_D$

← هاي بنحتاجها عشان
الكملات من (16 ل 20)

4. Parameters

(22) $C_{T0} = 0.2 \text{ mol/dm}^3$

(23) $\alpha = 0.0019 \text{ kg}^{-1}$

(24) $\upsilon_0 = 100 \text{ dm}^3/\text{min}$

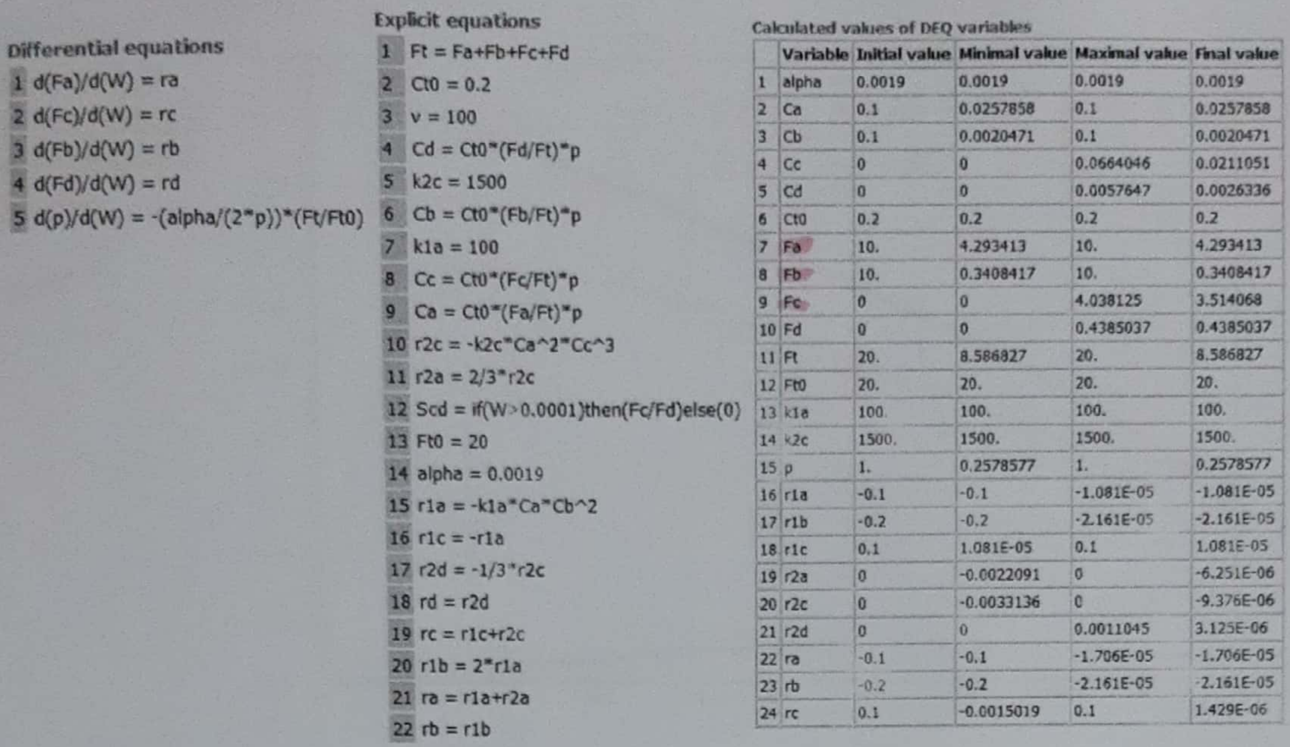
(25) $k_{1A} = 100\,(\text{dm}^3/\text{mol})^2/\text{min}/\text{kg-cat}$

(26) $k_{2C} = 1{,}500\,(\text{dm}^{15}/\text{mol}^4)/\text{min}/\text{kg-cat}$

(27) $F_{T0} = 20 \text{ mol/min}$

← معطيات
من السؤال

* الحل على ال polymath :-



Differential equations

1 d(Fa)/d(W) = ra
2 d(Fc)/d(W) = rc
3 d(Fb)/d(W) = rb
4 d(Fd)/d(W) = rd
5 d(p)/d(W) = -(alpha/(2*p))*(Ft/Ft0)

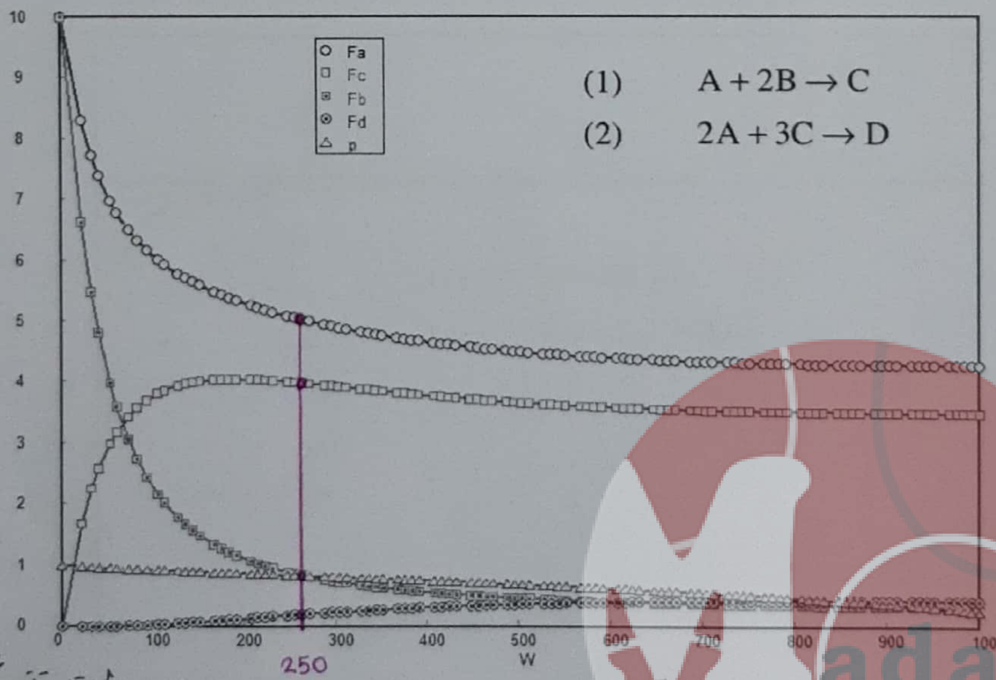
Explicit equations

1 Ft = Fa+Fb+Fc+Fd
2 Ct0 = 0.2
3 v = 100
4 Cd = Ct0*(Fd/Ft)*p
5 k2c = 1500
6 Cb = Ct0*(Fb/Ft)*p
7 k1a = 100
8 Cc = Ct0*(Fc/Ft)*p
9 Ca = Ct0*(Fa/Ft)*p
10 r2c = -k2c*Ca^2*Cc^3
11 r2a = 2/3*r2c
12 Scd = if(W>0.0001)then(Fc/Fd)else(0)
13 Ft0 = 20
14 alpha = 0.0019
15 r1a = -k1a*Ca*Cb^2
16 r1c = -r1a
17 r2d = -1/3*r2c
18 rd = r2d
19 rc = r1c+r2c
20 r1b = 2*r1a
21 ra = r1a+r2a
22 rb = r1b

Calculated values of DEQ variables

	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1	alpha	0.0019	0.0019	0.0019	0.0019
2	Ca	0.1	0.0257858	0.1	0.0257858
3	Cb	0.1	0.0020471	0.1	0.0020471
4	Cc	0	0	0.0664046	0.0211051
5	Cd	0	0	0.0057647	0.0026336
6	Ct0	0.2	0.2	0.2	0.2
7	Fa	10.	4.293413	10.	4.293413
8	Fb	10.	0.3408417	10.	0.3408417
9	Fc	0	0	4.038125	3.514068
10	Fd	0	0	0.4385037	0.4385037
11	Ft	20.	8.586827	20.	8.586827
12	Ft0	20.	20.	20.	20.
13	k1a	100.	100.	100.	100.
14	k2c	1500.	1500.	1500.	1500.
15	p	1.	0.2578577	1.	0.2578577
16	r1a	-0.1	-0.1	-1.081E-05	-1.081E-05
17	r1b	-0.2	-0.2	-2.161E-05	-2.161E-05
18	r1c	0.1	1.081E-05	0.1	1.081E-05
19	r2a	0	-0.0022091	0	-6.251E-06
20	r2c	0	-0.0033136	0	-9.376E-06
21	r2d	0	0	0.0011045	3.125E-06
22	ra	-0.1	-0.1	-1.706E-05	-1.706E-05
23	rb	-0.2	-0.2	-2.161E-05	-2.161E-05
24	rc	0.1	-0.0015019	0.1	1.429E-06

Variation of molar flowrates and pressure drop with weight of catalyst

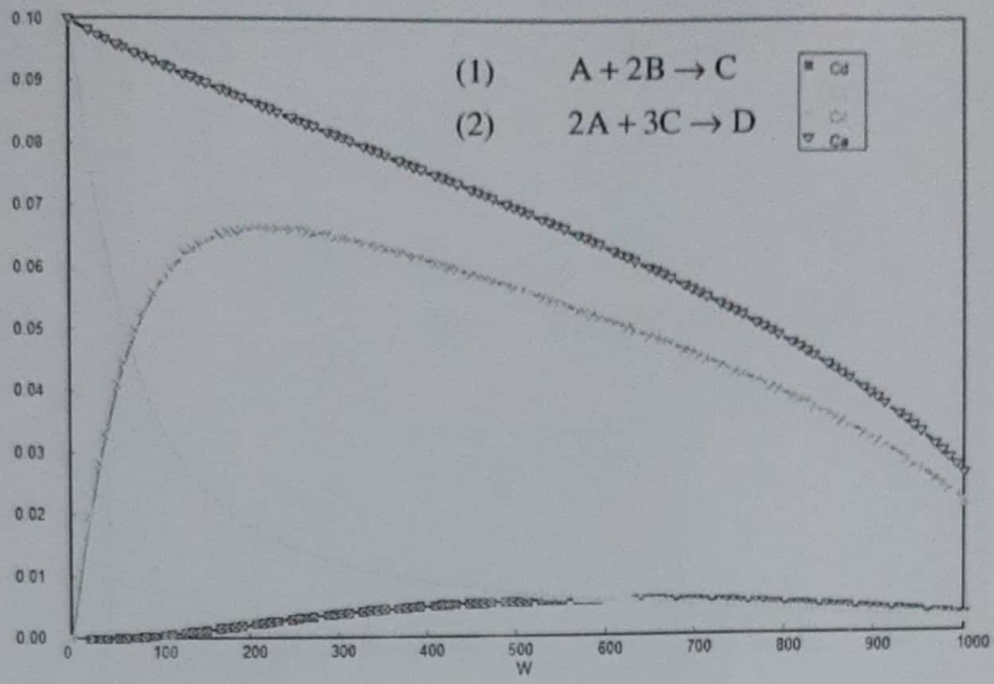


← بعد هاي بثبت تقريبًا يعني كله waste مش مستفيد منه.

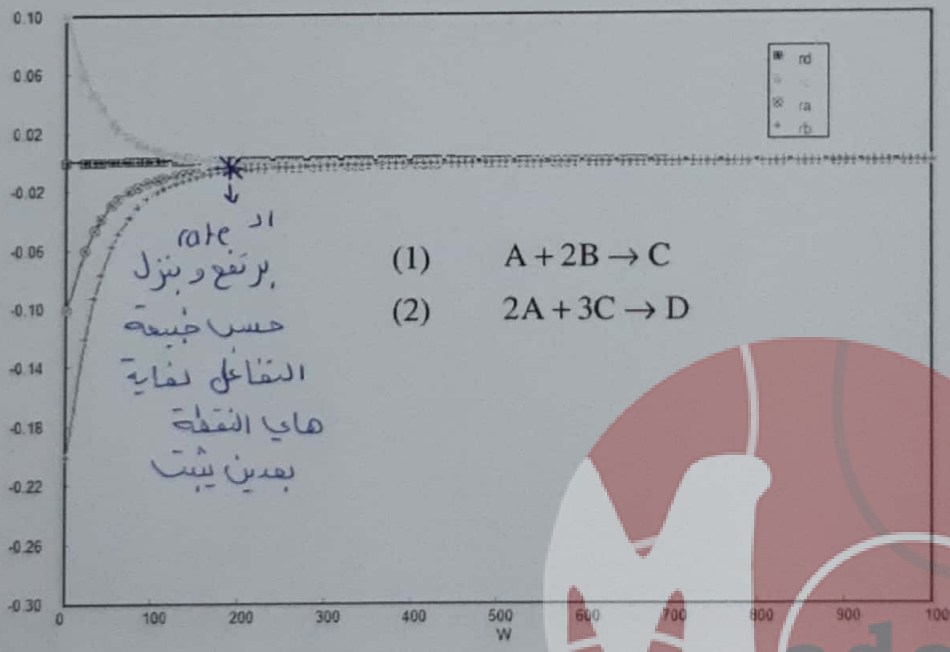
بتقل Fa
تزيد Fc

Variation of concentrations with weight of catalyst

C برجع تزيد وبتقل

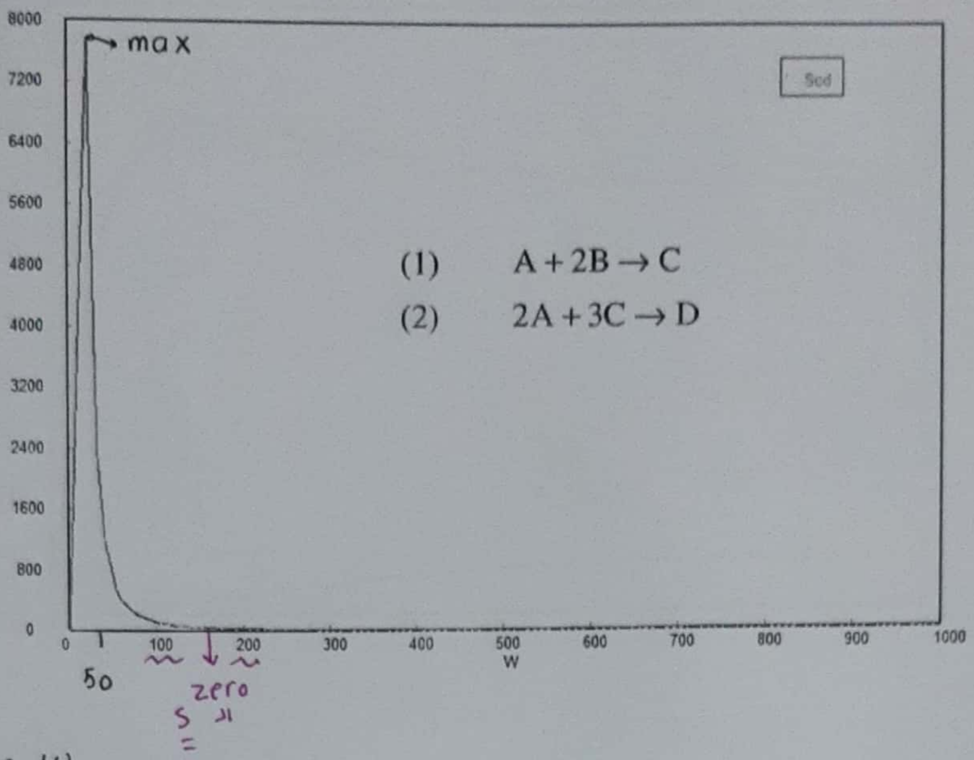


Variation of reaction rates with weight of catalyst



الـ rate
برتفع و بنزل
حسب طبيعة
التفاعل لنهاية
هاي النقطة
بعدين بيثبت

Variation of reaction selectivity with weight of catalyst



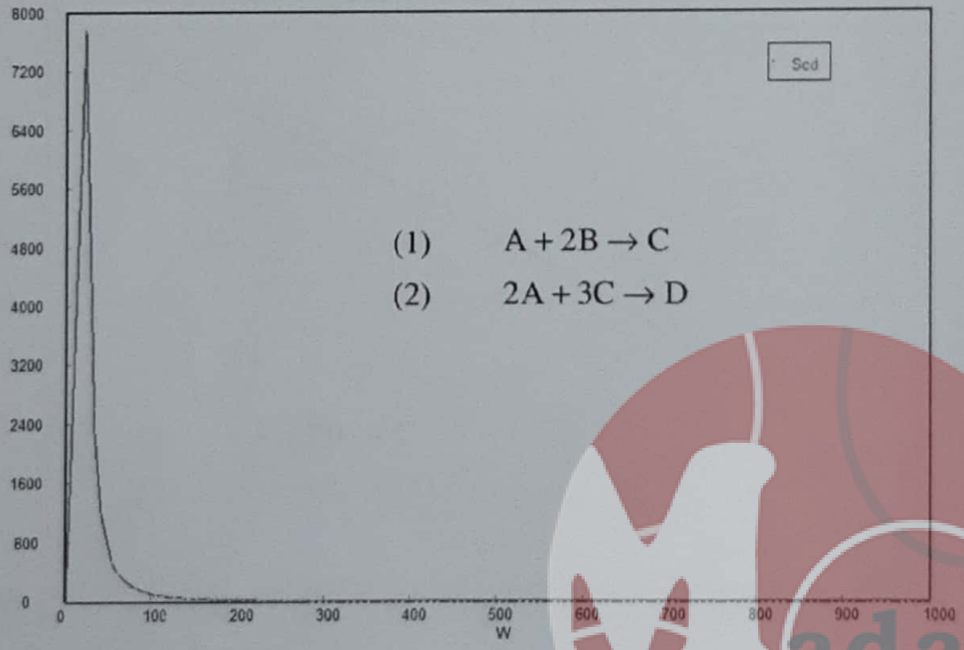
ال S بتطلع لـ max
value تقريبًا عند ال 50
بعدين بتنزل لل zero

كل ال product بعد ال
100 أو 150 تقريبًا بتحول
لـ D ← undesired

* يعني كثرة ال W داخل ال
reactor أفضل لل X بس
مش لل S

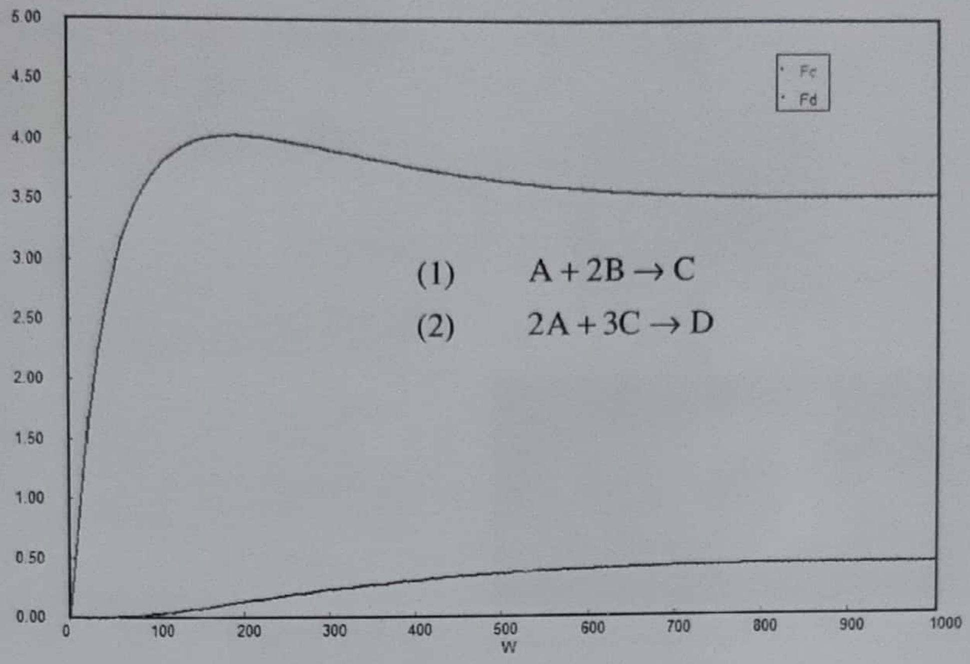
we have to optimize W
to get max S & X

Variation of reaction selectivity with weight of catalyst



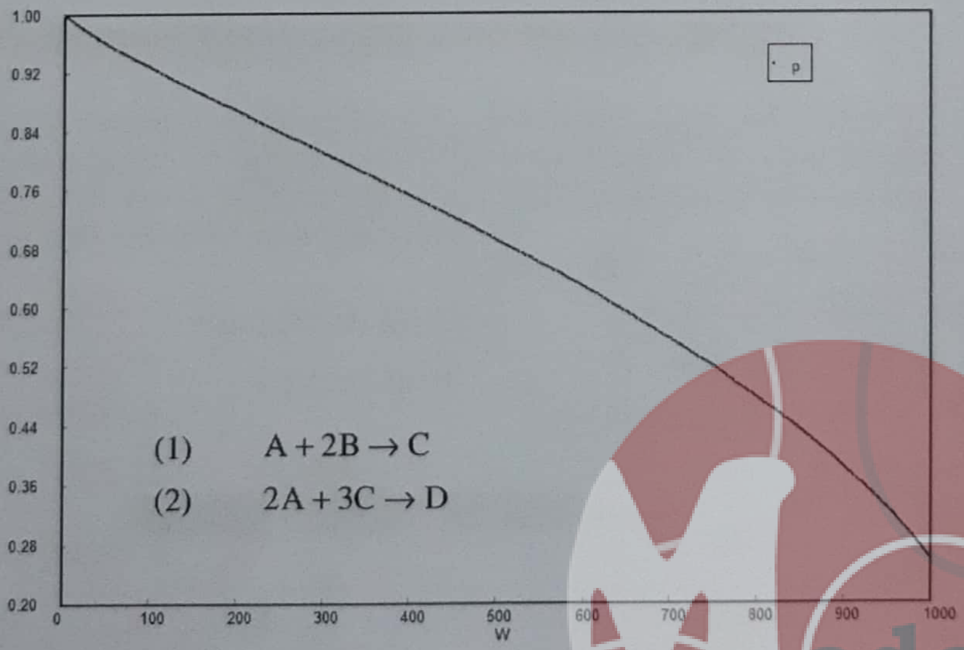
Variation of flowrate of desired *C* and non-desired *D* with weight of catalyst

↓ ال D بزيد



Variation pressure drop with weight of catalyst

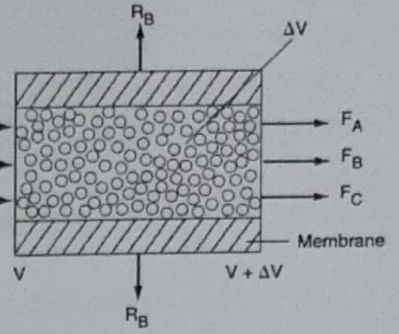
↓ ال pressure
drop يقل مع ال
length بسبب ال
packing جوّ

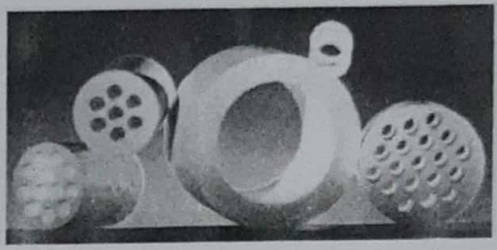


* شو الفرق بين ال membrane وال PFR :-

ال mem. هو tube بس أحيانًا طبيعة ال reactions معناه يكون وجود بعض ال products أو ال reactants داخل ال reactor تعمل تأثير عكسي على ال X أو ال Y .

