

Chemical Reaction Engineering II



20
23

Perpared By:
Fatima
Arafat

Dr:
Reyad
Shawabkeh

Topic 2. Non-elementary Reactions

Objectives

- ✓ Active intermediates
- ✓ Reaction mechanism
- ✓ Pseudo-Steady-State Hypothesis (PSSH)

* ال rate هو function بـاد conc. واد stoich. وكنا نقترن سواء exo أو endo
 ال rxn الداخل يعرف بـ activation E، ال تخطاها يتم التفاعل وإذا ما تخطاها لا يتم مكاننا
 one resistant وهما ال resist. حسب طبيعة ال E لكن in reality هل التفاعل بس A يتفاعل
 مع B ويعطي C ولا فيه اشي بغير هوا احنا مش مفيتهين له ؟ في الحقيقة كل ال rxn بغير جواتها
 hidden step احنا مش مكتشفينها لأننا الفاعل (A+B → C) بس هذا التفاعل مبرد several rxn
 متواصل لا C يعني مش تفاعل واحد ، احنا كنا ننظر لتفاعل واحد لأنه هو هاد ال slowest step
 ال rate يعتمد عليه (rate of rxn is the function of slowest step)
 * بشكل عام أي تفاعل يحدث هو non-elem. لكن مرات يكون قسم صغيرة وحدة بس كبيرة وهي ال
 dominant.

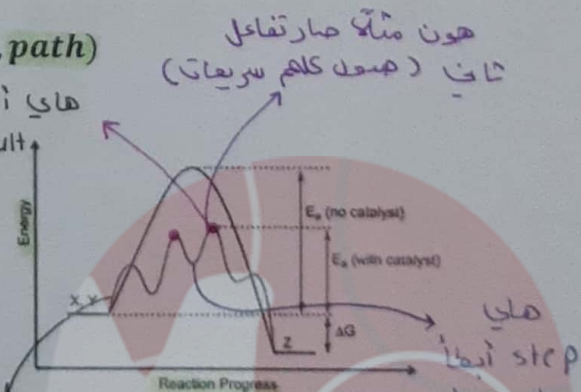
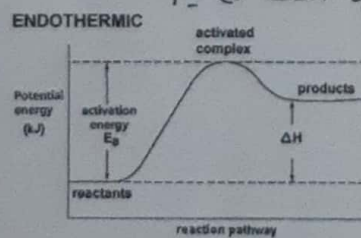
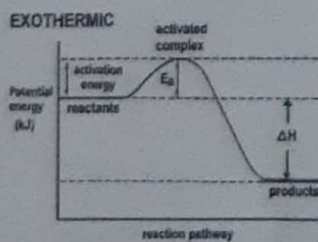
* الرسعة الثالثة تت هي اد trend الحقيقي ، بدي آخذ كل خطوة حال أُسْتغَل عليها
واُطْلِعَها rate وَاَعْمَلْهُم كَلِمَ بَعْدَاة rate وحدة ٠٠.

Definitions

- If a reaction undergoes steps of intermediate reactions, these steps can alter the reaction rate order.

Rate of Rxn = $f(C_i, \text{Stoichiometry, path})$

هائي اكر من لي جنبها يعني اذا عطيتا اليها E شان يتم
by default الاعداد راج يتم .

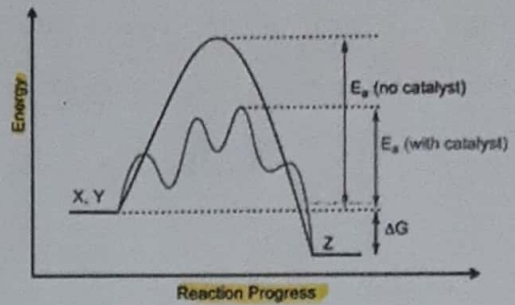


هذه الفاعل هو بفاعل
الفاعل فاعل هو

هذه لو كانت قراب من بعض حسب هيئة اد E
يعني التئين بالزو بشكل متساوي على اد rate لو
الأول 50% من اد rate والثاني 50% ومثلها اد rate
function الأول يسر في ما كنا نفعل اد elementary
معناها نسبة الخطأ كندا 50% ...

ask believe & recieve
(intermediat rxn)

- If there are intermediate steps, the **reaction constant will be varied**.
- Each intermediate reaction step has its **own activation energy** and reaction constant.
- There should be a **net rate constant** and net rate of reaction depending on the path.



له اد path ا هم من اد stoich. واد conc. لا نه ممكن اكون يشتغل على lower conc. الهم تأثير وممكن اد stoich. بمفها يكون

$$\text{Rate of Rxn} = f(C_i, \text{Stoichiometry, path})$$

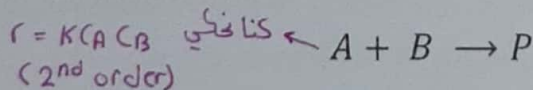
first وبعفها zero هذا يكون ب order اكي بكيتر

بالثاني تأثير هاد اد path على اد rate of rxn اكثر بكيتر من يلي متعودين عليه .

- ① A ماعد بعلامه مع A شايه مبغير عنا active A ، لو جينا A و B حالهم ما راح يتفاعلوا الا اذا علنا ignition عن طريق نرفع الحرارة او نغير الضغط او نعط catalyst يلي يلي التفاعل يتم يعني اد A به يعبره ignition واد B كان بعدين نتيجة هاد ال ignition بتكون اد product .
- * اذا يكون عندي product فيه (*) هو عبارة عن unstable prod. هاد يعني سرعة كبيرة .