Isothermal membrane reactor design algorithm (Molar flowrate approach)





Membrane reactors; schematic for mole balance and photo of ceramic reactors

The design of membrane reactor is different from the design of other reactors that is membrane reactor one or more species (mainly products) are withdrawn from the reactor by diffusion while moving from the inlet to exit of this reactor

* For example, A is decomposing into B and C over a catalyst inside the membrane reactor while we need to get the product B out of the reactor once it forms. This will maximize the conversion by shifting the reaction toward more product B as shown

$$A \rightleftharpoons \overset{3\ mol}{3B} + \underset{desired}{C}$$

↲ هنا كمية كبيرة من B ال buildup
ل B داخل التفاعل راح تعمل shift back
لل reactions بحيث انها تقلل ال X
بشكل عام وحتى أحل هاي المشكلة إذا قدرت
أسحب B وبالتالي بجي هنا shift لل product
يعني بس أطلع B من ال reactor قبل ما تطلع
من النهاية ، كلما طلعت B بدي أسحبها وأخلي التفاعل
شغال لما تطلع برة ال reactor

* إذا استعملت أعمل tube من السيراميك مثلاً
وأضيف صلصال ومواد بحيث تعتبر المسامات تنفذ B
وما تنفذ C و A ، هاي بحطها داخل ماسورة كبيرة
وأثبتها بحيث يصير فراغ بين الصلصال والماسورة
وأعملها فتحة من فوق أو تحت وأعمل suction
بحيث ال gas B نسحبه من الفتحة لي بين الصلصال
والماسورة كل ال sys بتكون الحرارة والضغط مثبتين
ودائمًا بتنفذ B وال C وال A بضلو جوا .

Design of Isothermal Membrane Reactor having catalyst

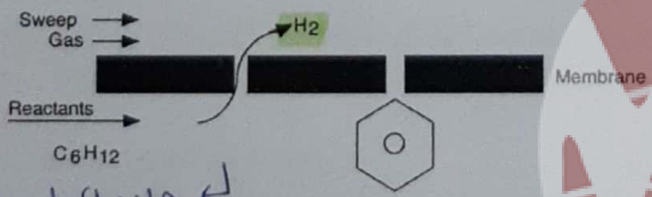
Suppose we need to decompose cyclohexane, C_6H_{12} into benzene, C_6H_6 and hydrogen, H_2 using a membrane reactor. Hydrogen is needed to be out of reactor once gets formed. Based on the size of the three components, hydrogen has the smallest molecule and can easily pass through the membrane once it gets formed.

$$C_6H_{12} \rightleftharpoons 3H_2 + \overset{desired}{C_6H_6}$$

$$A \rightleftharpoons 3B + C$$

← تفاعل بطلع H_2 بكميات كبيرة وأنا ماسي إياه بدي ال C_6H_6 ،

I need to remove H_2 as much as possible



↲ هاي الماسورة صممت حتى تنفذ ال H_2
وما تنفذ ال C_6H_6 وال C_6H_{12} لأنو حجمهم
أكبر من المسامات ، حتى تخليه ينفذ ال H_2
شغي أكثر من factor بقدر أتحكم فيهم :-
① porosity ، ② معناه أحط على ال surface لل
mem أحط functional groube (شحنات)

* بفرق ال mem عن ال PFR
بال design بشغلة وحدة لي هي
التغير في ال B لي طلع يعني B
طلع من ال reactor و B طلع من المسامات

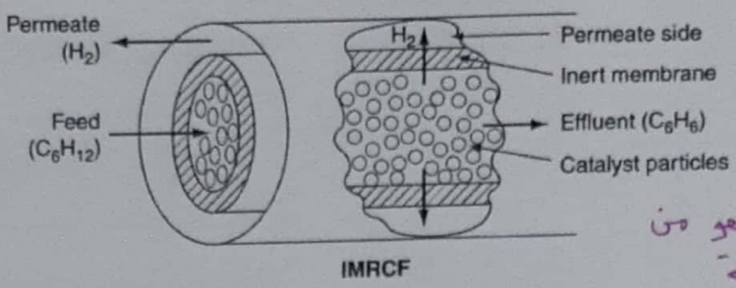
2 rate → rxn / diffusion (mass transfer)

$$\frac{dF_B}{dV} = r_{mass\ transfer} + r_{rxn}$$

↲ ال driving force related to flux, only we have convection term [illegible]

↓ زي ما حكينا نفوض من قبل

Here we have three components A, B and C and we need to write the design equation (mass balance) for each of these components.



ال membran هو backed بقدر ال H_2 من الكاميات فوق وتحت والنواتج بطلعو من الجهة الثانية

For component A and C the mass balance is written as before, because these enter the reactor for one side and leaves from the exist side.

← عندي 3 مواد بالتالي 3 معادلات design ل A و C نفس المعادلات يلي بنعرفهم أما B راح نشتغل عليها

$$\boxed{\frac{dF_A}{dV} = r_A}$$

$$\boxed{\frac{dF_C}{dV} = r_C}$$

However, for component B (H_2) we have side withdrawal and the mass balance becomes

mass balance

$$\begin{bmatrix}\text{In}\\ \text{by flow}\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}\text{Out}\\ \text{by flow}\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}\text{Out}\\ \text{by diffusion}\end{bmatrix} + [\text{Generation}] = [\text{Accumulation}]$$

← بطلع شوي من H_2 مع النواتج بس الكمية الأكبر بتطلع من المسامات by diffusion

I have to choose lateral volume (area مش) based على كل ال volume يلي عندي جوا ال reactor ↙

$$\overbrace{\begin{bmatrix}\text{In}\\ \text{by flow}\end{bmatrix}}^{} - \begin{bmatrix}\text{Out}\\ \text{by flow}\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}\text{Out}\\ \text{by diffusion}\end{bmatrix} + [\text{Generation}] = [\text{Accumulation}]$$

$$\overbrace{F_{B|_V}} - \overbrace{F_{B|_{V+\Delta V}}} - \overbrace{R_B \Delta V} + \overbrace{r_B \Delta V} = 0$$

ع ال molar flux

$$\boxed{\frac{dF_B}{dV} = r_B - R_B}$$

← هذا هو الفرق بين ال PFR وال membrane

Where

$$R_B = W_B a = k'_C a(C_B - C_{BS}) \qquad (\text{mol/m}^3\text{/s}),$$

$$W_B = k'_C(C_B - C_{BS}) \qquad (\text{mol/m}^2\cdot\text{s})$$

$$a = \frac{\text{Area}}{\text{Volume}} = \frac{\pi DL}{\frac{\pi D^2}{4}L} = \frac{4}{D} \qquad (\text{m}^2/\text{m}^3)$$

Where R_B is the molar flow of B out through the membrane per unit volume of the reactor, k'_c is the overall mass transfer coefficient in m/s and C_{BS} is the concentration of B in the sweep gas channel (mol/m3)

Assuming the concentration in the sweep gas is essentially zero as it flushed out ($C_{BS} \approx 0$), we obtain

$$\boxed{R_B = k_C C_B}$$

$R_B = k_C \; \Delta C$
↳ الفرق باد outside و inside conc
↳ C_BC (يلي بنعرفها)
C_{BS} ← غالباً صغر

↳ اذا ماخلنا B دايماً بيصير build up بنسحبها بالتالي $C_{BS} = 0$ وال $R_B = k_C C_B$

The rate of reaction of the equilibrium reaction aside is $A \rightleftarrows 3B + C$

$$\boxed{-r_A = k\left(C_A - \frac{C_B C_C}{K_C}\right)}$$

The relation between the rate of each species is shown $\boxed{\frac{-r_A}{1} = \frac{r_B}{3} = \frac{r_C}{1}}$

$$r_B = -3r_A \qquad r_C = -r_A$$

For the case of constant temperature and pressure, we have for ***isothermal operation***, and ***no pressure drop***. Thus

$$C_A = C_{T0}\frac{F_A}{F_T} \qquad C_B = C_{T0}\frac{F_B}{F_T} \qquad C_C = C_{T0}\frac{F_C}{F_T} \qquad F_T = F_A + F_B + F_C$$

Here we have **four** equations with **four** unknowns F_A, F_B, F_C and F_T. These equation can be solved by polymath.

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{dF_A}{dV} &= r_A \\ \frac{dF_B}{dV} &= -r_A - k_C C_{T0}\left(\frac{F_B}{F_T}\right) \\ \frac{dF_C}{dV} &= -r_A \\ -r_A &= kC_{T0}\left[\left(\frac{F_A}{F_T}\right) - \frac{C_{T0}}{K_C}\left(\frac{F_B}{F_T}\right)\left(\frac{F_C}{F_T}\right)\right] \\ F_T &= F_A + F_B + F_C \end{aligned}}$$

← عندي 4 مجاهيل الـ F_T
الها معادلة بالتالي بقدر أعتبرهم
3 مجاهيل

* لو $k_c = 0$ بس r_A موجود بمعادلة الـ(dF_B/dV)
بالتالي ما عنا تأثير لل mass transfer
و كنا PFR

* كلما زاد الـ k_c الـ flux بيصير أعلى وبصير
shift لـ B
out side.

Example 11.2 Reversible reaction in a membrane reactor

Consider the bellow rection takes place in membrane reactor:

$$A \rightleftarrows B + C \quad (rev)$$

The equilibrium constant for this reaction is quite small at 227 C (e.g., $K_C = 0.05$ mol/dm^3). The membrane is permeable to B (e.g., H_2) but not to A and C. Pure gaseous A enters the reactor at 8.2 atm and 227 C ($C_{T0} = 0.2$ mol/dm^3) at a molar flow rate of 10 mol/min. The rate of diffusion of B out of the reactor per unit volume of reactor, R_B, is proportional to the concentration of B (i.e., $R_B = K_C C_B$).

→ هاي المعلومة لي منها بنطلع ال C_{T0}

$C_{T0} = \frac{P_0}{RT_0}$

↳ هل قيمة k_c تؤثر على ال X وال ؟

a) Perform differential mole balances on A, B, and C to arrive at a set of coupled differential equations to solve.
b) Plot and analyze the molar flow rates of each species as a function of reactor volume.
c) Calculate the conversion of A at V = 500 dm^3.

Additional information: Even though this reaction is a gas–solid catalytic reaction, we will use the bulk catalyst density in order to write our balances in terms of reactor volume rather than catalyst weight (recall $-r_A = -r'_A \rho_b$). For the bulk catalyst density of $\rho_b = 1.5$ g/cm^3 and a 2-cm inside-diameter tube containing the catalyst pellets, the specific reaction rate, k, and the transport coefficient, k_C, are $k = 0.7$ min^{-1} and $k_C = 0.2$ min^{-1}, respectively.

Solution

حسبناها ←
$$C_{T0} = \frac{P_0}{RT_0} = \frac{830.6 \text{ kPa}}{[8.314 \text{ k Pa} \cdot \text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{K})]\ (500 \text{ K})} = 0.2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

$k = 0.7$ min^{-1}, $K_C = 0.05$ mol/dm^3, $k_C = 0.2$ min^{-1}

$F_{A0} = 10$ mol/min

$F_{B0} = F_{C0} = 0$

↳ معطيات

$$A \rightleftarrows B + C$$

← عوضنا وحليناه على ال polymath

$$\frac{dF_A}{dV} = r_A \qquad -r_A = k\left(C_A - \frac{C_B C_C}{K_C}\right)$$

$$\frac{dF_B}{dV} = r_B - R_B \qquad \frac{r_A}{-1} = \frac{r_B}{1} = \frac{r_C}{1}$$

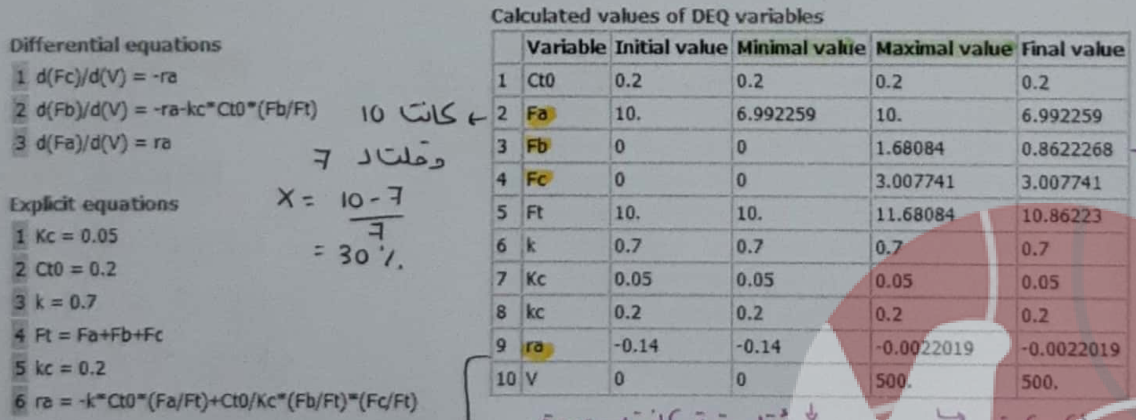
$$\frac{dF_C}{dV} = r_C \qquad R_B = k_C C_B$$

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{dF_A}{dV} &= r_A \\ \frac{dF_B}{dV} &= -r_A - k_C C_{T0}\left(\frac{F_B}{F_T}\right) \\ \frac{dF_C}{dV} &= -r_A \\ -r_A &= kC_{T0}\left[\left(\frac{F_A}{F_T}\right) - \frac{C_{T0}}{K_C}\left(\frac{F_B}{F_T}\right)\left(\frac{F_C}{F_T}\right)\right] \\ F_T &= F_A + F_B + F_C \end{aligned}}$$

entering conditions.

$$V = 0: \quad F_A = F_{A0}, \quad F_B = 0, \quad F_C = 0$$

* The equations above were solved using polymath to obtain F_A, F_B, F_C and F_T as shown bellow:



Differential equations

```
1 d(Fc)/d(V) = -ra
2 d(Fb)/d(V) = -ra-kc*Ct0*(Fb/Ft)
3 d(Fa)/d(V) = ra
```

Explicit equations

```
1 Kc = 0.05
2 Ct0 = 0.2
3 k = 0.7
4 Ft = Fa+Fb+Fc
5 kc = 0.2
6 ra = -k*Ct0*(Fa/Ft)+Ct0/Kc*(Fb/Ft)*(Fc/Ft)
```

Calculated values of DEQ variables

	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1	Ct0	0.2	0.2	0.2	0.2
2	Fa	10.	6.992259	10.	6.992259
3	Fb	0	0	1.68084	0.8622268
4	Fc	0	0	3.007741	3.007741
5	Ft	10.	10.	11.68084	10.86223
6	k	0.7	0.7	0.7	0.7
7	Kc	0.05	0.05	0.05	0.05
8	kc	0.2	0.2	0.2	0.2
9	ra	-0.14	-0.14	-0.0022019	-0.0022019
10	V	0	0	500.	500.

← كانت 10
وصلت ل 7

$$X = \frac{10-7}{7} = 30\%$$

Fb دخلت 0 وال max الها 1.6 ويلي طلع 0.8 بالتالي نفهم انو جزء من B طلع من ال membrane وهيك بنكون ميزنا بينها وبين C لانه ال max هو نفس يلي طلع معنا هاي ال product يلي بجيبي باياه .

↓ أقل متعة كانت موجودة منها المادة خلال التفاعل

→ أكبر كمية كانت موجودة منها المادة خلال التفاعل

at any location (what the max product can be achived)

← ال ra كانت -0.14 بعدين صارت 0 يعني أنا وصلت للاتزان .

← لنفرض V=1000 وأنا وصلت للاتزان عند ال 500 بعد ال 500 هاد كله بكون حجم على الفاضي ما بستفيد منه لهيك مش منطق اصمم reactor على V=600 مثلاً وعند ال 500 بصير اتزان

F_A قلت والـ
F_B ترتفع لحد معين
وتقل .

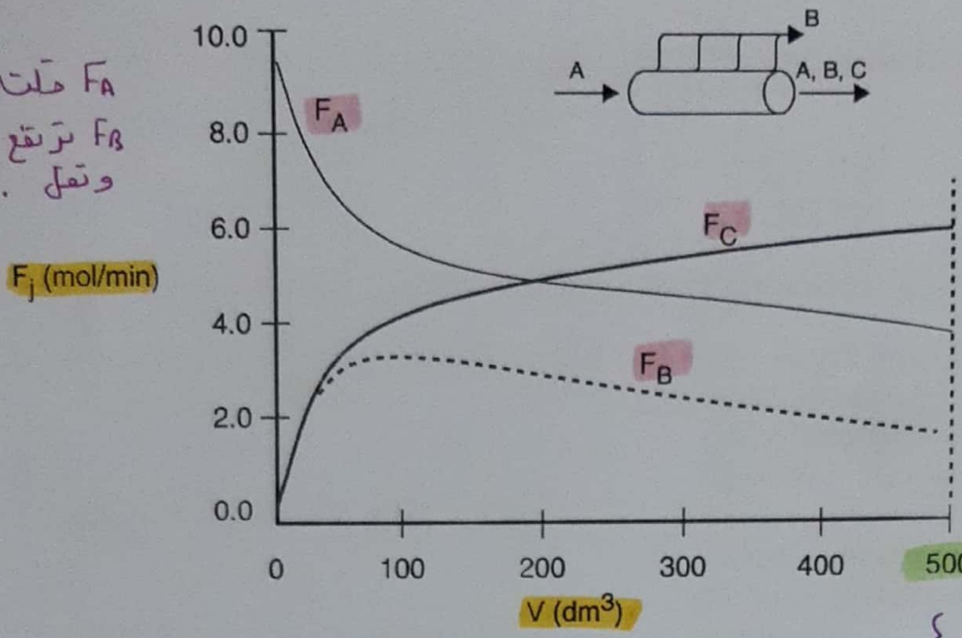


Figure E6-2.1 Polymath solution.

عند هاي
القيمة بكون عندي
max S للـ C
(C/B ratio)

مش كافية متى أطلع الـ
max ratio of C to B
يعني ساعدني B .

* اذا محكوم بـ size معين مثلاً
500 L كلما زاد هاد الـ size كلما دفعت
مصاري أكثر شو أعمل :-

بدي أطلع more C و less B ، بقلل الـ
diameter وبزيد الـ length والـ V ثابت بهاي
الحالة بكون أعطيت فرصة للتفاعل يكون C والـ B بيقلها
بس هاد على حساب الـ ΔP (راح يزيد) بالتالي تأثير عكسي على الـ S

(c) From Figure E6-2.1, we see that the exit molar flow rate of A at 500 dm^3 is 4 mol/min, for which the corresponding conversion is

$$x = \frac{F_{Ao} - F_A}{F_{Ao}} = \frac{10 - 7}{10} = 0.3$$

* عشان أعرف الـ
optimum D & L
يلي بحتاجهم لأفضل max S
بدنا نجرب أكثر من D و L ونطلع
قيم لـ S وأرجع أغير وهكذا
وأرسم الـ S مع الـ D والـ L
ومن الرسمة أحدد الـ optimum
وهاد هو الـ design


optimum

* ال CSTR لما يكون عنا reactor واحد v = FA0 X / -rA ، فبس لما يكون عنا multi rxn اي A بدي أختار ، in reality بدي مجموع ال rate of rxn وأدخلهم بال design بدي أوجد ال v بال reactor ، in molar flow I have to assume volume then calculate the molar flow rate for each species (rating step rather than design step)

Design of Isothermal, Liquid-phase CSTR for multiple reactions

Consider the following multiple reactions:

$$\begin{bmatrix} A + B \rightarrow C \\ E \rightarrow A + D \end{bmatrix}$$

← على كل مادة سواء متفاعلات أو نواتج بدي أعمل comp. balance

عندي 5 مواد يا ناتي بدي 5 معادلات غير خطية بحلهم مع بعض دفعة أطلع ال exist لكل مادة ، اذا عرفتهم بقارنهم مع ال initial و بطلع ال X وبقارن D مع U وبطلع S وهاد هو ال design لل CSTR

The mole balance for each individual species, *i*, in the reactor is written in the form:

$$F_{10} - F_1 = -r_1 V = V \sum_{i=1}^{q} -r_{i1} = V \cdot f_1(C_1 \ldots, C_N)$$

← اذا المادة موجودة بالتفاعلين لازم أجمع كل التفاعل وأضرب بال V لي فرضته وبطلع معادلة غير خطية بتكون

$$\vdots$$

$$F_{j0} - F_j = -r_j V = V \cdot f_j(C_1 \ldots, C_N)$$

$$\vdots$$

highly non linear

$$F_{N0} - F_N = -r_N V = V \cdot f_N(C_1 \ldots, C_N)$$

لما ندخل تأثير الحرارة

كل مادة بتمثلها معادلة

Here we get N nonlinear equations based on N number of species (reactants and products) that exist in the reactor. These equations should be solved simultaneously to obtain the molar flowrate of each species.

* ال target بنعتبر هو ال initial لي هو ال feed لي أنا شغال عليه بقيس ال flow الطالع لي حسبتها مع ال flow ال initial وبقسم على ال initial وبوجد ال X .

* ال design قبل كنا نطلع v (based on X) لما يكون multi

↳ I have to include multi rate of rxn

I should assume value of v then calculate اذا molar flow rate out of the reactor for all unreacted reactants & products.

$X = \frac{ini - exit}{ini}$

$S \rightarrow \frac{flow\ of\ D}{flow\ of\ U}$

وبحسب ال X وبشوف هل هو ال X ال desired لي بدي اياه أو لا ، اذا لا بدي أغير ال V كمان مرة optimization tech keep looping حتى يعطينا the target volume based on required X

Example 11.3 Multiple liquid-Phase Reactions in a CSTR

The following complex liquid-phase elementary reactions take place isothermally in a 2,500 L CSTR. The feed is equimolar in A and B with F_{A0}= 200 mol/min and the volumetric flow rate is 100 L/min. The total entering concentration is $C_{T0} = 0.2\ mol/L$.

* مهم جداً جداً أحدد ال key comp لكل reaction وبكونوا مختلفات عن بعض لحاجتها لأنو I have to relate the rate comp لكل rxn with respect to other based on the stoich coeff

key

(1) $A + 2B \rightarrow C$ $\quad -r'_{1A} = k_{1A} C_A C_B^2 \rightarrow$ هاد مش total هاد بس للتفاعل الأول .

(2) $2A + 3C \rightarrow D$ $\quad -r'_{2C} = k_{2C} C_A^2 C_C^3$

↳ key

$$k_{1A} = 10\left(\frac{dm^3}{mol}\right)^2 \Big/ min \text{ and } k_{2C} = 15\left(\frac{dm^3}{mol}\right)^4 \Big/ min$$

↳ فهنا بدي أعمل relation لكل مادة مع الثانيات based on rate of rxn.

Find the concentrations of A, B, C, and D exiting the reactor, along with the exiting overall selectivity, $S_{C/D}$.

Solution

Liquid-Phase CSTR: $v = v_0$

لو $f(C_A)$ كانت 0
راح ترجع معادلة ال CSTR

Mole Balances

← ظهر عندي 4 معادلات ل 4 مواد (عملنا comp Balance على كل مادة).

$$(1)\quad f(C_A) = \overset{F_{A0}}{v_0C_{A0}} - \underbrace{v_0C_A}_{F_A} + r_AV$$

$$(2)\quad f(C_B) = v_0C_{B0} - v_0C_B + r_BV$$

$$(3)\quad f(C_C) = -v_0C_C + r_CV$$

$$(4)\quad f(C_D) = -v_0C_D + r_DV$$

يلي نعرفها قبل ف بس هون بنسويها ب $f(C_A)$ عنا مجموعة بأول iteration وحدة بنقدر نعتبرها صفر وترجع للمعادلة الأصلية ونفس الحكي لكل المواد

F_{D0} & F_{C0} صفر لهيك ماعطيناهم بآخر معادلتين
أما لو كان عنا recycle بنعطيهم لأنهم نواتج بالحالة يلي عنا هيك ماعطيناهم.

$$\boxed{\begin{array}{c} A + 2B \rightarrow C \\ 2A + 3C \rightarrow D \end{array}}$$

Key components → معدلات ال rate للتفاعلين

$$r'_{1A} = -k_{1A}C_AC_B^2$$

$$r'_{2C} = -k_{2C}C_A^2C_C^3$$

وهون باقي المواد

$$\frac{r'_{1A}}{-1} = \frac{r'_{1B}}{-2} = \frac{r'_{1C}}{1} \qquad \frac{r'_{2A}}{-2} = \frac{r'_{2C}}{-3} = \frac{r'_{2D}}{1}$$

A ← بتستهلك في التفاعلين.
B ← تستهلك بالأول.
C ← تنتج في الأول وتستهلك في الثاني.
D ← تنتج في الثاني.

A بالتفاعل الثاني بس المشكلة C يلي هي ال key يعني $\frac{a}{c}$ → $\frac{r_{2A}}{-2} = \frac{r_{2C}}{-3}$ → $r_{2A} = \frac{2}{3}r_{2C}$

ال A بالتفاعل الأول هي أصلاً ال key لهيك أخذنا المعادلة الأصلية.

← بنوجد r لكل تفاعل مع الانتباه كل تفاعل من وين اجا.

$$\boxed{\begin{aligned} r'_A &= r'_{1A} + r'_{2A} = -k_{1A}C_AC_B^2 - \frac{2}{3}k_{2C}C_A^2C_C^3 \\ r'_B &= r'_{1B} = -2k_{1A}C_AC_B^2 \\ r'_C &= r'_{1C} + r'_{2C} = k_{1A}C_AC_B^2 - k_{2C}C_A^2C_C^3 \\ r'_D &= r'_{2D} = \frac{1}{3}k_{2C}C_A^2C_C^3 \end{aligned}}$$

r'_B → بس بالتفاعل الأول
r'_C → من التفاعلين
r'_D → الثاني

$$\boxed{\begin{array}{c} A + 2B \rightarrow C \\ 2A + 3C \rightarrow D \end{array}}$$

$v_0 = 100\ \text{dm}^3/\text{min}$

$k_{1A} = 10\ (\text{dm}^3/\text{mol})^2/\text{min}$

$k_{2C} = 15\ (\text{dm}^3/\text{mol})^4/\text{min}$

$V = 2{,}500\ \text{dm}^3$

$C_{A0} = 2.0\ \text{mol/dm}^3$

$C_{B0} = 2.0\ \text{mol/dm}^3$

* كل تفاعل شو ماكان عددهم له key comp مختلف عن الثاني.

* عادي أختار أي مادة بدي إياها تكون ال key بس بدي انتبه لعلاقة كل مادة مع الثانية ال stoich. ratio راح تتغير.

عوضنا بمعادلات ال F
وطلع لنا معادلات غير خطية بنحلهم
↗ polymath.

$$f(C_A) = v_0 C_{A0} - v_0 C_A - \left(k_{1A} C_A C_B^2 - \frac{2}{3} k_{2C} C_A^2 C_C^3\right) V$$

$$f(C_B) = v_0 C_{B0} - v_0 C_B - (2k_{1A} C_A C_B^2) V$$

$$f(C_C) = -v_0 C_C + (k_{1A} C_A C_B^2 - k_{2C} C_A^2 C_C^3) V$$

$$f(C_D) = -v_0 C_D + \left(\frac{1}{3} k_{2C} C_A^2 C_C^3\right) V$$

$$\boxed{\begin{array}{c} A + 2B \rightarrow C \\ 2A + 3C \rightarrow D \end{array}}$$

Nonlinear equations

1 f(Ca) = v*Cao-v*Ca+ra*V = 0
2 f(Cb) = v*Cbo-v*Cb+rb*V = 0
3 f(Cc) = -v*Cc+rc*V = 0
4 f(Cd) = -v*Cd+rd*V = 0

Calculated values of NLE variables

	Variable	Value	f(x)	Initial Guess
1	Ca	0.5326529	-3.979E-13	2.
2	Cb	0.0848008	8.527E-14	1.
3	Cc	0.1929784	-7.354E-13	1.
4	Cd	0.2548737	2.345E-13	0.1

Results

The exit concentrations are $C_A = 0.53$ M, $C_B = 0.085$ M, $C_C = 0.19$ M, and $C_D = 0.25$ M with $\tilde{S}_{C/D} = 0.75$. The corresponding conversion of A is

$$\boxed{X = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = \frac{2 - 0.533}{2} = 0.73}$$

	Variable	Value
1	Cao	2.
2	Cbo	2.
3	k1a	10.
4	k2c	15.
5	r1a	-0.038304
6	r1b	-0.076608
7	r1c	0.038304
8	r2a	-0.0203899

9	r2c	-0.0305848
10	r2d	0.0101949
11	ra	-0.0586939
12	rb	-0.076608
13	rc	0.0077191
14	rd	0.0101949
15	Scd	0.7541941
16	v	100.
17	V	2500.

Selectivity ← 15 Scd

semi ← ① product out
↳ ② feed in مع بالبداية I have fixed V بس لما أضيف A أكثر ال V
بتغير مع الزمن بالتالي كل ال variables راح تكون valid مع هذا التغير
how to relate variation in volume to that of optimum desired conversion.

Complex Reactions in a Semibatch Reactor

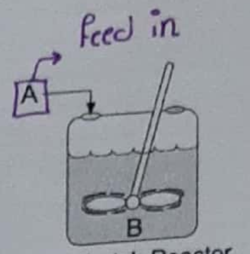
ال ↲
volumetric flow rate
يتغير مع الزمن

semibatch reactor where A is fed to B with $F_{A0} = 3$ mol/min. The volumetric flow rate is 10 dm³/min and the initial reactor volume is 1,000 dm³. The rate constants are

$$k_{1A} = 10\left(\frac{dm^3}{mol}\right)^2 \Big/ min \text{ and } k_{2C} = 15\left(\frac{dm^3}{mol}\right)^4 \Big/ min$$

The maximum volume is 2,000 dm³. The inlet concentration of A is $C_{A0} = 0.3$ mol/dm³ and the initial concentration of B is $C_{Bi} = 0.2$ mol/dm³.

(a) Plot and analyze N_A, N_B, N_C, N_D, and $S_{C/D}$ as a function of time.



Semibatch Reactor

A + B → C + D

Mole Balances

راح نفعل ←
material balance
(unsteady state)

(1) $\frac{dN_A}{dt} = \underset{\text{gen}}{r_A V} + \overset{\text{in}}{F_{A0}}$ $(N_{Ai} = 0)$

(2) $\frac{dN_B}{dt} = r_B V$ $(N_{Bi} = C_{Bi}V_0 = 200 \text{ moles})$

(3) $\frac{dN_C}{dt} = r_C V$ $(N_{Ci} = 0)$

(4) $\underset{\text{acc}}{\frac{dN_D}{dt}} = r_D V$ $(N_{Di} = 0)$

in ⇝ لأنه semi
حطيناه لأنه يعتقد
انه عندي ال A هو
feed داخل
↳
أما ال B موجودة
أساسًا داخل ال reactor
بالتالي ما عندي FBo ونفس
الاشي ل C و D نفس ال Batch

*هنا 4 متغيرات فبدي 4 معادلات عشان أحلم

*بدي أوجد العلاقة لل rA ، إذا كانت multi بدنا r لكل مادة
مشكلة انه B قاعد يتغير مع الزمن وال v̇o لل A تخربط العملية لأن تأثير ال vo
راح يغير ال V لل reactor مع الزمن لهيك بدي أوجد علاقة بين ال V وال Vo
based on constant vo

$C_A = N_A/V$

$C_B = N_B/V$

$C_C = N_C/V$

$C_D = N_D/V$

$[\, V = \underset{\text{const}}{V_0} + v_0 t \,]$ → linear equation
↓
لو vo متغيرة بتكون
معادلة غير خطية

↓

$v_0 = \frac{V - V_0}{t}$
↓
معدل تغير ال
volume
with respect to time

هلي المعادلة بدنا نحطها بكل المعادلات
فبتعطينا معدل تغير عدد المولات

$v_0 = 10$ dm³ / min

$V_0 = 1{,}000$ dm³

$F_{A0} = 3$ mol / min

$$\boxed{\begin{array}{c} A + 2B \rightarrow C \\ 2A + 3C \rightarrow D \end{array}}$$

Key components

$r'_{1A} = -k_{1A}C_A C_B^2$

$r'_{2C} = -k_{2C}C_A^2 C_C^3$

$\frac{r'_{1A}}{-1} = \frac{r'_{1B}}{-2} = \frac{r'_{1C}}{1}$ $\frac{r'_{2A}}{-2} = \frac{r'_{2C}}{-3} = \frac{r'_{2D}}{1}$

بطلع عنا sys
of ordinary diff equations
بنحلها على ال polymath.

Differential equations

1 d(Nb)/d(t) = rb*V
2 d(Na)/d(t) = ra*V +Fao
3 d(Nd)/d(t) = rd*V
4 d(Nc)/d(t) = rc*V

Explicit equations

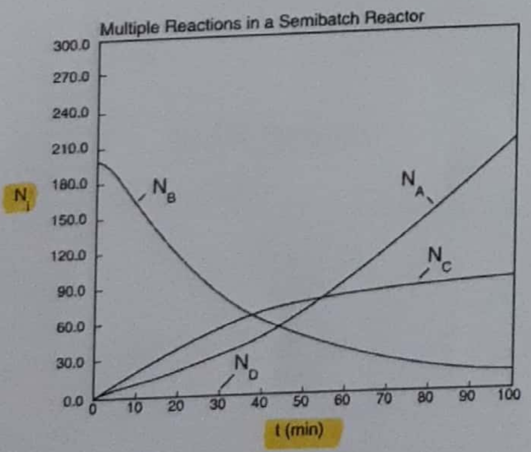
1 k1a = 10
2 k2c = 15
3 Vo = 1000
4 vo = 10
5 V = Vo+vo*t
6 Ca = Na/V
7 Cb = Nb/V
8 r1a = -k1a*Ca*Cb^2
9 Cc = Nc/V
10 r1b = 2*r1a
11 rb = r1b
12 r2c = -k2c*Ca^2*Cc^3
13 Fao = 3
14 r2a = 2/3*r2c
15 r2d = -1/3*r2c
16 r1c = -r1a
17 rd = r2d
18 ra = r1a+r2a
19 Cd = Nd/V
20 rc = r1c+r2c
21 Scd = if(t>0.0001)then(Nc/Nd)else(0)

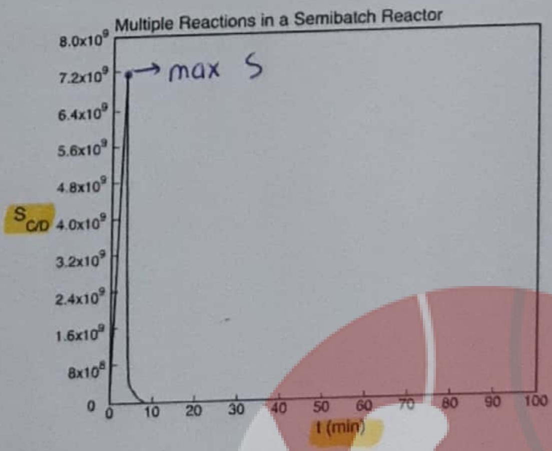
	Variable	Initial value	Final value
1	Ca	0	0.1034461
2	Cb	0.2	0.0075985
3	Cc	0	0.0456711
4	Cd	0	0.0001766
5	Fao	3.	3.
6	k1a	10.	10.
7	k2c	15.	15.
8	Na	0	206.8923
9	Nb	200.	15.197
10	Nc	0	91.34215
11	Nd	0	0.3531159
18	ra	0	-6.992E-05
19	rb	0	-0.0001195
20	rc	0	4.444E-05
21	rd	0	5.097E-06
22	Scd	0	258.6747
23	t	0	100.
24	V	1000.	2000.
25	vo	10.	10.
26	Vo	1000.	1000.

* لو ال A وال B داخلات للتفاعل بنحط F_{A0} و F_{B0}

* بنقدر نطلع مقدار الزمن لي بحتاجه لأوصل لل at un ss
steady state

↳ يعني ال X بيثبت وال S تثبت
↳ لل CSTR تتغير مع ال V
↳ لل semi & Batch تتغير مع الزمن .





N_A ← بزيد مع الزمن لأنه احنا بنضيف A للتفاعل .
N_B ← أساسًا كانت موجودة وبلشت تقل لأنها تفاعلت مع A .
N_C ← بلش يزيد .
N_D ← بتزيد بس بشكل قليل مقارنة ب C
* هاد بالنسبة للزمن كلهم بتغيرو .

ال S وصلت لل max
عند 5 min وبعد 10min نزلت
للصفر ، يعني بدي أشغل ال reactor
لغاية 5min وأطفي وأرجع أشغل ال
5min لل cycle

* بشكل عام كل ال design يلي عملناه لهسا هو iso ال non بتكون معادلة وحدة بتوصف ال variation of T with conver. حتى ال rate of reaction const ال K راح نحطها function بالحرارة ويصير عنا مجموعة معادلات وهاد الهدف من ال Topic.

Steady State Non-isothermal reactor Design

* $-r_A = K C_A^{\alpha} C_B^{\beta}$

$K = A e^{-E/RT}$ ← K

قبل كنا نعتبر ال T ثابتة

← هسا ال T بتلعب دور كبير في عملية ال X وال sizing

It will shift the required size of reactor on a value when it was isothermal to another optimum value at given non isothermal

وهاي ال value نعتقد إذا shifting لليمين ال size بزيد وإذا لليسار بقل حسب طبيعة التفاعل إذا exo أو endo

In this topic we will study the following:

- ➢ The energy balance
- ➢ Adiabatic operations
- ➢ Non-isothermal flow reactors with heat exchange
- ➢ Equilibrium conversion and adiabatic temperature
- ➢ Optimum feed temperature

* إذا exo زيادة ال T راح تقلل ال X ، بالتالي هل زيادة ال V لهاد التفاعل راح يعمل شغلنا ولوقت أطول تظل التفاعلات جوا حتى يرجع ال X ؟!

↳ not necessarly لا

extra size → extra contact → extra heat.

بالتالي ال X أقل أكثر وأكثر ، هاد إذا كان تفاعل واحد.

* إذا كنا multiple اشي exo واشي endo واشي بينهم بنقدرش نحكي هيك إذا راح يزيد ال size أو لا لازم نحل المعادلة ونجد ال required size.

Isothermal and non-isothermal reactions

Because most reactions we not carried out isothermally, we now focus on heat effect in chemical reactors.

The basic design equations, rate laws, and stoichiometric relationships discussed early for isothermal reactor design are still valid for the design of non-isothermal reactors.

The major difference lies in the method of evaluating the design equation when temperature varies along the length of a PFR or when heat is added/removed from a *CSTR*.

To identify the additional information necessary to design non-isothermal Reactors, let us check the example bellow:

Example 12.1:

Calculate the reactor volume necessary for 70% conversion: $A \longrightarrow B$

The reaction is exothermic and the reactor is operated adiabatically. As a result temperature will increase with conversion down the length of the reactor. ⟶

Q = 0
no heat transfer
to the Boundary
of that reactor
مافي بين ال heat
وال reactor
المحيط volume
so we have
build up of
heat within
reactor

Solution

1. Mole Balance (design equation):

$$\frac{dX}{dV} = \frac{-r_A}{F_{A0}}$$

2. Rate Law:

$$-r_A = kC_A$$

Recalling the Arrhenius equation,

we know that k is a function of temperature, T.

$$\underset{\text{funct of T k E}}{} \leftarrow \boxed{k} = k_1 \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

عوضناها بمعادلة ال rate
ومسكناها وعوضناها بال
design equation

3. Stoichiometry (liquid phase): $v = v_0$

$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

تعويض

4. Combining:

$$\text{rate function of } T \,\&\, X \rightarrow \text{from } C \;\; \text{ال} \leftarrow -r_A = k_1 \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right] C_{A0}(1 - X)$$

Combining the above Equations and canceling the entering concentration, C_{A0}, yields

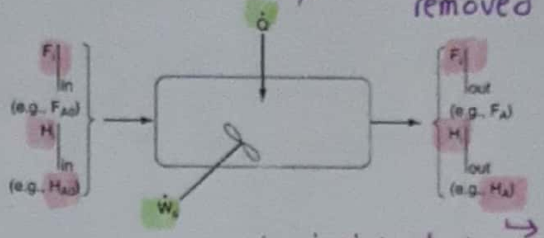
$$\frac{dX}{dV} = \frac{k(1 - X)}{v_0} \quad \Longrightarrow \quad \frac{dX}{dV} = k_1 \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right] \frac{1 - X}{v_0}$$

إذا ثبتنا الحرارة بنقدر نرسم
منحنى بين ال X وال V وبغير الحرارة
وبرسم منحنى ثاني وهكذا وبشوف
أحسن حرارة عند X عنا أو أحسن X
عند حرارة عنا
trial & error
وهاد مو عملي كثير
مبدنا نجيب معادلة
ثانية زي مثلاً (dT/dV)
عشان يصير
معادلتين
بمجهولين ونحلهم
مع بعض.

This ordinary differential equation estimates the variation of conversion as a function of volume of reactor, however, we do have another dependent variable (Temperature) that varies with volume of reactor. Therefore, how to get an expression of variation of reactor temperature as a function of volume?

The Energy Balance

Consider the schematic diagram for a representative reactor where the feed to this reactor is $Fi_{(IN)}$ enters with energy $Hi_{(IN)}$ and the products leave with $Fi_{(OUT)}$ and energy $Hi_{(OUT)}$. Heat is added to the reactor or removed (based on if the reaction is endothermic or exothermic, respectively), and a work is added to the reactor (as in the case of flow work or mechanical work).



heat added & work removed → (+)

وهنا Q أو W، إما added أو removed

هيقة ال H يلي داخل غير عن يلي طالع بسبب زيادة أو تقليل درجة الحرارة

The energy balance for the case of only one species entering and leaving becomes

$$\begin{bmatrix}\text{Rate of}\\ \text{accumulation}\\ \text{of energy}\\ \textit{within}\text{ the}\\ \text{system}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}\text{Rate of flow}\\ \text{of heat }\textit{to}\\ \text{the system}\\ \textit{from}\text{ the}\\ \text{surroundings}\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}\text{Rate of work}\\ \textit{done}\text{ by}\\ \text{the system}\\ \textit{on}\text{ the}\\ \text{surroundings}\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}\text{Rate of energy}\\ \text{added to the}\\ \text{system by mass}\\ \text{flow }\textit{into}\text{ the}\\ \text{system}\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}\text{Rate of}\\ \text{energy leaving}\\ \text{the system by mass}\\ \text{flow }\textit{out}\text{ of}\\ \text{the system}\end{bmatrix}$$

Energy balance on an open system

$$\frac{d\hat{E}_{sys}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + F_{in}E_{in} - F_{out}E_{out} \quad (11\text{-}2)$$

$$(J/s) = (J/s) - (J/s) + (J/s) - (J/s)$$

Typical units for each term in Equation (11-2) are (Joule/s).

$F * E \rightarrow$ total energy

$\underset{mole}{F}$ $\underset{\text{energy/mole}}{E}$

* شو أنواع ال energy (E) :-

① internal energy (u) ← ما يكون عنا جاي بطاقة معينة، وكسرت الرابطة ال energy داخل هاي الرابطة بتكون عالية جدًا بالتالي بنكسر الجزيء لـ 2 molecules وهاد exo rxn مثال الانشطار النووي انكساره بعطي energy عالية.

* بس ال internal (u) هي ال most domenant.

② Kinetic energy ← إذا عنا تغير في ال flow velocity.

③ · potential energy

④ · electrical energy

The unsteady-state energy balance for an open well-mixed system that has *n* species, each entering and leaving the system at its respective molar flow rate *Fi* (moles of i per time) and with its respective energy *Ei* (joules per mole of i), is

$$\frac{d\hat{E}_{sys}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \sum_{i=1}^{n} E_iF_i\Big|_{in} - \sum_{i=1}^{n} E_iF_i\Big|_{out}$$

⇝ هاي المعادلة general form of energy arround any system.

The work term, $\dot{W}$, into flow work and other work $\dot{W}_s$. The term $\dot{W}_s$, often referred to as the shaft work, could be produced from such things as a stirrer in a CSTR or a turbine in a PFR. Flow work is work that is necessary to get the mass into and out of the system.

$\dot{W}_s$ ← يظهر أكثر اشي بشكل بسيط إذا عنا CSTR لأنو فيه mixing بالتالي بعطي work أما ال PFR مش موجود أما ال flow موجود بكل الأنواع.

ال $\dot{W}$ flow تأثيره أكثر من ال $\dot{W}_s$

عنا نوعين من ال work shaft work ($\dot{W}_s$) يلي ناتج من وجود mixing و flow work نتيجة الاختلافات في ال P وال V.

$$\dot{W} = \overbrace{-\sum_{i=1}^{n} F_iP\tilde{V}_i\Big|_{in} + \sum_{i=1}^{n} F_iP\tilde{V}_i\Big|_{out}}^{\text{[Rate of flow work]}} + \dot{W}_s$$

where *P* is the pressure (Pa) [1 Pa = 1 Newton/m² = 1 kg·m/s²/m²] and $\tilde{V}_i$ is the specific molar volume of species *i* (m³/mol of *i*).

Substituting the work equation into the energy equation and grouping terms, we have

$$\frac{d\hat{E}_{sys}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^{n} F_i(E_i + P\tilde{V}_i)\Big|_{in} - \sum_{i=1}^{n} F_i(E_i + P\tilde{V}_i)\Big|_{out}$$

حكينا ال E
90٪ منها هي U
بالتالي
ما داخل القوس
صار عبارة
عن H

Convention

Heat Added
$\dot{Q} = +10 J/s$

Heat Removed
$\dot{Q} = -10 J/s$

Work Done by System
$\dot{W}_s = +10 J/s$

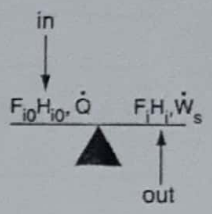
Work Done on System
$\dot{W}_s = -10 J/s$

The energy *Ei* can be approximated by the internal energy (*Ui*) other forms of energy are negligible compered to internal energy, substitute in the above equation and re-arrange

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^{n} F_{i0}H_{i0} - \sum_{i=1}^{n} F_i H_i = \frac{d\hat{E}_{sys}}{dt}$$

← كله إعادة ترتيب [illegible]

Energy Balance



Where the subscript "0" represent the inlet conditions, and

$$F_i H_i = F_i(U_i + P\tilde{V}_i)$$

* ليش مرات بنحتاج يكون عنا inert :-

① لنفرض التفاعل endo ودخل inert كمية كبيرة وفيه energy هاد راح يساعد التفاعل إنه يحصل (indirectly affect) .

② إذا كان exo لما أدخل كمية كبيرة من ال inert مثلاً كلهم ٪20 وال inert كان ٪80 بصير dilution بيرد على ال reactor بخليه يشتغل slowly under my control .

If the following reaction takes place inside the reactor

$$\boxed{\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^{n} F_{i0}H_{i0} - \sum_{i=1}^{n} F_i H_i = \frac{d\hat{E}_{sys}}{dt}}$$

$$A + \frac{b}{a}B \longrightarrow \frac{c}{a}C + \frac{d}{a}D$$

The inlet and outlet summation terms in the energy equation are expanded to

In: $\Sigma H_{i0}F_{i0} = H_{A0}F_{A0} + H_{B0}F_{B0} + H_{C0}F_{C0} + H_{D0}F_{D0} + \underset{\sim}{H_{I0}}F_{I0}$ ← inert

Out: $\Sigma H_iF_i = H_AF_A + H_BF_B + H_CF_C + H_DF_D + H_IF_I$

Where the subscript I represents inert species. Expressing the molar flow rates in terms of conversion for incompressible fluids we get

← لما يكون compressible راح نغير معادلة FA راح يكون فيها P وهيك .

$$F_A = F_{A0}(1 - X)$$

$$F_B = F_{A0}\left(\Theta_B - \frac{b}{a}X\right)$$

$$F_C = F_{A0}\left(\Theta_C + \frac{c}{a}X\right)$$

$$F_D = F_{A0}\left(\Theta_D + \frac{d}{a}X\right)$$

$$F_I = \Theta_I F_{A0}$$

$$\text{where } \Theta_i = \frac{F_{i0}}{F_{A0}}$$

→ بنعوض هدول بمعادلات ال in وال out

Substitute these symbols for the molar flow rates into the energy equations

$$\boxed{\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^{n} F_{i0}H_{i0} - \sum_{i=1}^{n} F_i H_i = \frac{d\hat{E}_{sys}}{dt}}$$

$$\sum_{i=1}^{n} F_{i0}H_{i0} - \sum_{i=1}^{n} F_i H_i = F_{A0}[(H_{A0} - H_A) + (H_{B0} - H_B)\Theta_B + (H_{C0} - H_C)\Theta_C + (H_{D0} - H_D)\Theta_D + (H_{I0} - H_I)\Theta_I] \underbrace{-\left(\frac{d}{a}H_D + \frac{c}{a}H_C - \frac{b}{a}H_B - H_A\right)}_{\Delta H_{Rx}} F_{A0}X$$

Heat of reaction at temperature T

$$\boxed{\Delta H_{Rx}(T) = \frac{d}{a}H_D(T) + \frac{c}{a}H_C(T) - \frac{b}{a}H_B(T) - H_A(T)}$$

Combining some of the terms in the energy equations above and assume steady-state condition, we get

$$\boxed{\dot{Q} - \dot{W}_s + F_{A0}\sum_{i=1}^{n} \Theta_i(H_{i0} - H_i) - \Delta H_{Rx}(T)F_{A0}X = 0} \rightarrow \text{steady state condition}$$

* ΔH of rxn هي عبارة عن حاصل جمع 2 ΔH ، ① ΔH of formation يلي
تكون عليها الـ reaction على الـ standard condition ، ② إذا كان التفاعل على حرارات مختلفة
condition
هاد الاختلاف بخلي يكون عندي energy مختلفة (chang) .

The molal enthalpy of species i at a particular temperature and pressure, H_i, is usually expressed in terms of an *enthalpy of formation* of species i at some reference temperature T_R, $H_i^\circ(T_R)$, plus the change in enthalpy, ΔH_{Qi}, that results when the temperature is raised from the reference temperature, T_R, to some temperature T

$$H_i = \overset{\text{enthalpy of formation}}{H_i^\circ(T_R)} + \Delta H_{Qi}$$

لل element والـ gases بتكون قيمته صفر .

When No phase change exists

$$\Delta H_{Qi} = \int_{T_1 \rightarrow \text{ref Temp}}^{T_2} C_{P_i}\,dT$$

Combine the above terms to have

$$H_i(T) = H_i^\circ(T_R) + \int_{T_R}^{T} C_{P_i}\,dT$$

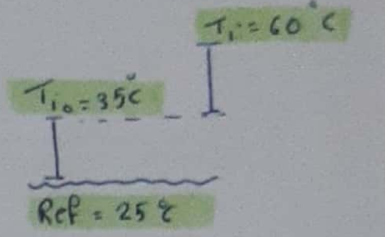
$$H_i - H_{i0} = \left[\cancel{H_i^\circ(T_R)} + \int_{T_R}^{T} C_{P_i}\,dT\right] - \left[\cancel{H_i^\circ(T_R)} + \int_{T_R}^{T_{i0} \rightarrow 25^\circ C} C_{P_i}\,dT\right]$$

$$= \int_{T_{i0}}^{T} C_{P_i}\,dT = C_{P_i}[T - T_{i0}] \quad \text{Constant } C_p$$

Hi0 & Hi *
كل وحدة منهم طالعة عن
حرارة لكن الـ ref بتعمل
نفسه على نفس الـ
standard condition
يعني Hi°(TR)
نفسها .

← إذا الـ Cpi كانت
متغيرة بحط التكامل

↳
بنعوض
هاي بالمعادلة يلي
بالسلايد يلي قبل



صارت ال Tref هي ال
T inlet to reactor

Substituting for H_i and H_{i0} yields

$$\dot{Q}-\dot{W}_s-F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\Theta_i C_{P_i}[T-T_{i0}]-\Delta H_{Rx}(T)F_{A0}X=0$$

Also

$$\Delta H_{Rx}(T)=\frac{d}{a}H_D(T)+\frac{c}{a}H_C(T)-\frac{b}{a}H_B(T)-H_A(T)$$

Where the enthalpy of each species is given by

$$H_i(T)=H_i^\circ(T_R)+\int_{T_R}^{T}C_{P_c}\,dT=H_i^\circ(T_R)+C_{P_i}(T-T_R)$$

* For the generic reaction

$$A+\frac{b}{a}B\rightarrow\frac{c}{a}C+\frac{d}{a}D$$

$$\boxed{\begin{aligned}\Delta H_{Rx}(T)=&\left[\frac{d}{a}H_D^\circ(T_R)+\frac{c}{a}H_C^\circ(T_R)-\frac{b}{a}H_B^\circ(T_R)-H_A^\circ(T_R)\right]\\&+\left[\frac{d}{a}C_{P_D}+\frac{c}{a}C_{P_C}-\frac{b}{a}C_{P_B}-C_{P_A}\right](T-T_R)\end{aligned}}$$

لو ممكن يكون عنا 2 parallel rxn
ويطلب منا نشتق هاي المعادلة ، بتكون ال ΔT
للتفاعلين نفسهم وبنطرح وبنجمع باقي الحدود حسب إذا
reactant أو product .

The heat of reaction at the reference temperature T_R

ΔH of formation

$$\Delta H_{Rx}^\circ(T_R)=\frac{d}{a}H_D^\circ(T_R)+\frac{c}{a}H_C^\circ(T_R)-\frac{b}{a}H_B^\circ(T_R)-H_A^\circ(T_R)$$

Also

عوضناهم بهاي المعادلة

$$\Delta C_P=\frac{d}{a}C_{P_D}+\frac{c}{a}C_{P_C}-\frac{b}{a}C_{P_B}-C_{P_A}$$

$$\Delta H_{Rx}(T)=\left[\frac{d}{a}H_D^\circ(T_R)+\frac{c}{a}H_C^\circ(T_R)-\frac{b}{a}H_B^\circ(T_R)-H_A^\circ(T_R)\right]+\left[\frac{d}{a}C_{P_D}+\frac{c}{a}C_{P_C}-\frac{b}{a}C_{P_B}-C_{P_A}\right](T-T_R)$$

$$\Longrightarrow\quad \Delta H_{Rx}(T)=\Delta H_{Rx}^\circ(T_R)+\Delta C_P(T-T_R)$$

عوضناها بال general EB

The Energy balance above in terms of mean or constant heat capacities

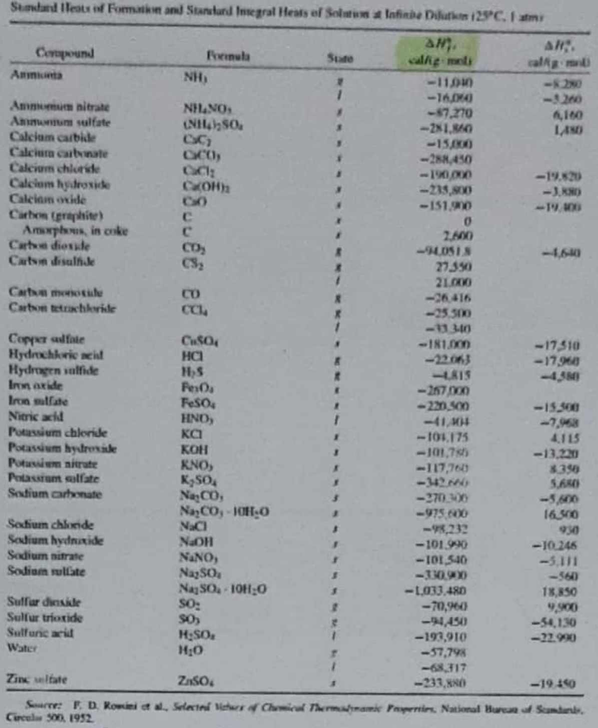
$$\boxed{\dot{Q}-\dot{W}_s-F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\Theta_i C_{P_i}(T-T_{i0})-[\Delta H_{Rx}^\circ(T_R)+\Delta C_P(T-T_R)]F_{A0}X=0}$$

إذا adiabatic
Q = 0
إذا لا بتكون
accross Boundary ← Q = U A ΔT
mcp ΔT مش

shaf work
عادة بكون صفر
حسب الحالة يلي
عنا .

accross phase هاي (بدنا ياها)

Standard **heats of formation** and standard **integral heats of solution** at infinite dilution (25◦C, 1 atm)



Standard Heats of Formation and Standard Integral Heats of Solution at Infinite Dilution (25°C, 1 atm)

Compound	Formula	State	ΔH_f°, cal/(g·mol)	ΔH_s°, cal/(g·mol)
Ammonia	NH_3	g	−11,040	−8,280
		l	−16,060	−5,260
Ammonium nitrate	NH_4NO_3	s	−87,270	6,160
Ammonium sulfate	$(NH_4)_2SO_4$	s	−281,860	1,480
Calcium carbide	CaC_2	s	−15,000	
Calcium carbonate	$CaCO_3$	s	−288,450	
Calcium chloride	$CaCl_2$	s	−190,000	−19,820
Calcium hydroxide	$Ca(OH)_2$	s	−235,800	−3,880
Calcium oxide	CaO	s	−151,900	−19,400
Carbon (graphite)	C	s	0	
Amorphous, in coke	C	s	2,600	
Carbon dioxide	CO_2	g	−94,051.8	−4,640
Carbon disulfide	CS_2	g	27,550	
		l	21,000	
Carbon monoxide	CO	g	−26,416	
Carbon tetrachloride	CCl_4	g	−25,500	
		l	−33,340	
Copper sulfate	$CuSO_4$	s	−181,000	−17,510
Hydrochloric acid	HCl	g	−22,063	−17,960
Hydrogen sulfide	H_2S	g	−4,815	−4,580
Iron oxide	Fe_3O_4	s	−267,000	
Iron sulfate	$FeSO_4$	s	−220,500	−15,500
Nitric acid	HNO_3	l	−41,404	−7,968
Potassium chloride	KCl	s	−104,175	4,115
Potassium hydroxide	KOH	s	−101,780	−13,220
Potassium nitrate	KNO_3	s	−117,760	8,350
Potassium sulfate	K_2SO_4	s	−342,660	5,680
Sodium carbonate	Na_2CO_3	s	−270,300	−5,600
	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	s	−975,600	16,500
Sodium chloride	NaCl	s	−98,232	930
Sodium hydroxide	NaOH	s	−101,990	−10,246
Sodium nitrate	$NaNO_3$	s	−101,540	−5,111
Sodium sulfate	Na_2SO_4	s	−330,900	−560
	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	s	−1,033,480	18,850
Sulfur dioxide	SO_2	g	−70,960	9,900
Sulfur trioxide	SO_3	g	−94,450	−54,130
Sulfuric acid	H_2SO_4	l	−193,910	−22,990
Water	H_2O	g	−57,798	
		l	−68,317	
Zinc sulfate	$ZnSO_4$	s	−233,880	−19,450

Source: F. D. Rossini et al., *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*, National Bureau of Standards, Circular 500, 1952.

*if Q = 0 , heat related to the two factors :-

① heat related to the diff in flow يكون داخل بحرارة وطالع بحرارة ثانية

② heat related to gen on the reaction
السابقة ، ممكن يكون داخل على ال reactor كل
ال reactant على 10KJ وطالع على 50KJ من وين
إجا هاد الفرق عندي 40KJ heat of rxn
بالتالي ال 0 = heat gen + heat diff

*ال reactor شغال على steady state نحكي ال
reactor مرة ترتفع حرارته كثير ومرة تنزل كثير لهيك
لازم دايمًا أحاول أخلي هدول الجزئين متساويات
كيف :- بتحكم بالتفاعل عن طريق خط inert
لأنه راح يتحكم بالجزئين يقلل ال heat gen ، لما يكون عنا
CSTR بعض ما عندي أصلا inert بالتالي بحط solvent
يكون ما يتفاعل مع ال reactant .

هدول هم يلي بحددو
إذا التفاعل
stable أو unstable

Neglecting $\dot{W}_s$, the energy balance becomes

$$\boxed{\dot{Q} - F_{A0}\Sigma\Theta_i C_{P_i}(T - T_{i0}) - [\Delta H^\circ_{Rx}(T_R) + \Delta C_P(T - T_R)]F_{A0}X = 0}$$

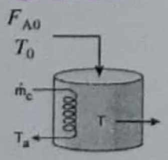
C_{P_i} , ΔC_P → هدول الهم علاقة بال A وال B ...

Θ_i → طبيعة ال reaction pased on pure A أو غير هيك

Special Case 1: Adiabatic Operation

$[\dot{Q} = 0]$

$[T_{i0} = T_0]$



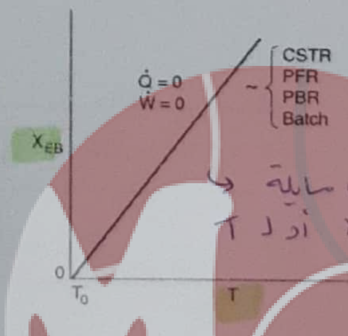
عوضنا هدول بالمعادلة فوق وطلع عنا هاي المعادلة .

$$\boxed{X = \frac{\Sigma\,\Theta_i C_{P_i}(T - T_0)}{-[\Delta H^\circ_{Rx}(T_R) + \Delta C_P(T - T_R)]}}$$

X ↓ Function of Temp

↓ linear equation

Relationship between X and T for adiabatic exothermic reactions



ممكن تكون مائلة أكثر لجهة X أو ل T
أي حالة أحسن :-

① إذا كان أقرب ل X ، أي تغير بسيط بالحرارة بخلي ال X
إما تطلع كثير لفوق أو تقل كثير بالتالي unstable
مو منيح من ناحية safety .

② إذا أقرب لل T ، من ناحية stability منيح لكن من ناحية
profit مو منيح لأنه بدو وقت أطول بالتالي مصاريف أكثر ليوصل ل X .

* لهيك الأمن
يكون مايل ل T .

* بدنا نقارن بين انه ليش ال PFR T vs X أما ال CSTR X as a func of T ؟!
لأن ال CSTR عنا mixing بالتالي ال sys قاعد ياخذ حرارة Totaly ، يعني عند حرارة
باخذ X ، أما ال PFR بدنا نعرف T عند desired X معطاة ، وأشغل ال reactor عليها ، ال
Tube ثابت مافيه mixing لهيك ال factor الوحيد يلي بقدر أتحكم فيه هو ال ulilitize .

Special Case 2: Variation of Temperature with conversion for Adiabatic Tubular Reactor

Rearranging the energy equation and write it in term $T = f(X)$

$$\boxed{\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\Theta_i C_{P_i}(T - T_{i0}) - [\Delta H^\circ_{Rx}(T_R) + \Delta C_P(T - T_R)]F_{A0}X = 0}$$

$$\boxed{T = \frac{X[-\Delta H^\circ_{Rx}(T_R)] + \Sigma\Theta_i C_{P_i} T_0 + X\Delta C_P T_R}{\Sigma\Theta_i C_{P_i} + X\Delta C_P}} \rightarrow \text{linear equation}$$

Special Case 3: CSTR with heat exchange

Assumption

$[\dot{W}_s = 0]$

constant C_{P_i}

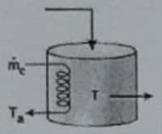
$[\Delta C_P = 0]$

* large coolant flow rate

heat exchanger, $UA(T_a - T)$.

T_a: T for utility

T: T inside



مايكون هنا

وهنا jacket

heat moving in & out

$$\boxed{X_{EB} = \frac{\left(\frac{UA}{F_{A0}}(T - T_a)\right) + \Sigma\Theta_i C_{P_i}(T - T_0)}{-\Delta H^\circ_{Rx}}}$$

Special Case 4: Batch and semi-batch / unsteady CSTR with heat exchange

1. **Batch**

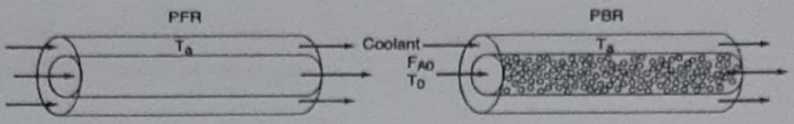
$$\boxed{\frac{dT}{dt} = \frac{(r_A V)(\Delta H_{Rx}) - UA(T - T_a)}{\sum N_i C_{P_i}}}$$

2. **Semibatch or unsteady CSTR**

$$\boxed{\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s - \sum_{i=1}^{n} F_{i0} C_{P_i}(T - T_{i0}) + [-\Delta H_{Rx}(T)](-r_A V)}{\sum_{i=1}^{n} N_i C_{P_i}}}$$

Special Case 5: Plug flow (PFR) / Packed bed reactors (PBR) with heat exchange

Here we have differential change in temperature across the length of the reactor



$$\frac{dT}{dV}=\frac{(\text{Heat “generated”})-(\text{Heat “removed”})}{\sum F_iC_{P_i}}=\frac{Q_g-Q_r}{\sum F_iC_{P_i}}$$

هاي كلها إعادة صياغة

energy Balance لل

PFR in terms of conversion

$$\boxed{\frac{dT}{dV}=\frac{\overbrace{r_A\Delta H_{Rx}(T)}^{Q_g}-\overbrace{Ua(T-T_a)}^{Q_r}}{F_{A0}\left(\sum\Theta_iC_{P_i}+\Delta C_PX\right)}=\frac{Q_g-Q_r}{F_{A0}\left(\sum\Theta_iC_{P_i}+\Delta C_PX\right)}}$$

PBR in terms of conversion

$$\boxed{\frac{dT}{dW}=\frac{r'_A\Delta H_{Rx}(T)-\frac{Ua}{\rho_b}(T-T_a)}{F_{A0}\left(\sum\Theta_iC_{P_i}+\Delta C_PX\right)}}$$

rate of rxn

liq
Function of X & T

gas
Function of X & T & P

$\Delta H_{Rx}\rightarrow$ Function of T

↲ بالتالي هاي
Function of T & X & P
↓
if I have gas phase.

PBR in terms of molar flow rates

$$\boxed{\frac{dT}{dW}=\frac{r'_A\Delta H_{Rx}(T)-\frac{Ua}{\rho_b}(T-T_a)}{\sum F_iC_{P_i}}}$$

PFR in terms of molar flow rates

$$\boxed{\frac{dT}{dV}=\frac{r_A\Delta H_{Rx}(T)-Ua(T-T_a)}{\sum F_iC_{P_i}}=\frac{Q_g-Q_r}{\sum F_iC_{P_i}}}$$

For multiple reactions in a PFR
(*q* reactions and *m* species)

$$\boxed{\frac{dT}{dV}=\frac{\sum_{i=1}^{q}r_{ij}\Delta H_{Rxij}-Ua(T-T_a)}{\sum_{j=1}^{m}F_jC_{P_j}}}$$

i = reaction number, j = species

باخذ
مجموع كل ال r
مضروب ب ΔH
لكل تفاعل

Example 12.2: *Heat of reaction*

Calculate the heat of reaction for the synthesis of ammonia from hydrogen and nitrogen at 150 °C in kcal/mol of N_2 reacted and also in kJ/mol of H_2 reacted.

$$\left[N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3 \right]$$

Solution

① The enthalpies of formation at 25°C are

For pure gases = 0

$$H^\circ_{NH_3}(T_R) = -11{,}020 \frac{\text{cal}}{\text{mol NH}_3},\quad H^\circ_{H_2} = 0, \text{ and } H^\circ_{N_2} = 0$$

H product − H reactant

$$\Delta H^\circ_{Rx}(T_R) = 2H^\circ_{NH_3}(T_R) - 3H^\circ_{H_2}(T_R) - H^\circ_{N_2}(T_R)$$

$$\Delta H^\circ_{Rx}(T_R) = 2H^\circ_{NH_3}(T_R) - 3(0) - 0 = 2H^\circ_{NH_3} = 2(-11{,}020)\frac{\text{cal}}{\text{mol N}_2}$$ #

$$\Delta H^\circ_{Rx}(298\text{ K}) = -22.04\ \text{kcal/mol } N_2 \text{ reacted} = -92.22\ \text{kJ/mol } N_2 \text{ reacted}$$

$C_{P_{H_2}} = 6.992$ cal/mol $H_2 \cdot K$

$C_{P_{N_2}} = 6.984$ cal/mol $N_2 \cdot K$

$C_{P_{NH_3}} = 8.92$ cal/mol $NH_3 \cdot K$

⇨

② $$\Delta C_P = 2C_{P_{NH_3}} - 3C_{P_{H_2}} - C_{P_{N_2}}$$
$$= 2(8.92) - 3(6.992) - 6.984$$
$$= -10.12 \text{ cal/mol } N_2 \text{ reacted} \cdot K$$

$$\Delta H_{Rx}(T) = \Delta H^\circ_{Rx}(T_R) + \Delta C_P(T - T_R)$$
$$\Delta H_{Rx}(423\text{ K}) = -22{,}040 + (-10.12)(423 - 298)$$
$$= -23{,}310 \text{ cal/mol } N_2 = -23.31 \text{ kcal/mol } N_2$$

$$\Delta H^\circ_{Rx}(423\text{ K}) = -23.3 \text{ kcal/mol } N_2 \times 4.184 \text{ kJ/kcal}$$

$$\boxed{\Delta H_{Rx}(423\text{ K}) = -97.5 \text{ kJ/mol } N_2}$$ #

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

The heat of reaction based on the moles of H_2 reacted is

$$\Delta H_{Rx}(423\ K) = \frac{1\ mol\ N_2}{3\ mol\ H_2}\left(-97.53\ \frac{kJ}{mol\ N_2}\right)$$

$$\Delta H_{Rx}(423\ K) = -32.51\ \frac{kJ}{mol\ H_2}\ \text{at 423 K}$$ #

*الخلاصة من هاد ال Topic :-

عندي energy balance يلي هي المعادلة ال general وأمنها ع ال design eq وأحل المعادلتين مع بعض مرات بكون Q = 0 ، ومرات ال heat capacity لل reactant وال product قراب من بعض بالتالي بقدر أكنسل تأثير ال heat of rxn يعني هنا بال energy balance بس ال ΔH formation ، ومرات هنا heat exchange كل هدول تطبيقات لل energy balance فحاليا بنرجع الها ولل design equi التغير إنه ال K بدنا نحطها بدلالة الحرارة ، هادكله حسب ال case تبعتنا .

*إذا ال Kc زادت التفاعل راح يروح لعند ال product ، إذا غيرت الحرارة بعمل shift لل reaction ، كيف بدي أعمل run للتفاعل داخل ال reactor :- ال reactor لما أرفع الحرارة بعمل أرفع ال X ما يصل لل Xeq يعني المسافة من 0 لل Xeq تزيد ، أحيانا ال T بتعمل تأثير طردي على ال energy balance وعكسي على ال design ، Kc ممكن تكون ماشية smoothly بعدين تقل مع نقصان الحرارة وزيادة الحرارة من ال energy راح تزيد ال X وحدة بتزيد ووحدة بتتحرك smoothly بعدين بتلش تقل يعني بدنا optimum value لل T يلي تعطيني ال max conversion .

بدي أقارن بين ال PFR وال CSTR ال performance بدي أشوف ال V ↳ to achieve the desired conversion

ما عندي P بس عندي T

Example 12.3: Adiabatic Liquid-Phase reaction in PFR and CSTR

Q = 0 ← The isomerization of n-butane is an elementary reversible reaction that is carried out adiabatically in the liquid phase under high pressure using essentially trace amounts of a liquid catalyst. It gives a specific reaction rate of 31.1 h^{-1} at 360 K. The feed enters the reactor at 330 K.

ماعنا تأثير → [illegible]

$$\left[n\text{-}C_4H_{10} \rightleftarrows i\text{-}C_4H_{10}\right]$$ ⤳ equi rxn → بالتالي هنا Xeq ↓ بقدر أرفعه وأنزله حسب الحرارة .

a. Calculate the PFR volume necessary to process 163 kmol/h at 95% of equilibrium conversion. ← بدي X مو Xeq ، بدي أوصل ل 95 ٪ من ال Xeq

b. Plot and analyze X, Xe, T, and $-r_A$ down the length of the reactor.

c. Calculate the CSTR volume for 40% conversion.

Additional information:

$\Delta H^{\circ}_{Rx} = -6900$ J/mol n-butane, Activation energy = 65.7 kJ/mol

$K_C = 3.03$ at 60°C, $C_{A0} = 9.3\ mol/dm^3 = 9.3\ kmol/m^3$

Butane

$C_{P_{n\text{-}B}} = 141\ J/mol \cdot K$

$C_{P_{i\text{-}B}} = 141\ J/mol \cdot K = 141\ kJ/kmol \cdot K$

i-Pentane

$C_{P_{i\text{-}P}} = 161\ J/mol \cdot K$

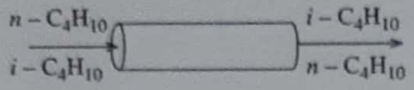
Solution $n\text{-}C_4H_{10} \rightleftharpoons i\text{-}C_4H_{10}$

تفاعل واحد هيك ← $A \rightleftharpoons B$

بنكتب المعادلة بدلالة X

ال rxn forward له علاقة في كيف أقفز من ال reactant لأحصل ال product
ال k بيكون عنا function of E
أما ال Kc بيكون وصلنا للاتزان يعني صار balance بالتالي
function of ΔH
بدل ال E

PFR algorithm



$$F_{A0}\frac{dX}{dV} = -r_A \qquad \underline{\underline{-r_A}} = k\left(C_A - \frac{C_B}{K_C}\right)$$

$$\boxed{k} = k(T_1)e^{\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T}\right)\right]}$$

$$\boxed{K_C} = K_C(T_2)e^{\left[\frac{\Delta H^\circ_{Rx}}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T}\right)\right]}$$

Stoichiometry (liquid phase, $v = v_0$):

$$\underline{\underline{C_A}} = C_{A0}(1-X)$$

pure A ← $\underline{\underline{C_B}} = C_{A0}X$

عوضنا المعادلات ببعض

$$-r_A = k\left(C_A - \frac{C_B}{K_C}\right) \Rightarrow -r_A = kC_{A0}\left[1-\left(1+\frac{1}{K_C}\right)X\right]$$

Energy Balance:

شلنا الأشياء يلي مو عنا ورتبنا المعادلة وطلعت معادلة ل T ←

$$\cancel{\dot{Q}} - \cancel{\dot{W}_s} - F_{A0}\sum\Theta_i C_{P_i}(T-T_0) - F_{A0}X[\Delta H^\circ_{Rx}(T_R) + \cancel{\Delta C_P(T-T_R)}] = 0$$

Adiabatic: $\dot{Q} = 0$

No work: $\dot{W} = 0$

$\Delta C_P = C_{P_B} - C_{P_A} = 141 - 141 = 0$

$$\Rightarrow \quad T = T_0 + \frac{(-\Delta H^\circ_{Rx})X}{\sum\Theta_i C_{P_i}}$$

↓ function of X

$$F_{A0} = 0.9F_{T0} = (0.9)\left(163\frac{\text{kmol}}{\text{h}}\right) = 146.7\frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

$$\Sigma\Theta_i C_{P_i} = C_{P_A} + \Theta_1 C_{P_1} = \left(141 + \left(\frac{0.1}{0.9}\right)161\right)\ \text{J/mol}\cdot\text{K} \quad = 159\ \text{J/mol}\cdot\text{K}$$

تعويض

$$T = T_0 + \frac{(-\Delta H^\circ_{Rx})X}{\Sigma\Theta_i C_{P_i}} \Rightarrow T = 330 + \frac{-(-6900)}{159}X$$

$$\boxed{T = 330 + 43.4X}$$ → function of X

$$k = k(T_1)e^{\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right]} \Rightarrow k = 31.1\ \exp\left[\frac{65,700}{8.31}\left(\frac{1}{360} - \frac{1}{T}\right)\right](h^{-1})$$

$$\boxed{k = 31.1\ \exp\left[7906\left(\frac{T-360}{360T}\right)\right](h^{-1})}$$

← طلعناها لأنه بحتاجها في ال design eq

$$K_C = 3.03\ \exp\left[\frac{-6900}{8.31}\left(\frac{1}{333} - \frac{1}{T}\right)\right] \Rightarrow \boxed{K_C = 3.03\ \exp\left[-830.3\left(\frac{T-333}{333T}\right)\right]}$$

$$K_C = \frac{C_B}{C_A} = \frac{\cancel{C_{A0}}X_e}{\cancel{C_{A0}}(1-X_e)}$$

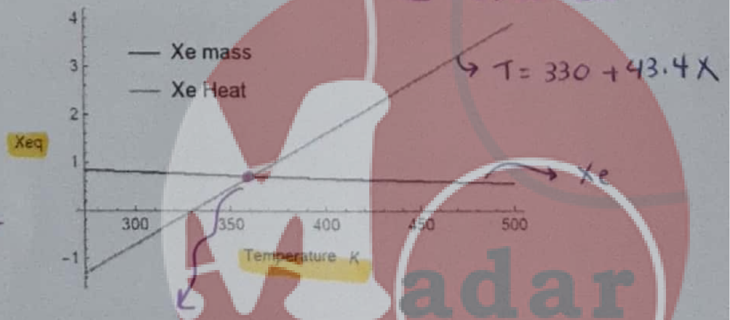
$$K_C = \frac{X_e}{(1-X_e)}$$

At equilibrium $-r_A \equiv 0$

$$-r_A = kC_{A0}\left[1 - \left(1 + \frac{1}{K_C}\right)X\right] \Rightarrow X_e = \frac{K_C}{1+K_C}$$

← بنعيد ترتيب هاي المعادلة بطلع هاي

$$X_e = \frac{K_c}{1+K_c} = \frac{3.03\ e^{\left[-830.3\left(\frac{T-333}{333T}\right)\right]}}{1 + 3.03\ e^{\left[-830.3\left(\frac{T-333}{333T}\right)\right]}}$$

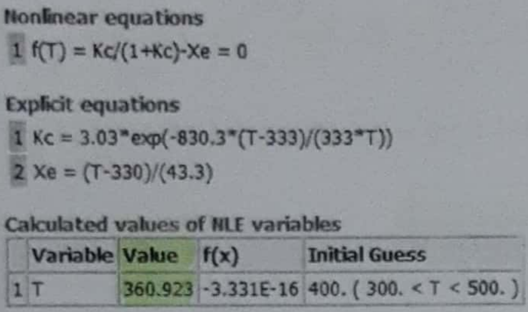


← بنرسم معادلة ال T الي طلعت مع معادلة ال Xeq

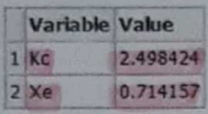
نقطة التقاطع بتعطينا ال T الي بتعطينا ال max equi X can be achieved from this rxn at this given T مش ال X الي بدنا اياها.

Substitute for T from energy equation into mass equation and solve for T, or perform a plot of X_e vs T yields the optimum value of T necessary to achieve equilibrium conversion:

$$\boxed{T = 330 + 43.4X} \qquad X_e = \frac{K_c}{1+K_c} = \frac{3.03\, e^{\left[-830.3\left(\frac{T-333}{333T}\right)\right]}}{1+3.03\, e^{\left[-830.3\left(\frac{T-333}{333T}\right)\right]}}$$

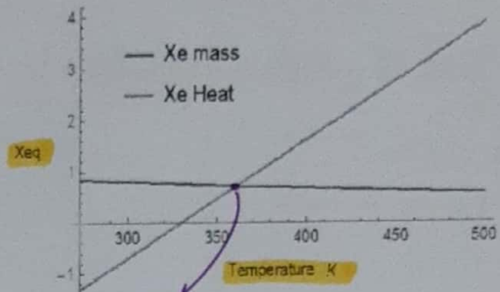


```
Nonlinear equations
1 f(T) = Kc/(1+Kc)-Xe = 0

Explicit equations
1 Kc = 3.03*exp(-830.3*(T-333)/(333*T))
2 Xe = (T-330)/(43.3)

Calculated values of NLE variables
   Variable  Value    f(x)        Initial Guess
1  T         360.923  -3.331E-16  400. ( 300. < T < 500. )
```



```
   Variable  Value
1  Kc        2.498424
2  Xe        0.714157
```

← طلعنا الكل من ال polymath



عند هاي ال T
يلي هي 360.923
عوضنا بمعادلة
T = 330 + 43.4X ← وطلعنا
Xe يلي بدنا نحسب X بالفرع (a)
بناءً عليها .

a. Volume of PFR at 95% of equilibrium conversion

$X = 0.95\, X_e = 0.95(0.714) = 0.68$ ← بدي أشغل ال reactor على هاد ال X عند ال T يلي عند ٥

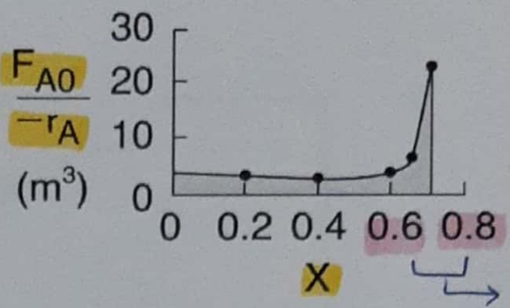
$$\boxed{T = 330 + 43.4X} \Rightarrow \boxed{k = 31.1 \exp\left[7906\left(\frac{T-360}{360T}\right)\right](h^{-1})} \Rightarrow \boxed{K_C = 3.03 \exp\left[-830.3\left(\frac{T-333}{333T}\right)\right]}$$

$$\Rightarrow \boxed{-r_A = kC_{A0}\left[1-\left(1+\frac{1}{K_C}\right)X\right]}$$

← بنفرض قيم لـ X من 0 لنهاية 0.68 (0.70) مثلاً

X	T (K)	k (h^{-1})	K_C	X_e ← $K_c/(1+k_c)$	$-r_A$(kmol/m³·h)	$\frac{F_{A0}}{-r_A}$ (m³)
0	330	4.22	3.1	0.76	39.2	3.74
0.2	338.7	7.76	2.9	0.74	52.8	2.78
0.4	347.3	14.02	2.73	0.73	58.6	2.50
0.6	356.0	24.27	2.57	0.72	37.7	3.88
0.65	358.1	27.74	2.54	0.718	24.5	5.99
0.7	360.3	31.67	2.5	0.715	6.2	23.29

The reactor volume for 70% conversion will be evaluated using the quadrature formulas. Because (F_{A0}/r_A) increases rapidly as we approach the adiabatic equilibrium conversion, 0.71, we will break the integral into two parts



هون صار عنا sharp jump
لهيك ما أكامل
ما بقدر أعملهم مرة وحدة
بفصل بتكاملين من 0→0.6
0.6→0.7 ← error كبيرة .

$$V = \int_0^{0.7} \frac{F_{A0}}{-r_A}\,dX = \int_0^{0.6} \frac{F_{A0}}{-r_A}\,dX + \int_{0.6}^{0.7} \frac{F_{A0}}{-r_A}\,dX$$

$$V = \frac{3}{8} \times \frac{0.6}{3}[3.74 + 3 \times 2.78 + 3 \times 2.50 + 3.88]\,\text{m}^3 + \frac{1}{3} \times \frac{0.1}{2}[3.88 + 4 \times 5.99 + 23.29]\,\text{m}^3$$

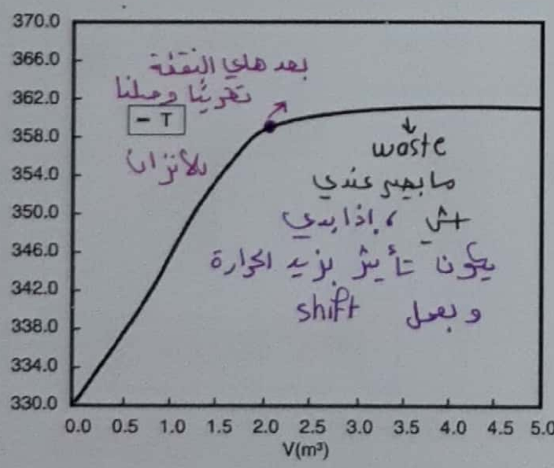
$$\boxed{V = 2.60\ m^3}$$

*للـ CSTR مش داعي نعمل جدول

$$V = \frac{F_{A0}\,X}{-r_A} \quad X \to 0.68$$

← بعوض بالمعادلة يلي طلعت معنا
ومباشرة بوجد V

Temperature vs. volume

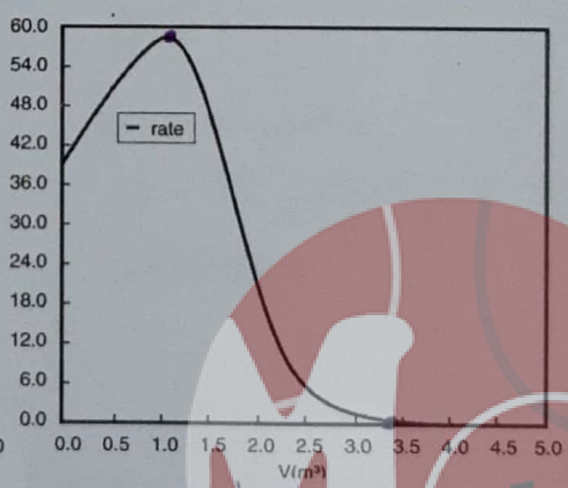


بعد هاي النقطة تقريبًا وصلنا للاتزان

waste
ما بصير عندي شي ، إذا بدي يكون تأثير بزيد الحرارة وبعمل shift

لما نزيد ال V صار build up للحرارة
لمستوى معين بعدين يثبت يعني التفاعل
وصل للاتزان وراحت كل ال reactant .

Rate vs. volume

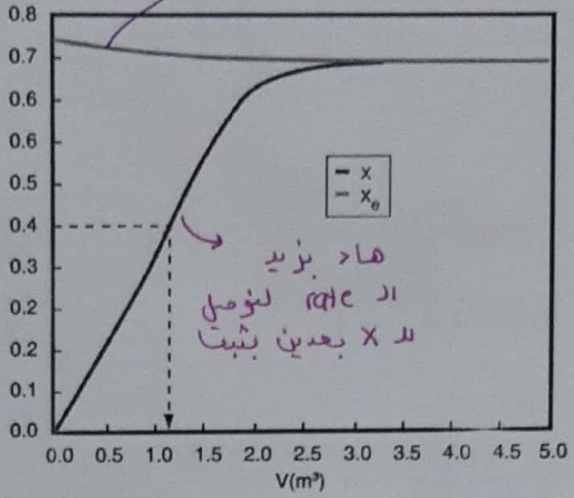


يزيد لحد معين بعدين بضل
ينزل لل zero لنوصل للاتزان

Conversion and equilibrium conversion vs. reactor volume

← هون بمعنى ال
rate_ بزيد لتوصل لل X_e

بقل بعدين بثبت



هاد بزيد
ال rate لتوصل
لل X بعدين بثبت

Part (c) CSTR Solution

$$V = \frac{F_{A0}X}{-r_A}$$

$$V = \frac{F_{A0}X}{kC_{A0}\left[1-\left(1+\frac{1}{K_C}\right)X\right]} \Rightarrow$$

$k = 14.02\ \text{h}^{-1}$

$K_C = 2.73$

$-r_A = 58.6\ \text{kmol/m}^3\cdot\text{h}$

$$V = \frac{(146.7\ \text{kmol butane/h})(0.4)}{58.6\ \text{kmol/m}^3\cdot\text{h}}$$

$V = 1.0\ \text{m}^3$

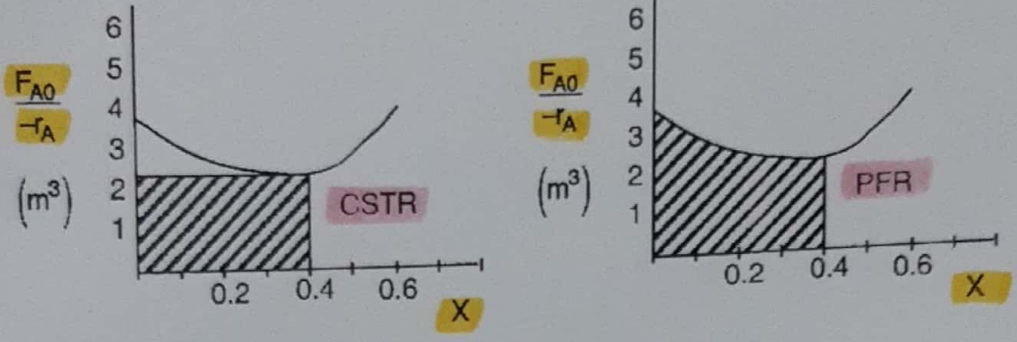
$$\boxed{T = 330 + 43.4X}$$

For 40% conversion

$T = 330 + 43.4X$

$T = 330 + 43.4(0.4) = 347.3\text{K}$

Comparison between size of CSTR and PFR for the given rate of isomerization of n-butane



We see that the CSTR volume (1 m^3) to achieve 40% conversion in this adiabatic reaction is less than the PFR volume (1.15 m^3).

* بنلاحظ ال volume لل PFR طلع أكبر من ال CSTR لأن هنا equi rxn بيصير ال CSTR أحسن لأنه perfect mixing

* لو أخذنا بدنا X=0.6 راح يطلع حجم ال CSTR أكبر ، فكيف معاتي أشغل ؟!
بشغل لل 0.4 CSTR ومن 0.4 لل 0.6 بشغل PFR .

Adiabatic operation & interstage cooling for non-isothermal reactors

→ ما فيه انتقال للحرارة across the boundary

In this topic we will study the following:

- Adiabatic operations
- Interstage cooling

Adiabatic Equilibrium Conversion

Given the following first order reversible and exothermic reaction: $A \rightleftarrows B$

The equilibrium conversion: $X_e = \dfrac{K_C}{1+K_C}$ →

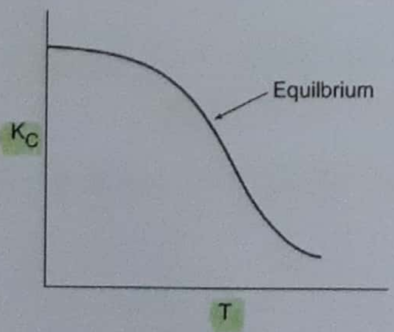
لو Kc قلت

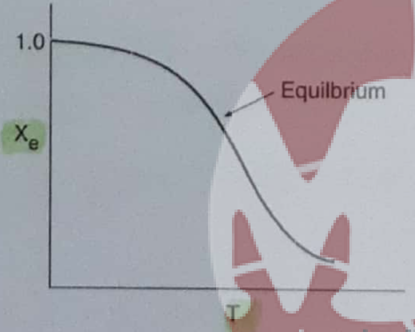
راح تقل الـ Xe لو ارتفع

وصارت Kc واحد الـ $X_e = 1/2$

Therefore, for exothermic reactions, the equilibrium constant and conversion decrease with increasing temperature.

* بنلاحظ لما نزيد الحرارة الـ Kc والـ Xc بقلوا.





← زيادة الحرارة راح نعمل mirror image for Kc

$\frac{1}{T} \alpha K_c$

* ال design equ مع زيادة الحرارة Xe بقل دال
energy balance مع زيادة ال T راح تزيد ، على أي T أشغل ؟؟

What is the maximum equilibrium conversion that can be achieved in an exothermic reaction carried out adiabatically?

Energy Balance

$$\boxed{\cancel{\dot{Q}} - \cancel{\dot{W}_s} - F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\Theta_i C_{P_i}(T-T_{i0}) - [\Delta H^\circ_{Rx}(T_R)+\Delta C_P(T-T_R)]F_{A0}X = 0}$$

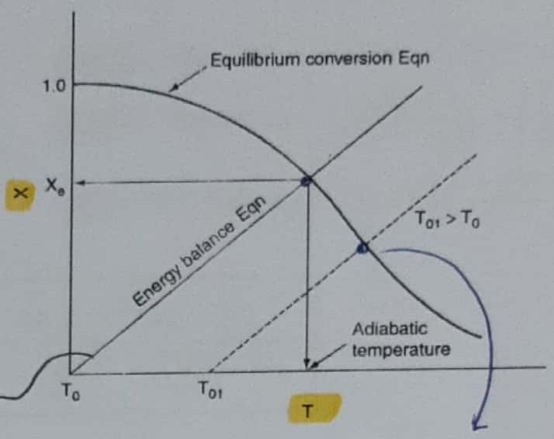
Function of T

linear equation

$$\boxed{X = \frac{\Sigma\,\Theta_i C_{P_i}(T-T_0)}{-[\Delta H^\circ_{Rx}(T_R)+\Delta C_P(T-T_R)]}}$$

Mass Balance

$$\boxed{X_e = \frac{K_c}{1+K_c} = \frac{K_c(T_1)\,e^{\left[\frac{\Delta H^o_{Rx}}{R}\left(\frac{1}{T_R}-\frac{1}{T}\right)\right]}}{1+K_c(T_1)\,e^{\left[\frac{\Delta H^o_{Rx}}{R}\left(\frac{1}{T_R}-\frac{1}{T}\right)\right]}}}$$



هاد لو عملناله shift سوّي محور y
بصير أحصل X عالية عند حرارات أقل ؟؟

نقسم ال V لعدة reactors ، الأول راح يعطي
X نهاي النقطة (٠) بعدها بنبرد لل flow يلي
طالع منتقل الحرارة وبرجع أشغل بترجع تزيد
وبرجع أبرد وهكذا...

Example 13.1: *Adiabatic Equilibrium Temperature*

For the elementary liquid-phase reaction takes place in an adiabatic CSTR, determine the adiabatic equilibrium temperature and conversion when pure A is fed to the reactor at a temperature of 300 K. What is the CSTR volume necessary to achieve 90% of the adiabatic equilibrium conversion for $v_o = 5\ L/min$?

$[A \rightleftarrows B] \rightarrow$ equi rxn

* $r_A = 0$ ومنها
بوجد K_c ومنها
Xe وبضربها بـ ‎90٪ وبوجد
X يلي بدنا نعمل design
عليها وبحسب V و T
من ال energy
Balance.

Solution

$$H^\circ_A(298\text{ K}) = -40{,}000\text{ cal/mol} \qquad H^\circ_B(298\text{ K}) = -60{,}000\text{ cal/mol}$$

$$C_{P_A} = 50\text{ cal/mol}\cdot\text{K} \qquad C_{P_B} = 50\text{ cal/mol}\cdot\text{K}$$

$$K_e = 100{,}000\text{ at }298\text{ K},\ k = 10^{-3}\exp\left(\frac{E}{R}\left(\frac{1}{298}-\frac{1}{T}\right)\text{min}^{-1}\right)\text{with } E = 10{,}000\ \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Xe function of Kc

Kc function of T

&

من ال EB

$$K_e = \frac{C_{Be}}{C_{Ae}}$$

$$C_A = C_{A0}(1-X)$$

$$C_b = C_{A0}X$$

liq phase

$$\Rightarrow \quad K_e = \frac{C_{A0}X_e}{C_{A0}(1-X_e)} = \frac{X_e}{(1-X_e)} \quad \Rightarrow \quad \boxed{X_e = \frac{K_e(T)}{1+K_e(T)}}$$

$$\Delta H^\circ_{Rx} = H^\circ_B - H^\circ_A = -20{,}000 \text{ cal/mol}$$

$$K_e(T) = K_e(T_1)\exp\left[\frac{\Delta H^\circ_{Rx}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T}\right)\right] \quad \Rightarrow \quad K_e(T) = 100{,}000\exp\left[\frac{-20{,}000}{1.987}\left(\frac{1}{298}-\frac{1}{T}\right)\right]$$

$$K_e = 100{,}000\exp\left[-33.78\left(\frac{T-298}{T}\right)\right]$$

عوضناها فوق بمعادلة ال Xe

وطلعت معنا هاي المعادلة .

$$\boxed{X_e = \frac{100{,}000\exp[-33.78(T-298)/T]}{1+100{,}000\exp[-33.78(T-298)/T]}}$$

بدي أغير قيم T وأحسب Xe وأرسمهم

TABLE: EQUILIBRIUM CONVERSION AS A FUNCTION OF TEMPERATURE

$T(K)$	K_e	X_e	k (min^{-1})
298	100,000.00	1.00	0.001
350	661.60	1.00	0.012
400	18.17	0.95	0.074
425	4.14	0.80	0.153
450	1.11	0.53	0.300
475	0.34	0.25	0.541
500	0.12	0.11	0.919

هاي ال k بنحتاجها عشان ال design equation.

$$\boxed{X_e = \frac{100{,}000\exp[-33.78(T-298)/T]}{1+100{,}000\exp[-33.78(T-298)/T]}}$$

هاي معادلة 6 بدنا معادلة ثانية يلي هي من ال EB عشان نقاطعهم مع بعض ونطلع المطلوب .

Energy Balance:

$$\boxed{X = \frac{\Sigma\,\Theta_i C_{P_i}(T-T_0)}{-[\Delta H^\circ_{Rx}(T_R)+\Delta C_P(T-T_R)]}}$$

$$\Delta C_P = C_{P_B} - C_{P_A} = 50 - 50 = 0 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Rightarrow \quad X_{EB} = \frac{\Sigma\Theta_i C_{P_i}(T-T_0)}{-\Delta H_{Rx}} = \frac{C_{P_A}(T-T_0)}{-\Delta H^\circ_{Rx}}$$

$$\boxed{X_{EB} = \frac{50(T-300)}{20{,}000} = 2.5\times10^{-3}(T-300)}$$

$T(K)$	300	400	500	600
X_{EB}	0	0.25	0.50	0.75

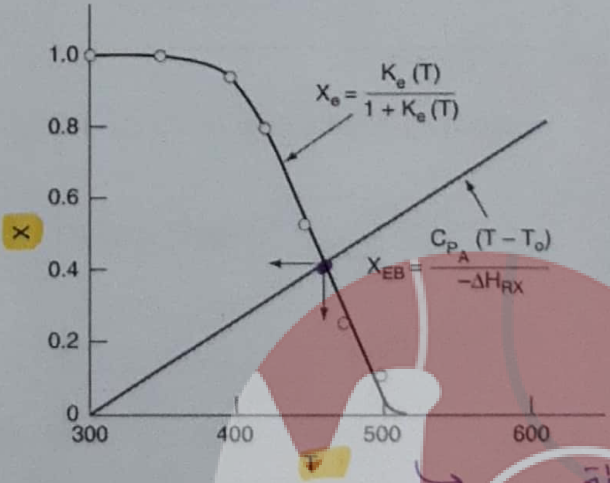
Mass Balance (Design equation):

$T(K)$	K_e	X_e	k (min^{-1})
298	100,000.00	1.00	0.001
350	661.60	1.00	0.012
400	18.17	0.95	0.074
425	4.14	0.80	0.153
450	1.11	0.53	0.300
475	0.34	0.25	0.541
500	0.12	0.11	0.919

رسمنا الجدولين مع بعض

Energy Balance:

$T(K)$	300	400	500	600
X_{EB}	0	0.25	0.50	0.75



نقطة التقاطع بتعطينا الحل للمعادلتين

The intersection of $X_{EB}(T)$ and $X_e(T)$ gives $X_e = 0.42$ and $T_e = 465$ K.

هاد مش المطلوب
المطلوب 90%
من هاي الصيغة

Calculate the CSTR Volume to achieve 90% of the adiabatic equilibrium conversion corresponding to an entering temperature of 300 K.

$$A \rightleftarrows B$$

$$V = \frac{F_{A0}X}{-r_A} = \frac{C_{A0}v_0X}{kC_{A0}\left(1-\frac{X}{X_e}\right)} = \frac{v_0X}{k\left(1-\frac{X}{X_e}\right)}$$

$$\boxed{-r_A = kC_{A0}\left(1-\frac{X}{X_e}\right)}$$

$$k = 10^{-3}\exp\left(\frac{E}{R}\left(\frac{1}{298}-\frac{1}{T}\right)\text{min}^{-1}\right) \Rightarrow k = \left(0.001\exp\left[\frac{10,000}{1.987}\left(\frac{1}{298}-\frac{1}{T}\right)\right]\right) = 0.01\exp 16.89\left(\frac{T-298}{T}\right)$$

at $X = 0.9\,X_e = 0.9(0.42) = 0.38$ → يلي بدي أشتغل عليه لأوجد ال V

From the adiabatic energy balance, the temperature corresponding to $X = 0.38$ is

عوضنا بالمعادلة يلعتنا ال EB وأوجدنا T

$$T = T_0 + \left(\frac{-\Delta H_{Rx}}{C_{P_A}}\right) = 300\text{ K} + \frac{20,000\ \frac{\text{cal}}{\text{mol}}}{50\frac{\text{cal}}{\text{molK}}}(0.38) = 452\text{ K}$$

شو يلي خلا ال X ينزل لأن الحرارة عالية بالتالي صار shift to word the reactant .

* بالحالة يلي عنا لو بدي أعمل design لل PFR أسهل بثبت الحرارة، أما لو بدي CSTR لازم أعمل cooling، يعني كأنه macro . of PFR بس كل مرة بنعمل بترد to mantain temp of 500 K .

بنلاحظ القيمة تغيرت يعني صاروا أبعد عن نقطة التقاطع، طول ما احنا بالمنطقة يلي قبل الاتزان منيح لأنو بعده مابقدر أوصل T .

From mass balance:

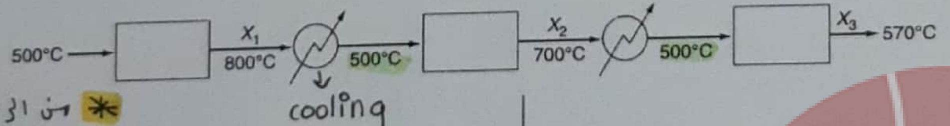
at $T = 452$ K $X_e = 0.50$ and $k = 0.322\ \text{min}^{-1}$ ← عند الحرارة يلي بالسلايد القبل من ال mass balane طلعنا xe

$$\boxed{V = \frac{(0.38)(5\ \text{dm}^3/\text{min})}{0.322\ \text{min}^{-1}\left(1-\frac{0.38}{0.50}\right)} = 24.5\ \text{dm}^3}$$

0.38 → EB

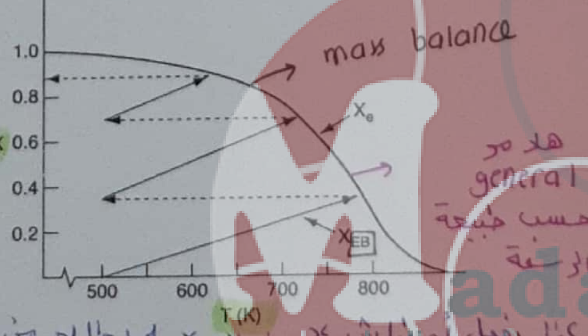
0.50 → at eq from mass balance

How to increase conversion for the exothermic reaction? ⇨ Use series CSTRs with interstage cooling



* من الرسمة بلشنا من T₀=500 و X=0 طلعت لل T لل max B تقريبا 760 وال X أقل من 0.3 عشان هيك بنبرد هاد ال stream وبرجعه للحرارة الأولية يلي هي 500K يعني كأني بلشت ال EB عند ال 500K مع ال X يلي انتهيت من من الأول وبطلع بتغير حرارة ال max B تقل برجع أبرد وهكذا لغاية ما أوصل max X طبعًا هاد الحكي اذا ال max B زي الرسمة إذا تغير ممكن تتغير (٧، ٦، ٣)

Interstage cooling used for exothermic reversible reactions



* كل مرة كنا نفعل [illegible] ال X يلي طالع من ال reactor وبنبرد وبنفعل نفعل بترتيب، تراكيز ال A بتقل لهيك الحرارة بتقل، ودايمًا بسحب excess حتى أثبت ال reaction على T=500K ،

Design of a plug flow reactor (PFR) for a series of reactions

The bellow elementary liquid-phase series reaction is carried out in a batch reactor.

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

The reaction is heated very rapidly to the reaction temperature, where it is held at this temperature until the time it is quenched.

a) Plot and analyze the concentrations of species A, B, and C as a function of time.
b) Calculate the time to quench the reaction when the concentration of B will be a maximum.
c) What are the overall selectivity and yields at this quench time?

* تحديد ال L لل reactor ليعطي max B
و min C ، وهاد الهدف من ال design
لل PFR ، مو ضروري انه ال L أكبر تعطي X
أكبر ، بدنا ال optimum length لي بعطينا ال
max X للـ desired product .

series التالي بنغير بدلالة ال ← rxn
molar flowrate

For species A:

$$A \xrightarrow[\text{endo}]{k_1} B \xrightarrow[\text{exo}]{k_2} C$$

Design equation: $\frac{dF_A}{dW} = r'_A$

Rate of disappearance of A: $-r'_A = k_1 C_A$

$$F_A = C_A v_0$$

Combine design with rate and stoichiometry equations: $v_0 \frac{dC_A}{dW} = -k_1 C_A$

The space time related to mass of packing: $\tau' = \frac{W}{v_0} = \frac{\rho_b V}{v_0} = \rho_b \tau$ ↳ Real space time

Integrating with $C_A = C_{A0}$ at W = 0 $\boxed{C_A = C_{A0} e^{-k_1 \tau'}}$

لـ هاي بتعطينا
ال profile للـ conc. مع ال
spacetime يعني معدل تغير ال v_0
مع ال volume

For species B:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

$$\boxed{C_A = C_{A0}e^{-k_1\tau'}}$$

Design equation: $\frac{dF_B}{dW} = r'_{Bnet}$

Rate of B: $r'_{Bnet} = \underset{\text{production}}{k_1C_A} - \underset{\text{consumbsion}}{k_2C_B}$

$$F_B = C_B v_0$$

Combine design with rate and stoichiometry equations: $v_0 \frac{dC_B}{dW} = k_1C_A - k_2C_B$

Substituting for C_A, dividing v_0 into W: $\frac{dC_B}{d\tau'} + k_2C_B = k_1C_{A0}e^{-k_1\tau'}$

Integrating $\boxed{C_B = k_1C_{A0}\frac{e^{-k_1\tau'} - e^{-k_2\tau'}}{k_2 - k_1}}$

* How to max B & min C :-

لما أشتق المعادلة (C_B) نسبة لـ τ وأساوي المشتقة
في الصفر هاد بعطينا الـ optimum τ ، العلاقة بين الـ
τ وال v بتكون optimum.

* اذا D كان 3in الـ v_0 ثابت وال L أصغر
حتى يعطي max B

* ليش مش optimum v ولا v_0 :-
لأن ال D بلعب دور ، اذا ال D ↓
ال L ↑ عند v معين بالتالي ال v_0 بتكون
كبير والعكس صحيح اذا D ↑ ال v_0 أبطئ
يعني لا ال v factor ولا ال v_0 factor
لهيك بناخذ ال τ

For species B:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

$$\boxed{C_A = C_{A0}e^{-k_1\tau'}}$$

$$\boxed{C_B = k_1C_{A0}\frac{e^{-k_1\tau'} - e^{-k_2\tau'}}{k_2 - k_1}}$$

Maximizing B lead derivation of C_B w.r.t τ':

$$\left[\frac{dC_B}{d\tau'} = 0\right] \Rightarrow \tau'_{opt} = \frac{1}{k_1 - k_2} In\frac{k_1}{k_2}$$

$$W_{opt} = \frac{v_0}{k_1 - k_2} In\frac{k_1}{k_2}$$

← اذا بطلع W_{opt} بقدر أطلع X_{opt}

$$X_{opt} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = 1 - e^{-k_1\tau'_{opt}}$$

← اذا τ معروفة بقدر أعرف
قديش استهلك من A ومنها
بقدر أطلع ال X

$$X_{opt} = 1 - \exp\left[-In\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_1/(k_1-k_2)}\right] = 1 - \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_1/(k_2-k_1)}$$

For species C: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ $\boxed{C_A = C_{A0}e^{-k_1\tau}}$

$$\frac{dC_C}{d\tau'} = r_C' = k_2C_B = \frac{k_1k_2C_{A0}}{k_2-k_1}[e^{-k_1\tau'} - e^{-k_2\tau'}]$$

$$\boxed{C_B = k_1C_{A0}\frac{e^{-k_1\tau'} - e^{-k_2\tau'}}{k_2-k_1}}$$

$$C_C = \frac{C_{A0}}{k_2-k_1}[k_2[1-e^{-k_1\tau'}] - k_1[1-e^{-k_2\tau'}]] \iff C_C = C_{A0} - C_A - C_B$$

Design of an isothermal, isobaric plug flow reactor (PFR) for a general multiple reactions

Consider the following parallel reactions:

Reaction 1: $A \xrightarrow{k_1} B$ $-r_{1A} = k_{1A}C_A$

Reaction 2: $2A \xrightarrow{k_2} C$ $-r_{2A} = k_{2A}C_A^2$

Mole balances:

$$\frac{dF_A}{dV} = r_A \qquad r_A = r_{1A} + r_{2A} = -k_{1A}C_A - k_{2A}C_A^2$$

← صار الها cons. في المعادلتين

$$\frac{dF_B}{dV} = r_B \qquad r_B = r_{1B} = k_{1A}C_A$$

← نتجت من التفاعل الأول

$$\frac{dF_C}{dV} = r_C \qquad r_C = r_{2C} = \frac{1}{2}k_{2A}C_A^2$$

← نتجت من التفاعل الثاني

Reaction 1: $A \xrightarrow{k_1} B$

Reaction 2: $2A \xrightarrow{k_2} C$

Rate laws $r_{1A} = -k_{1A}C_A \qquad r_{2A} = -k_{2A}C_A^2$

Relative rates

✱ $\frac{r_{1A}}{-1} = \frac{r_{1B}}{1}; \qquad r_{1B} = -r_{1A} = k_{1A}C_A$

✱ $\frac{r_{2A}}{-2} = \frac{r_{2C}}{1}; \qquad r_{2C} = -\frac{1}{2}\, r_{2A} = \frac{k_{2A}}{2}C_A^2$

Net rates

$$r_A = r_{1A} + r_{2A} = -k_{1A}C_A - k_{2A}C_A^2$$
$$r_B = r_{1B} = k_{1A}C_A$$
$$r_C = r_{2C} = \frac{1}{2}k_{2A}C_A^2$$

F ←

$\frac{dF}{dV} = r$ ✱

↳ C

↲ لهيك بدي أحول ال C ل F أو
العكس عشان أضل بدلالة شي واحد.

Stoichiometry

$$C_j = C_{T0}\left(\frac{F_j}{F_T}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right)\left(\frac{T_0}{T}\right) \Longleftrightarrow C_j = \frac{C_{A0}(\Theta_j + \nu_j X)}{1+\varepsilon X}\left(\frac{P}{P_0}\right)\frac{T_0}{T}$$

TABLE 4-3 CONCENTRATIONS IN A VARIABLE-VOLUME GAS FLOW SYSTEM

$C_A = \frac{F_A}{v} = \frac{F_{A0}(1-X)}{v}$	$= \frac{F_{A0}(1-X)}{v_0(1+\varepsilon X)}\left(\frac{T_0}{T}\right)\frac{P}{P_0}$	$= C_{A0}\left(\frac{1-X}{1+\varepsilon X}\right)\frac{T_0}{T}\left(\frac{P}{P_0}\right)$
$C_B = \frac{F_B}{v} = \frac{F_{A0}[\Theta_B - (b/a)X]}{v}$	$= \frac{F_{A0}[\Theta_B - (b/a)X]}{v_0(1+\varepsilon X)}\left(\frac{T_0}{T}\right)\frac{P}{P_0}$	$= C_{A0}\left(\frac{\Theta_B - (b/a)X}{1+\varepsilon X}\right)\frac{T_0}{T}\left(\frac{P}{P_0}\right)$
$C_C = \frac{F_C}{v} = \frac{F_{A0}[\Theta_C + (c/a)X]}{v}$	$= \frac{F_{A0}[\Theta_C + (c/a)X]}{v_0(1+\varepsilon X)}\left(\frac{T_0}{T}\right)\frac{P}{P_0}$	$= C_{A0}\left(\frac{\Theta_C + (c/a)X}{1+\varepsilon X}\right)\frac{T_0}{T}\left(\frac{P}{P_0}\right)$
$C_D = \frac{F_D}{v} = \frac{F_{A0}[\Theta_D + (d/a)X]}{v}$	$= \frac{F_{A0}[\Theta_D + (d/a)X]}{v_0(1+\varepsilon X)}\left(\frac{T_0}{T}\right)\frac{P}{P_0}$	$= C_{A0}\left(\frac{\Theta_D + (d/a)X}{1+\varepsilon X}\right)\frac{T_0}{T}\left(\frac{P}{P_0}\right)$
$C_I = \frac{F_I}{v} = \frac{F_{A0}\Theta_I}{v}$	$= \frac{F_{A0}\Theta_I}{v_0(1+\varepsilon X)}\left(\frac{T_0}{T}\right)\frac{P}{P_0}$	$= \frac{C_{A0}\Theta_I}{1+\varepsilon X}\left(\frac{T_0}{T}\right)\frac{P}{P_0}$

Isothermal and isobaric condition $\Rightarrow$ $C_j = C_{T0}\left(\frac{F_j}{F_T}\right)$

$C_A = C_{T0}\left(\frac{F_A}{F_T}\right)$ $C_B = C_{T0}\left(\frac{F_B}{F_T}\right)$ $C_C = C_{T0}\left(\frac{F_C}{F_T}\right)$

$$F_T = F_A + F_B + F_C$$

حليناه ب
بدلالة F او بنقدر
بدلالة C .

There are 7 unknowns (F_A, F_B, F_C, C_A, C_B, C_C, F_T) with 7 equations that should be solved simultaneously to obtained the desired variables. Note: these equations can be reduced to 3 with 3 variables by implicitly inserting the concentration equations with the rate ones and substitute in the mole balance equations.

Example 10.2 Parallel Reactions in a PFR

For the bellow gas-phase reactions that occur in a PFR, Pure A is fed at a rate of 100 mol/s, a temperature of 150 °C, and a concentration of 0.1 mol/dm.. Determine the molar flow rate profiles down the reactor if it is operated isothermally at 722 K and at 1 bar.

Additional information $\Delta H_{Rx1A} = -20{,}000$ J/(mol of A reacted in reaction 1)
$\Delta H_{Rx2A} = -60{,}000$ J/(mol of A reacted in reaction 2)

$k_{1A} = 10 \exp\left[\frac{E_1}{R}\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T}\right)\right] \text{s}^{-1}$ $E_1/R = 4000$ K $k_{2A} = 0.09 \exp\left[\frac{E_2}{R}\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T}\right)\right] \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}\cdot\text{s}}$

$E_2/R = 9000$ K

Solution

$$\frac{dF_A}{dV} = -k_1 C_A - k_2 C_A^2 \qquad \frac{dF_B}{dV} = k_1 C_A \qquad \frac{dF_C}{dV} = \frac{1}{2} k_2 C_A^2$$

$$\frac{dF_A}{dV} = -k_1 C_A - k_2 C_A^2 \qquad \frac{dF_A}{dV} = -k_1 C_{T0}\frac{F_A}{F_T} - k_2\left(C_{T0}\frac{F_A}{F_T}\right)^2$$

$$\frac{dF_B}{dV} = k_1 C_A \qquad \frac{dF_B}{dV} = k_1 C_{T0}\frac{F_A}{F_T}$$

$$\frac{dF_C}{dV} = \frac{1}{2}k_2 C_A^2 \qquad \frac{dF_C}{dV} = \frac{1}{2}k_2\left(C_{T0}\frac{F_A}{F_T}\right)^2$$

$$F_T = F_A + F_B + F_C$$

There are 4 unknowns (F_A, F_B, F_C, F_T) with 4 equations that should be solved simultaneously to obtained the desired variables. POLYMATH, MATHEMATICA, MATLAB, Numerical Techniques, etc.. can do the job.

Heat transfer in Non-isothermal reactors

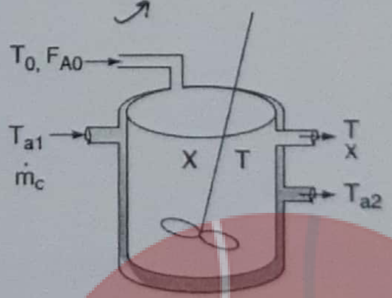
In this topic we will study the following:

- The effect of heat exchange in non-isothermal reactors on conversion

بدي أشوف ↲
تأثير إضافة أو إزالة
ال heat لل CSTR حتى نشوف كيف
ال X بزيد أو بقل .

Q هي الحرارة يلي تنقل من البين
لهاد ال Jacket إذا exo حتى يسحبها
و يطلعها والعكس صحيح إذا endo

Heat transfer in non-isothermal CSTR



Suppose the below reaction takes place in a non-isothermal CSTR, where a heating/cooling utility is introduced into the jacket around the reactor.

$$A \rightarrow B + C$$

The design equation

$$\boxed{V = \frac{F_{A0}X}{-r_A(\underset{\text{CA من ال}}{X},\underset{\text{من ال k}}{T})}}$$

The energy equation

$$\boxed{\underline{\underline{\dot{Q}}} - \dot{W}_s - F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\Theta_i C_{P_i}(T - T_{i0}) - [\Delta H^\circ_{Rx}(T_R) + \Delta C_P(T - T_R)]F_{A0}X = 0}$$

بدنا نطلع اشي له علاقة فيها

Where at this time $\dot{Q}$ varies based on the heat generated or consumed within the reaction, i.e. $\dot{Q} = f(T)$

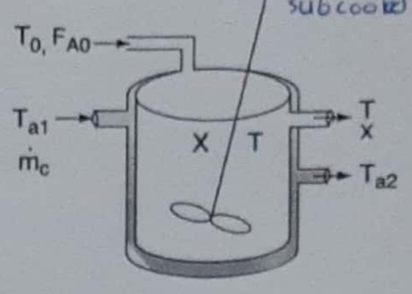
$$\underset{\text{heat transfer accros boundary}}{q} = \underset{\text{const}}{U}\ \underset{\text{ال area الملامسة وهي Func. of volume}}{A}\ \underset{\text{فرق بين T الداخلية والخارجية .}}{\Delta T}$$

q → in one phase → $m C_p \Delta T$ → ما وصلت لل boiling point حتى أضيف λ (latent heat) وما كنشي superheated لسا عنا subcooled

→ accros boundary → $UA\Delta\Theta$

بدنا نعمل E.B across ال sys الداخلي
↗ بتع ال cooling media

* An energy balance on the heat-exchanger fluid entering and leaving the exchanger is



$$\begin{bmatrix}\text{Rate of}\\\text{energy}\\\text{in}\\\text{by flow}\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}\text{Rate of}\\\text{energy}\\\text{out}\\\text{by flow}\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}\text{Rate of}\\\text{heat transfer}\\\textit{from}\text{ exchanger}\\\textit{to}\text{ reactor}\end{bmatrix} = 0$$

ال ref بحددها

$$\dot{m}_c C_{P_c}(T_{a1} - T_R) - \dot{m}_c C_{P_c}(T_{a2} - T_R) - \frac{UA\,(T_{a1} - T_{a2})}{\ln[(T - T_{a1})/(T - T_{a2})]} = 0$$

T الداخلية ←

Where C_{Pc} is the heat capacity of the heat exchanger fluid and T_R is the reference temperature

However, the heat exchange by the utility fluid is $\dot{Q} = \dot{m}_c C_{P_c}(T_{a1} - T_{a2})$

Substitute in the above energy balance ⇨ $\dot{Q} = \dot{m}_c C_{P_c}(T_{a1} - T_{a2}) = \dfrac{UA\,(T_{a1} - T_{a2})}{\ln[(T - T_{a1})/(T - T_{a2})]}$

* مرات حتى أعمل تبسيط للمعادلة
ما تكون كمية ال cooling media
سريعة جداً داخل ال jacket ما تلحق الحرارة
ترتفع لأنه دايماً flushing out ال energy
إذا كانت هاي الحالة بنبسط وبنشيل ال exp
....

* راح أفرض volume وأوجد ال X بعدين
بطلع T ومنها بطلع ال A وبرجع أطلع T وهكذا
لغاية ما الفيتم تثبت .trial &error

Solving for the exit temperature of the heat-exchanger fluid yields

From energy balance

$$T_{a2} = T - (T - T_{a1}) \exp\left(\frac{-UA}{\dot{m}_c C_{P_c}}\right)$$

Substitute for unknow T_{a2} in $\dot{Q} = \dot{m}_c C_{P_c}(T_{a1} - T_{a2})$

$$\dot{Q} = \dot{m}_c C_{P_c}\left\{(T_{a1} - T)\left[1 - \exp\left(\frac{-UA}{\dot{m}_c C_{P_c}}\right)\right]\right\}$$

For large values of the heat-exchanger fluid flow rate, $\dot{m}_c$, the exponent will be small and can be expanded in a Taylor series ($e^{-x} = 1 - x + \cdots$) where second-order terms are neglected in order to give

أول 3 حدود تقريباً الهم وزن وكل ما بعدنا بقل الها تأثير.

$$\dot{Q} = \dot{m}_c C_{P_c}(T_{a1} - T)\left[1 - \left(1 - \frac{UA}{\dot{m}_c C_{P_c}}\right)\right]$$

$T_{a1} \cong T_{a2} = T_a.$ ⇨ $\boxed{\dot{Q} = UA(T_a - T)}$

← لأن الحرارة ما لحقت ترتفع

↳ Q function of T

✱ The energy equation becomes

$$\boxed{\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\Theta_i C_{P_i}(T - T_{i0}) - [\Delta H^{\circ}_{Rx}(T_R) + \Delta C_P(T - T_R)]F_{A0}X = 0}$$

$$\underbrace{UA(T_a - T)} - \dot{W}s - F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{pi}(T - T_{i0}) - \left[\Delta H^{o}_{Rx}(T_R) + \Delta C_p(T - T_R)\right]F_{A0}X = 0$$

rearrange

$$\boxed{X = \frac{UA(T - T_a) + \cancel{\dot{W}}s + F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{pi}(T - T_{i0})}{-F_{A0}\left[\Delta H^{o}_{Rx}(T_R) + \cancel{\Delta C_p(T - T_R)}\right]}}$$

← إعادة ترتيب للمعادلة ليحتوي بدلالة X

إذا ال Cp قراب من بعض هاد الحد بكون صفر

Special Case:
No shaft work and $\Delta C_p = 0$ ⇨

$$\boxed{X = \frac{\frac{UA}{F_{A0}}(T - T_a) + \Sigma\Theta_i C_{P_i}(T - T_0)}{[-\Delta H^{\circ}_{Rx}(T_R)]}}$$

To further simplify, let $\Sigma\Theta_i C_{P_i} = C_{P_0}$ $\quad \kappa = \frac{UA}{F_{A0}C_{P_0}}$ $\quad T_c = \frac{\kappa T_a + T_0}{1 + \kappa}$

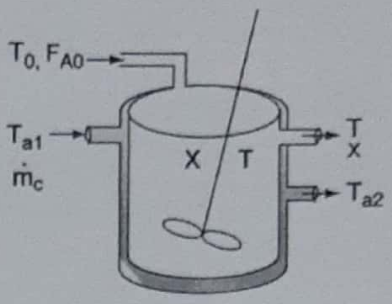
$$\boxed{X = \frac{\frac{UA}{F_{A0}}(T - T_a) + \Sigma\Theta_i C_{P_i}(T - T_0)}{[-\Delta H^{\circ}_{Rx}(T_R)]}} \Rightarrow$$

$$\boxed{X = \frac{C_{P_0}(1 + \kappa)(T - T_c)}{-\Delta H^{\circ}_{Rx}}}$$

$$\boxed{T = T_c + \frac{(-\Delta H^{\circ}_{Rx})(X)}{C_{P_0}(1 + \kappa)}}$$

How to design a non-isothermal CSTR

There are three ways to specify the sizing of the CSTR:



A. From the energy balance equation, Specify X then Find V and T

← بكون الـ X عنا دبدنا نعرف شو الـ T والـ V يلي بتحتاجهم لنحقق هلا الـ X based on molar flow rate.

B. From the energy balance equation, Specify T then Find X and V

معطينا T معينة وبنش هاي ↳ الـ T بدنا X و V

C. From the energy balance equation, Specify V then Find X and T

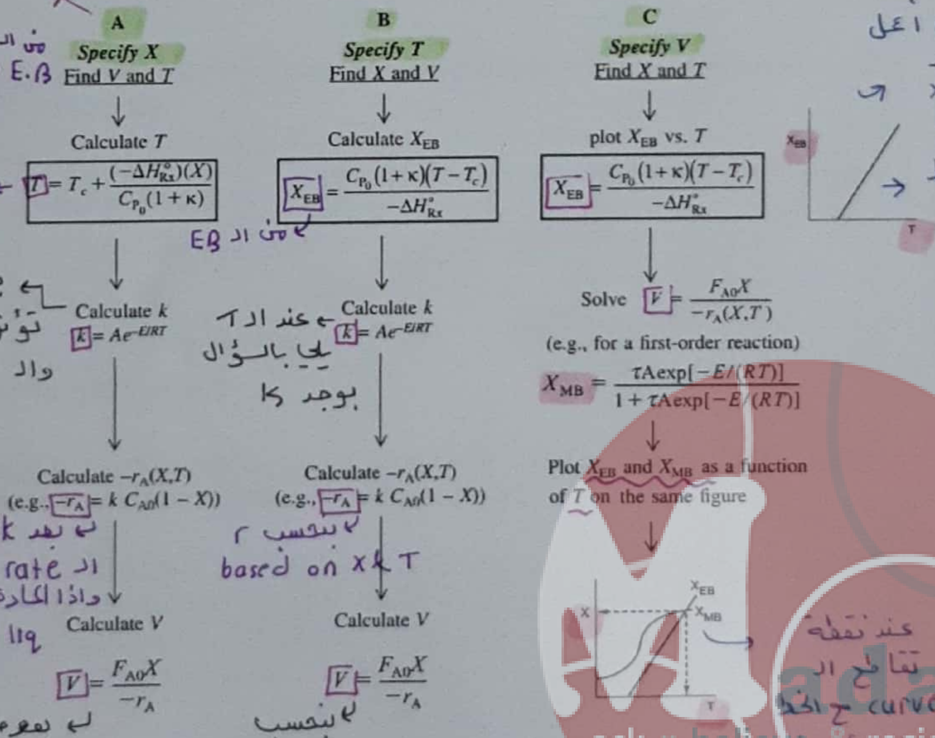
ما بهمنا الا الـ X ↳ ولا الـ T بهمنا الـ volume يلي منه راح نطلع X و T (بهمنا قديش بدنا مجاري ؟)

* لو كانت gas راح نفعل نفس الخطوات بس :-

$$C_A = C_{A0}\frac{(1-X)}{(1+\varepsilon X)}\frac{T_0}{T}$$

$$C_B = C_{A0}\frac{(\Theta_B - b/a\, X)}{(1+\varepsilon X)}\frac{T_0}{T}$$

من الـ E.B



A

Specify X
Find V and T

Calculate T

$$\boxed{T} = T_c + \frac{(-\Delta H^\circ_{Rx})(X)}{C_{P_0}(1+\kappa)}$$

← أول خطوة نحسب T من الـ E.B

Calculate k
$\boxed{k} = Ae^{-E/RT}$

← بعد T نحسب منها K ؛ الـ T تؤثر على C بس إذا كان gas phase والـ C كانت Function of T&X.

Calculate $-r_A(X,T)$
(e.g., $\boxed{-r_A} = k\,C_{A0}(1-X)$)

↳ بعد k نحسب الـ rate حسب طبيعة التفاعل. وإذا الحالة liq أو gas

Calculate V

$$\boxed{V} = \frac{F_{A0}X}{-r_A}$$

↳ بعوض X يلي بالسؤال وبطلع الـ V المطلوب.

B

Specify T
Find X and V

Calculate X_{EB}

$$\boxed{X_{EB}} = \frac{C_{P_0}(1+\kappa)(T-T_c)}{-\Delta H^\circ_{Rx}}$$

← من الـ EB

Calculate k
$\boxed{k} = Ae^{-E/RT}$

← عند الـ T يلي بالسؤال بوجد K

Calculate $-r_A(X,T)$
(e.g., $\boxed{-r_A} = k\,C_{A0}(1-X)$)

← بنحسب r based on X & T

Calculate V

$$\boxed{V} = \frac{F_{A0}X}{-r_A}$$

← بنحسب الـ V

C

Specify V
Find X and T

plot X_{EB} vs. T

$$\boxed{X_{EB}} = \frac{C_{P_0}(1+\kappa)(T-T_c)}{-\Delta H^\circ_{Rx}}$$

بدي أعمل plot لـ X_{EB} مع T → بطلع خط

Solve $\boxed{V} = \frac{F_{A0}X}{-r_A(X,T)}$

(e.g., for a first-order reaction)

$$X_{MB} = \frac{\tau A\exp[-E/(RT)]}{1+\tau A\exp[-E/(RT)]}$$

Plot X_{EB} and X_{MB} as a function of T on the same figure

→ عند نقطة تقاطع الـ curve مع الخط بكون حلّيت الـ T والـ X

X_{MB} = Conversion calculated from the mole balance

X_{EB} = Conversion calculated from the energy balance

* أو بدون رسم بحل معادلة الـ X مع الـ design وبجد X و T

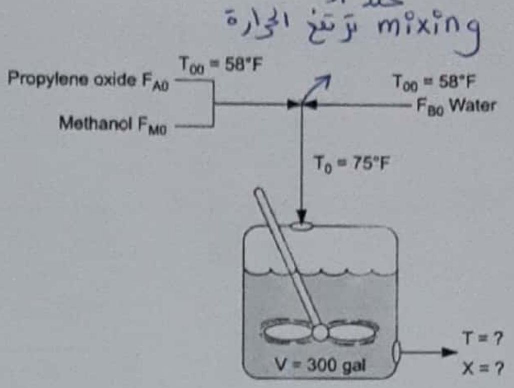
Example 14.1: Production of Propylene Glycol in non-adiabatic CSTR

الميثانول مش مهم
في التفاعل
بس بدنا نشوف
وجوده يؤثر
أو لا

Propylene glycol is produced by the hydrolysis of propylene oxide according to the below reaction. If a feed of 43.04 lb-mol/h of propylene oxide (46.62 ft³/h), 71.87 lb-mol/h methanol (46.62 ft³/h), and 802.8 lb-mol/h water (233.1 ft³/h) containing 0.1 wt % H2SO4 is fed to a non-isothermal, nonadiabatic CSTR.

The temperature of both feed streams is 58 F prior to mixing, but there is an immediate 17 F temperature rise upon mixing of the two feed streams caused by the heat of mixing. The entering temperature of all feed streams is thus taken to be 75 F.

Propylene oxide is a rather low-boiling-point substance. With the mixture you are using, you feel that you cannot exceed an operating temperature of 125 F, or you will lose too much oxide by vaporization through the vent system.



The reaction is first-order in propylene oxide concentration and apparent zero-order in excess of water with the specific reaction rate

$k = A\,e^{-E/RT} = 16.96 \times 10^{12}\,(e^{-32{,}400/RT})\ \text{h}^{-1}$

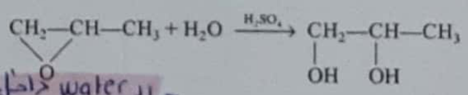
The units of E are Btu/lb-mol and T is in °R.

A is propylene oxide ($C_{P_A} = 35$ Btu/lb-mol · °F)[5]

B is water ($C_{P_B} = 18$ Btu/lb-mol · °F)

C is propylene glycol ($C_{P_C} = 46$ Btu/lb-mol · °F)

M is methanol ($C_{P_M} = 19.5$ Btu/lb-mol · °F)



$CH_2{-}CH{-}CH_3 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2(OH){-}CH(OH){-}CH_3$

الـ water داخل
كتير in excess
ماله تأثير على الـ order

$A + B \longrightarrow C$

prop. oxide
limiting

1. Can you use a CSTR as a replacement for the leaking one if it will be operated adiabatically? If so, what will be the conversion of propylene oxide to glycol?

2. If a cooling coil with 40 ft² surface is used to remove the excess heat using a large amount of cooling-water flow rate at temperature of 85 °F can be maintained. A typical overall heat-transfer coefficient for such a coil is 100 Btu/h. ft².F. Will the reactor satisfy the previous constraint of 125 °F maximum temperature if the cooling coil is used?

← إذا ارتفعت
حرارة الـ reactor
عن حد معين الـ
product لي
بطلع بتبخر ما بقدر
أجمعه، وكل ما
رفعت الحرارة X بتكون
أفضل شو نعمل؟ X عالية بهاي
الحالة بدنا الـ optimum T لي
بتعطينا max yeild للـ product وبنفس
الوقت max X .

↳ cooling coil لو حطينا الـ
يبرد على الـ reactor بحيث نحافظ على حرارة
معينة ويعطي X عالية هل هاد أحسن من الأول؟! أكيد
راح يطلع أحسن لأن الـ cooling راح يعمل controls للـ
evaporation و maintain T .

Solution

$$A + B \longrightarrow C$$

The reaction is predicted experimentally to be first-order in propylene oxide concentration and apparent zero-order in excess of water

$$-r_A = kC_A$$

$$k = 16.96\ 10^{12} \exp[-32{,}400/RT]\ \text{h}^{-1}$$

The design equation in terms of X is

$$V = \frac{F_{A0}X}{-r_A}$$

(liquid phase, $v = v_0$): $C_A = C_{A0}(1-X)$

$$\Rightarrow \quad V = \frac{F_{A0}X}{kC_{A0}(1-X)} = \frac{v_0 X}{k(1-X)}$$

→ function of X & indirectly function of T

Solving for X as a function of T and recalling that $\tau = V/v_0$ gives

$$\boxed{X_{MB} = \frac{\tau k}{1+\tau k} = \frac{\tau A e^{-E/RT}}{1+\tau A e^{-E/RT}}}$$

تطلع من ال design equation

The **energy balance** for this adiabatic reaction

$$\boxed{X = \frac{UA(T-T_a) + \dot{W}s + F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{pi}(T-T_{i0})}{-F_{A0}\left[\Delta H^o_{Rx}(T_R) + \Delta C_p(T-T_R)\right]}}$$

$$\Downarrow$$

$$X_{EB} = \frac{\Sigma\,\Theta_i C_{P_i}(T-T_{i0})}{-[\Delta H^\circ_{Rx}(T_R) + \Delta C_P(T-T_R)]}$$

Calculations:

$v_0 = v_{A0} + v_{M0} + v_{B0}$ ← هاد مفروض يكون ل A و B

$= 46.62 + 46.62 + 233.1 = 326.3\ \text{ft}^3/\text{h}$

$V = 300\ \text{gal} = 40.1\ \text{ft}^3$

بس دخل على الخط الميثانول، راح يؤثر لما أضيف v_0 زيادة عادة بديش إياها معناها أنا بدي أسويلها حل تقصد منه بالتالي بدي أزيد ال size .

$$\Rightarrow \quad \tau = \frac{V}{v_0} = \frac{40.1\ \text{ft}^3}{326.3\ \text{ft}^3/\text{h}} = 0.123\ \text{h}$$

$$C_{A0} = \frac{F_{A0}}{v_0} = \frac{43.0\ \text{lb-mol/h}}{326.3\ \text{ft}^3/\text{h}}$$

$$= 0.132\ \text{lb-mol/ft}^3$$

For methanol: $\Theta_M = \frac{F_{M0}}{F_{A0}} = \frac{71.87 \text{ lb-mol/h}}{43.0 \text{ lb-mol/h}} = 1.67$

For water: $\Theta_B = \frac{F_{B0}}{F_{A0}} = \frac{802.8 \text{ lb-mol/h}}{43.0 \text{ lb-mol/h}} = 18.65$

$$\boxed{X_{MB} = \frac{\tau k}{1+\tau k} = \frac{\tau A e^{-E/RT}}{1+\tau A e^{-E/RT}}}$$

$-r_A = kC_A$

k = 16.96 10^{12} exp[−32,400/*R*/*T*] h^{-1}

$$\Rightarrow \quad X_{MB} = \frac{(16.96\times 10^{12}\text{ h}^{-1})(0.1229\text{ h})\exp(-32{,}400/1.987T)}{1+(16.96\times 10^{12}\text{ h}^{-1})(0.1229\text{ h})\exp(-32{,}400/1.987T)}$$

$$\boxed{X_{MB} = \frac{(2.084\times 10^{12})\exp(-16{,}306/T)}{1+(2.084\times 10^{12})\exp(-16{,}306/T)},\ T \text{ is in °R}}$$

(b) *Evaluating the energy balance terms*

(1) Heat of reaction at temperature T

$$\boxed{\Delta H_{Rx}(T) = \Delta H^{\circ}_{Rx}(T_R) + \Delta C_P(T - T_R)}$$

$$\Delta C_P = C_{P_C} - C_{P_B} - C_{P_A} = 46 - 18 - 35 = -7 \text{Btu/lb-mol/°F}$$

$$\Delta H_{Rx} = -36{,}000 - 7(T - T_R)$$

(2) Heat capacity term

$$\Sigma\Theta_i C_{P_i} = C_{P_A} + \Theta_B C_{P_B} + \Theta_M C_{P_M}$$
$$= 35 + (18.65)(18) + (1.67)(19.5)$$
$$= 403.3 \text{ Btu/lb-mol}\cdot\text{°F}$$

$T_0 = T_{00} + \Delta T_{mix} = 58°\text{F} + 17°\text{F} = 75°\text{F}$
$= 535°\text{R}$
$T_R = 68°\text{F} = 528°\text{R}$

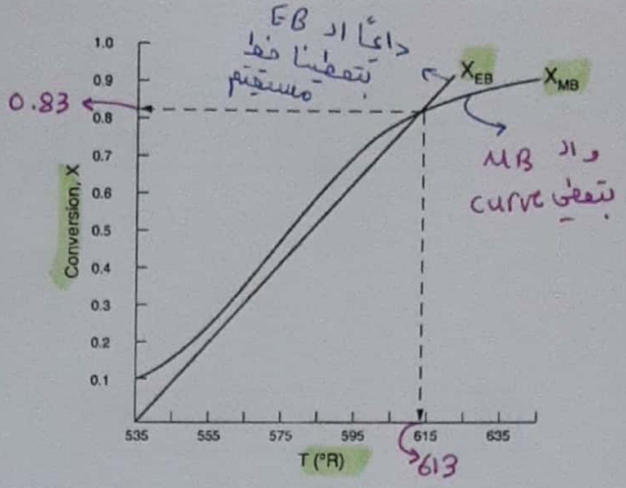
$\curvearrowleft$ الحرارة
ارتفعت نتيجة ال
mixing

$$X_{EB} = -\frac{\Sigma\,\Theta_i C_{P_i}(T - T_{i0})}{\Delta H^{\circ}_{Rx}(T_R) + \Delta C_P(T - T_R)} \quad \Rightarrow \quad X_{EB} = \frac{(403.3 \text{ Btu/lb-mol}\cdot\text{°F})(T - 535)\text{°F}}{-[-36{,}400 - 7(T - 528)] \text{ Btu/lb-mol}}$$

$$\boxed{X_{EB} = \frac{403.3(T-535)}{36{,}400 + 7(T-528)}} \Longleftrightarrow \boxed{X_{MB} = \frac{(2.084\times 10^{12})\exp(-16{,}306/T)}{1+(2.084\times 10^{12})\exp(-16{,}306/T)},\ T \text{ is in } ^\circ\text{R}}$$

T (°R)	X_{MB} [Eq. (E12-3.10)]	X_{EB} [Eq. (E12-3.14)]
535	0.108	0.000
550	0.217	0.166
565	0.379	0.330
575	0.500	0.440
585	0.620	0.550
595	0.723	0.656
605	0.800	0.764
615	0.860	0.872
625	0.900	0.980

بدنا نرسم ال EB وال MB مع ال T



Intersection point is at 83% conversion and 613 R. At this point, both the energy balance and mole balance are satisfied. Because the temperature must remain below 125 F (585°R), we **cannot** use the 300-gal reactor as it is now

عند ال 585 بصير
بتحز، وامنا طلعت عنا الحرارة
613 بالتالي طلع x منيح بس ما
فيه yield بالتالي الطريقة يلي عملت
فيها غلط فبدي أحط jacket يبرد حتى
يحافظ على حرارة أقل من 585

Part b: using a cooling to remove excess heat

The **energy balance**

$$\boxed{X = \frac{UA(T-T_a) + \dot{W}s + F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\theta_i C_{pi}(T-T_{i0})}{-F_{A0}\left[\Delta H^{o}_{Rx}(T_R) + \Delta C_p(T-T_R)\right]}}$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{X_{EB} = \frac{\Sigma\Theta_i C_{P_i}(T-T_0) + [UA(T-T_a)/F_{A0}]}{-[\Delta H^\circ_{Rx}(T_R) + \Delta C_P(T-T_R)]}}$$

$$\frac{UA}{F_{A0}} = \left(100\ \frac{\text{Btu}}{\text{h}\cdot\text{ft}^2\cdot{}^\circ\text{F}}\right)\frac{(40\ \text{ft}^2)}{(43.04\ \text{lb-mol/h})} = \frac{92.9\ \text{Btu}}{\text{lb-mol}\cdot{}^\circ\text{F}}$$

Recall that the cooling temperature is

$$T_a = 85°\text{F} = 545°\text{R}$$

$$\boxed{X_{EB} = \frac{403.3(T-535)+92.9(T-545)}{36{,}400+7(T-528)}} \Longleftrightarrow \boxed{X_{MB} = \frac{(2.084\times10^{12})\exp(-16{,}306/T)}{1+(2.084\times10^{12})\exp(-16{,}306/T)},\ T \text{ is in °R}}$$

Nonlinear equations

```
1 f(T) = x-2.084e12*exp(-16306/T)/(1+2.084e12*exp(-16306/T)) = 0
2 f(x) = x-(403.3*(T-535)+92.9*(T-545))/(36400+7*(T-528)) = 0
```

Calculated values of NLE variables

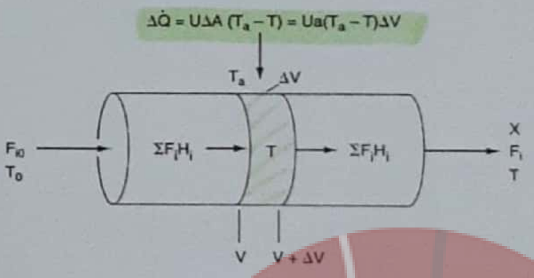
	Variable	Value	f(x)	Initial Guess
1	T	563.6994	-4.519E-08	550.
2	x	0.3632108	1.864E-09	0

$$\boxed{T = 564°\text{R and } X = 0.36}$$

* ال PFR يختلف عن ال CSTR انه ال PFR هو عبارة عن tube
معنى ال cooling أو ال heating media داخلة co أو
counter current، مثلاً إذا كان co والتفاعل exo، أول ما يبلش في تركيز
عالي راح ترتفع الحرارة وبعدين بتصير تتذبذب حسب تركيز ال reactants
بالتالي عندي variation of T of rea. & prod داخل ال reactor
وعملية التسخين والتبريد بتتغير، إذا كانت بتتغير فهل معقول انه ال Jacket
راح يكون فعال؟ الفائدة بس في المنطقة اللي منها الحرارة ارتفعت لكن لما الحرارة
تنزل مالو فايدة، عادة الحرارة تقل based on contact area اللي منها الحرارة
العالية انتقلت وال time

Heat transfer in non-isothermal PFR

Heat transfer across the length of the PFR varies with reactor length and the type of the reaction.



$$A \rightarrow B + C$$

The design equation $$\frac{dF_i}{dV} = r_i = \nu_i(-r_A)$$

The energy equation $$\boxed{\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\Theta_i C_{P_i}(T-T_{i0}) - [\Delta H^\circ_{Rx}(T_R) + \Delta C_P(T-T_R)]F_{A0}X = 0}$$

→ ما بنقدر
مباشرة نعوض
مكان Q لأن
ΔQ هاي total وإحنا
ماخدين جزء من ال volume
فلازم نعمل اشي، نحليها إما ΔQ
أو تكامل ونحليها Q

Where at this time $\dot{Q}$ varies based on the heat generated or consumed within the reaction, i.e. $\dot{Q} = f(T)$

* بالنسبة لل PFR في
عندي variation لل T لل
colant media (Ta) عند أي distance داخل ال reactor
بتتغير، سواء co أو ال counter ال Ta بتكون function of Z
كيف بدي أعمل relation بين Ta و T اللي جوا، وهاد الهدف من ال PFR

بدنا نشتق المعادلة with respect to z
أو إذا كانت ال cross section A ثابتة بنشتق
with respect to volume

*** Differentiate the energy equation w.r.t. volume, V** هنا T و X بدنا نشتق مشتقة ضرب.

$$\boxed{\dot{Q}-\dot{W}_s-F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\Theta_iC_{P_i}(\underbrace{T-T_{i0}}_{\text{بس T متغيرة.}})-[\Delta H_{Rx}^{\circ}(T_R)+\underbrace{\Delta C_P(T-T_R)]F_{A0}X}=0}$$

$$\frac{d\dot{Q}}{dV}-F_{A0}\sum_{i=1}^{n}\theta_iC_{pi}\frac{dT}{dV}-\left[\Delta H_{Rx}^{o}(T_R)F_{A0}\frac{dX}{dV}+\left(\int_{T_R}^{T}\Delta C_p\,dT\right)F_{A0}\frac{dX}{dV}+F_{A0}X\,\Delta C_p\frac{dT}{dV}\right]=0$$

إعادة ترتيب كل ال $\frac{dT}{dV}$ على جهة وال $\frac{dx}{dV}$ على جهة

Re-arrange

$$\frac{d\dot{Q}}{dV}-F_{A0}\left(\sum_{i=1}^{n}\theta_iC_{pi}+X\,\Delta C_p\right)\frac{dT}{dV}-\left[\Delta H_{Rx}^{o}(T_R)+\left(\int_{T_R}^{T}\Delta C_p\,dT\right)\right]F_{A0}\frac{dX}{dV}=0$$

بقدرش أجيبها مباشرة بكتبها عبارة عن ال rate

Substitute for the rate of reaction $-r_A=F_{A0}\frac{dX}{dV}$

بعوض هاي في المعادلة فوق.

$$\frac{d\dot{Q}}{dV}-F_{A0}\left(\sum_{i=1}^{n}\theta_iC_{pi}+X\,\Delta C_p\right)\frac{dT}{dV}-\left[\Delta H_{Rx}^{o}(T_R)+\left(\int_{T_R}^{T}\Delta C_p\,dT\right)\right](-r_A)=0$$

$$\frac{d\dot{Q}}{dV}=\frac{d(\dot{m}C_p(T_a-\mathrm{T}))}{dV}=Ua(T_a-\mathrm{T})$$

← كمية الحرارة يلي بياخذها ال cooling هي نفسها كمية الحرارة يلي راح يعطيها ال rxn وهي الحرارة يلي راح تنتقل across the wall

$$\boxed{\frac{dT}{dV}=\frac{Ua(T_a-\mathrm{T})+\left[-\Delta H_{Rx}^{o}(T_R)-\left(\int_{T_R}^{T}\Delta C_p\,dT\right)\right](-r_A)}{F_{A0}\left(\sum_{i=1}^{n}\theta_iC_{pi}+X\,\Delta C_p\right)}=f(X,T,T_a)}$$

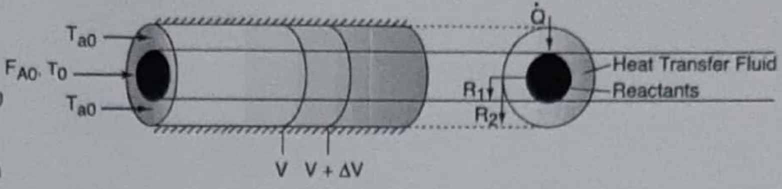
هنا 3 متغيرات بالتالي بحتاج 3 معادلات وحدة من ال design ووحدة من ال EB بالتالي بحتاج معادلة ثالثة حتى نطلع ال Ta (dTa/dV)

We need to have a relation between T_a and T

* بدنا نعمل EB على ال jacket كمان.

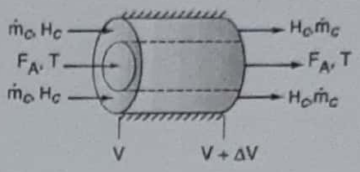
Balance on the Heat-Transfer Fluid

A. Co-current Flow



← ال feed و ال cooling
بنفس الاتجاه داخلين

$$\begin{bmatrix}\text{Rate of energy}\\ \text{in at } V\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}\text{Rate of energy}\\ \text{out at } V+\Delta V\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}\text{Rate of heat added}\\ \text{by conduction through}\\ \text{the inner wall}\end{bmatrix} = 0$$



$$\dot{m}_c H_c|_V \quad - \quad \dot{m}_c H_c|_{V+\Delta V} \quad + \quad Ua(T-T_a)\Delta V \quad = 0$$

$$-\dot{m}_c \frac{dH_c}{dV} + Ua(T-T_a) = 0$$

$$\frac{dH_c}{dV} = C_{P_c} \frac{dT_a}{dV}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\frac{dT_a}{dV} = \frac{Ua(T-T_a)}{\dot{m}C_p} = f(T,T_a)}$$

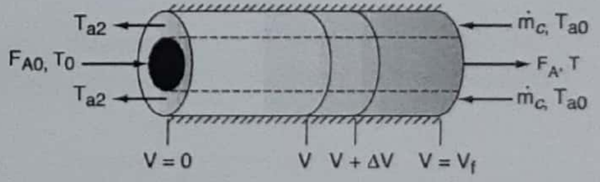
← هيك صار عنا
3 معادلات بنحلهم
مع بعض بال poly.

B. Counter-current Flow

$$\boxed{\frac{dT_a}{dV} = \frac{Ua(T_a-T)}{\dot{m}C_p} = f(T,T_a)}$$

← نفس المعادلة يلي
فوق ، بس عكسنا ال
ΔT

Balance on the Heat-Transfer Fluid



Mole balance $$\boxed{\frac{dX}{dV}=\frac{-r_A}{F_{A0}}=f(X,T,p)}$$

Pressure drop $$\boxed{\frac{dp}{dV}=-h(p,X,T)}$$

← لو كان عنا pressure drop بيصيروا 4 معادلات مع بعض .

$$\frac{dP}{dz}=-\underbrace{\frac{G(1-\phi)}{\rho_0 g_c D_P \phi^3}\left[\frac{150(1-\phi)\mu}{D_P}+1.75G\right]}_{\beta_0}\frac{P_0}{P}\left(\frac{T}{T_0}\right)\frac{F_T}{F_{T0}}$$

$$\frac{F_T}{F_{T0}}=1+\varepsilon X$$

Special case: For liquid-phase reactions, the rate is not a function of total pressure, the mole balance is

$$\frac{dX}{dV}=\frac{-r_A}{F_{A0}}=f(X,T)$$

Design of non-isothermal PFR with heat exchange (conversion approach)

Suppose the following reversible reaction takes place in a plug flow reactor where the pressure drop is negligible. The cooling/heating utility flows co-current with the reaction effluents to the reactor::

$$A+B \rightleftarrows 2C$$

1. Mole Balance: $$\frac{dX}{dV}=\frac{-r_A}{F_{A0}}$$

2. Rate Law: $$-r_A=k_1\left(C_A C_B-\frac{C_C^2}{K_C}\right)$$

$$k=k_1(T_1)\exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T}\right)\right]$$

$$K_C=K_{C2}(T_2)\exp\left[\frac{\Delta H^\circ_{Rx}}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T}\right)\right]$$

نعوض المعادلات في بعض

→ isobaric

3. Stoichiometry (gas phase, **no** ΔP):

$$C_A = C_{A0}(1-X)\frac{T_0}{T} \qquad C_B = C_{A0}(\Theta_B - X)\frac{T_0}{T} \qquad C_C = 2C_{A0}X\frac{T_0}{T}$$

4. Energy Balances:

Reactor: $$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua(T_a - T) + (-r_A)(-\Delta H_{Rx})}{F_{A0}[C_{P_A} + \Theta_B C_{P_B} + X\,\Delta C_P]}$$

Co-current Coolant: $$\frac{dT_a}{dV} = \frac{Ua(T - T_a)}{\dot{m}_c C_{P_c}}$$

→ المعادلات
هدول بنحلو مع
بعض بنقدرش أحلهم
كل وحدة لحال
ده

* Three equations: $\frac{dX}{dV}$, $\frac{dT}{dV}$ and $\frac{dT_a}{dV}$ are varies with the volume, V with three unknowns: X, T and T_a

Design of non-isothermal PFR with heat exchange (molar flowrate approach)

Similar to the reversible reaction takes place in a plug flow reactor where the pressure drop is negligible. The cooling/heating utility flows either co-current or counter-current with the reaction effluents to the reactor::

$$A + B \rightleftharpoons 2C$$

1. Mole Balance: $$\frac{dF_A}{dV} = r_A \qquad \frac{dF_B}{dV} = r_B \qquad \frac{dF_C}{dV} = r_C$$

2. Rate Law: $$-r_A = k_1\left(C_A C_B - \frac{C_C^2}{K_C}\right)$$

$$k = k_1(T_1)\exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

$$K_C = K_{C2}(T_2)\exp\left[\frac{\Delta H^\circ_{Rx}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

← حسب ال stoich
بوجد عشان r_B و r_C
زي السلايد يلي بعد ه

3. Stoichiometry (gas phase, **no** ΔP):

$$A + B \rightleftarrows 2C$$

* $r_B = r_A$

* $r_C = -2r_A$

$$-r_A = k_1\left(C_A C_B - \frac{C_C^2}{K_C}\right)$$

$$C_A = C_{T0}\frac{F_A}{F_T}\frac{T_0}{T} \qquad C_B = C_{T0}\frac{F_B}{F_T}\frac{T_0}{T} \qquad C_C = C_{T0}\frac{F_C}{F_T}\frac{T_0}{T}$$

$$F_T = F_A + F_B + F_C$$

4. Energy Balances:

Reactor: $$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua(T_a - T) + (-r_A)(-\Delta H_{Rx})}{F_A C_{P_A} + F_B C_{P_B} + F_C C_{P_C}}$$

* Co-current flow $$\frac{dT_a}{dV} = \frac{Ua(T - T_a)}{\dot{m}_c C_{P_c}}$$

* Countercurrent flow $$\frac{dT_a}{dV} = \frac{Ua(T_a - T)}{\dot{m}_c C_{P_c}}$$

* Five equations: $\frac{dF_A}{dV}$, $\frac{dF_B}{dV}$, $\frac{dF_C}{dV}$, $\frac{dT}{dV}$ and $\frac{dT_a}{dV}$ are varies with the volume, V with five unknowns: F_A, F_B, F_C, T and T_a

Example 14.2: *Isomerization of an exothermic reaction of n-butane to i-butane in non-isothermal, non-adiabatic PFR*

The isomerization of n-butane is an elementary, reversible and exothermic reaction that is carried out in the liquid phase PFR under high pressure using essentially trace amounts of a liquid catalyst. It gives a specific reaction rate of 31.1 h^{-1} at 360 K. The feed enters the reactor at 305 K. The coolant media enters at 315 K with $\dot{m}_c = 500\ kg/h$ and heat capacity of $C_{pc} = 28\ kJ/kg.K$.

$$n\text{-}C_4H_{10} \rightleftharpoons i\text{-}C_4H_{10}$$

Additional information:

$\Delta H_{Rx} = -34{,}500$ kJ/kmol

$Ua = 5{,}000$ kJ/m³·h·K.

$C_{A0} = 1.86$ kmol/m³

$F_{A0} = 14.7$ kmol A/h

Butane

$C_{P_{n\text{-}B}} = 141$ J/mol·K

$C_{P_{i\text{-}B}} = 141$ J/mol·K $= 141$ kJ/kmol·K

i-Pentane

$C_{P_{i\text{-}P}} = 161$ J/mol·K

* لو كان عنا 2 parallel rxn واحد منهم
D و الثاني U بالتالي 2 Xe يعني بدنا ندخل ال
Se بالموضوع ال r_D ← Func of X_D و r_U ← Func of X_U
بطلع عندي علاقة بين X_D و X_U هاي بعوضها بوحدة من المعادلات
ونطلع معادلة بس بدلالة وحدة من ال X إما تبعت ال D أو
تبعت ال U

Solution

$$n\text{-}C_4H_{10} \rightleftharpoons i\text{-}C_4H_{10}$$

$$A \rightleftharpoons B$$

$$\frac{dX}{dV} = \frac{-r_A}{F_{A0}}$$

$$r_A = -kC_{A0}\left[1-\left(1+\frac{1}{K_C}\right)X\right]$$

$$k = 31.1 \exp\left[7906\left(\frac{T-360}{360T}\right)\right]\ \text{h}^{-1}$$

$$K_C = 3.03 \exp\left[-830.3\left(\frac{T-333}{333T}\right)\right]$$

↓

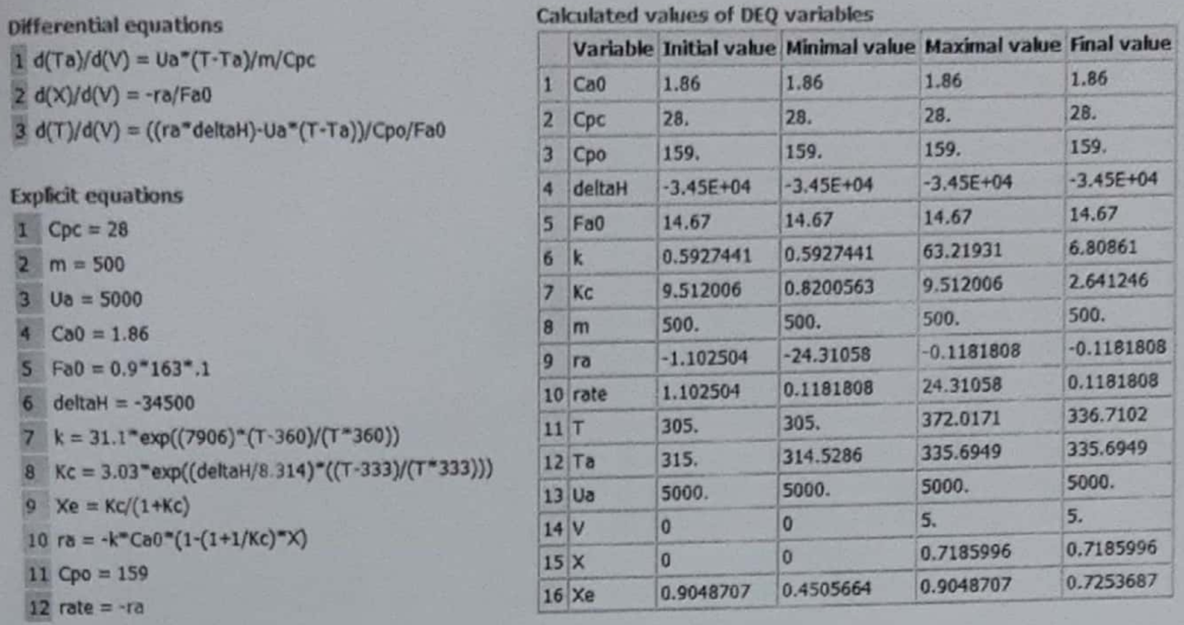
لما يكون rev
rxn أول اشي بدنا
نطلع ال Xe بحيث
ال X يلي طالبها ما تتجاوز
ال Xc يلي هي ال max

$$X_e = \frac{K_C}{1+K_C}$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{r_A\Delta H_{Rx} - Ua(T-T_a)}{F_{A0}\underbrace{\Sigma\Theta_i C_{P_i}}_{C_{P_0}}} = \frac{r_A\Delta H_{Rx} - Ua(T-T_a)}{F_{A0}C_{P_0}}$$

Co-current Heat Exchange

$$\frac{dT_a}{dV} = \frac{Ua(T-T_a)}{\dot{m}_C C_{P_C}}$$



Differential equations

```
1 d(Ta)/d(V) = Ua*(T-Ta)/m/Cpc
2 d(X)/d(V) = -ra/Fa0
3 d(T)/d(V) = ((ra*deltaH)-Ua*(T-Ta))/Cpo/Fa0
```

Explicit equations

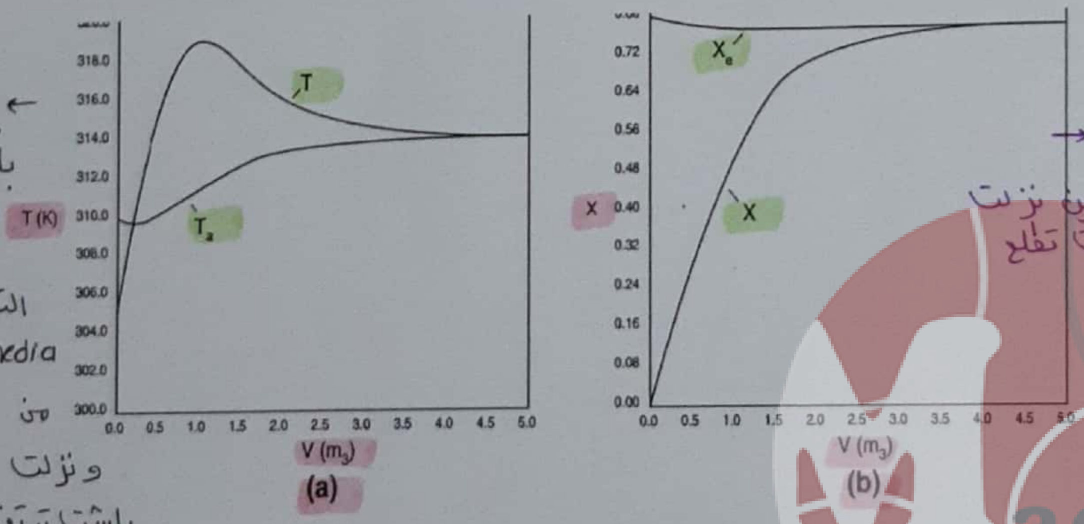
```
1  Cpc = 28
2  m = 500
3  Ua = 5000
4  Ca0 = 1.86
5  Fa0 = 0.9*163*.1
6  deltaH = -34500
7  k = 31.1*exp((7906)*(T-360)/(T*360))
8  Kc = 3.03*exp((deltaH/8.314)*((T-333)/(T*333)))
9  Xe = Kc/(1+Kc)
10 ra = -k*Ca0*(1-(1+1/Kc)*X)
11 Cpo = 159
12 rate = -ra
```

Calculated values of DEQ variables

	Variable	Initial value	Minimal value	Maximal value	Final value
1	Ca0	1.86	1.86	1.86	1.86
2	Cpc	28.	28.	28.	28.
3	Cpo	159.	159.	159.	159.
4	deltaH	-3.45E+04	-3.45E+04	-3.45E+04	-3.45E+04
5	Fa0	14.67	14.67	14.67	14.67
6	k	0.5927441	0.5927441	63.21931	6.80861
7	Kc	9.512006	0.8200563	9.512006	2.641246
8	m	500.	500.	500.	500.
9	ra	-1.102504	-24.31058	-0.1181808	-0.1181808
10	rate	1.102504	0.1181808	24.31058	0.1181808
11	T	305.	305.	372.0171	336.7102
12	Ta	315.	314.5286	335.6949	335.6949
13	Ua	5000.	5000.	5000.	5000.
14	V	0	0	5.	5.
15	X	0	0	0.7185996	0.7185996
16	Xe	0.9048707	0.4505664	0.9048707	0.7253687

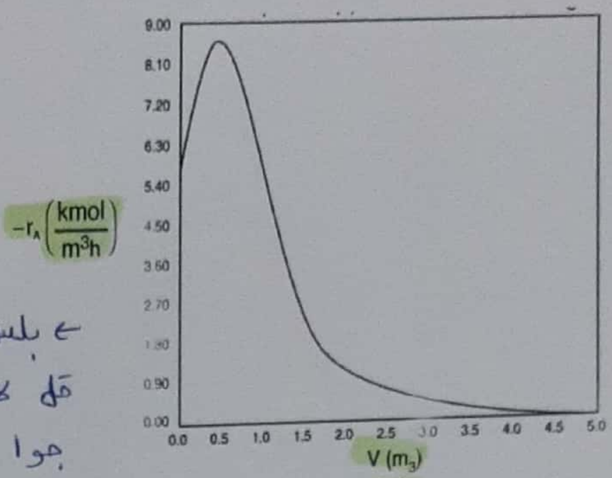
Variation of T and X vs V in exothermic, non-isothermal, non-adiabatic isomerization reaction with co-current heat exchange

← بالبداية ال T
بلشت ترتفع مع ال
volume
لأن بلش يحدث
التفاعل ، وال
cooling media داخل
من distance 0
ونزلت شوي بعدين
بلشت ترتفع حتى تمتص
الحرارة وبثبت مقدار ال T
نزل لأن صار excess
energy gen. الحرارتين وصلو لل
steady state تقريبًا عند 4.5 m³.



ال Xe
→ بلشت من
نقطة وبعدين نزلت
وال X بلشت تطلع
لوصل
max value.

Effect of reactor volume on rate of isomerization of n-butane in exothermic, non-isothermal, non-adiabatic reaction with co-current heat exchange



(c)

← بلش يرتفع الـ rate بعدين
قل لأن الـ reactant استهلكت ما ضل
جوا إلا product ، فلو بدنا نصمم
بنختار نصمم تقريبًا عند $1.5m^3$ لأن
الباقي كله waste .