Example

* For a general chemical reaction:



* This reaction undergoes steps such as

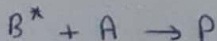
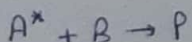
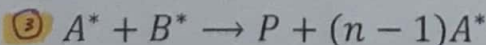
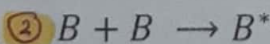
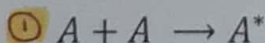
$A^* \rightarrow$ active intermediate
very aggressive

يتفاعل مع اشي ثاني بسهولة
unstable reaction steps

خفيفي
بسرعة

هذا اد

in reality ما بنشوفه
active inter. لانه خفيفي بسرعة .



⋮

and so on ...
فناكثير تفاعلات بس
السطارة كيف تقير اي من
هذه التفاعلات بنعشره . non-elem.

Therefore, what are the possible paths of intermediate steps to mimic the real reaction behavior?

كل واحد من التفاعلات له contribute

overall path of rxn ممكن الاول له contribute بنسبه 40% والثاني 10% والثالث 50% معناها اد rate يتأثر الاول والثاني بنسبة عالية بينما يتأثر في الثاني بنسبة قليلة بفعلها ، باز elem. كان عنا اكثر من step بتكون لتفاعل واحد كان اد contribute له 100% او 1% اد rate تتأثر بس فيه .

شأن أنواعه أو rxn يلي يحدث فيها active interme. كعدي
 أنواع من أو rxn مباشرة كما نلاحظ فيها بنوعه. انه أو rate of

rxn, non-elementary

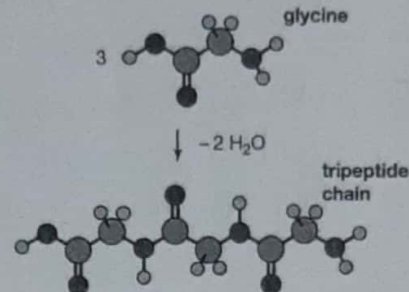
* all reactions are non-elementary, there are some special case elementary such as acid base reactions.

Types of active intermediate

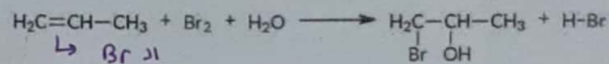
① Free radical (one or more unpaired electron(s)

④ Polymerization reactions

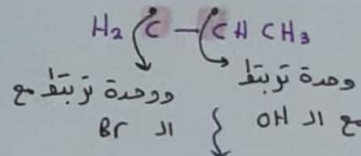
Formation of tripeptide chain



⑤ Ionic intermediates



كسر الرابطة الثانية



أو مرة ينشأ بينهم

Pseudo

Product

Final product

على أو case يلي بدنا. ايلجا.

Fast بحيث أو rate يتبعها

معنى محسوس ولا ملحوس

بالتي يعتبر zero أو

Inter. steps يكونو

Fast enough مقارنة

Final rate يلي بدني

أيام أو الخطوة الأبطأ أو

the rate of formation of

product or rate of

consumption of reactant.

Pseudo-Steady-State Hypothesis (PSSH)

① Each active intermediate is fast enough so that the sum of its rates is negligible.

② All rates of active intermediates are elementary ones.

Finding the reaction mechanism

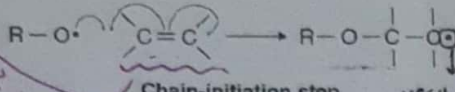
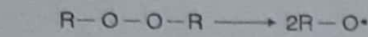
- ① Assume an active intermediate
- ② From experimental data, develop a rate equation
- ③ Based on the developed rate expression, search for a mechanism
- ④ Use the Pseudo-Steady-State Hypothesis
- ⑤ Eliminate the concentration of intermediate species
- ⑥ Substitute the intermediate species in the rate equation

elementary in nature

و ما مل جمعهم non-elem.

** All intermediate steps are considered elementary, however the net is non-elementary.

هاد stable compound



Chain-initiation step

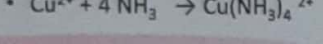
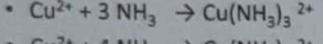
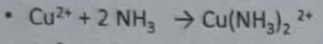
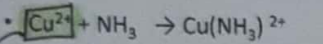
very active electron density

عالية بالتي فيه electronegativity

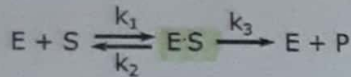
هذا أو part بالتي بقدر

يهاجم أي part ثانية from another reactions

② Complexation reactions



③ Enzymatic reactions



في جسم الإنسان عنا كثر

أنزيمات (E)، الجلوكوز (S) ما

يستعمله الإنسان بوجد الإنزيم يلي يفضيه

البكتيريا راح يرتبط الجلوكوز (S) مع الإنزيم (E)

ليفضيه very active وهي (E.S) nonstable

الستر في استعمله الإنسان حول Two or three

diff. rxn واحد منهم rev والثاني irr.

عبارة عن، عادة إذا وجد

ion مع org comp.

aggressive على أو org

comp زي أو Br بيبي

يكسر الرابطة ويتكون عنا

active species

① Free radical

Free يعني Pre-removed و radical يعني بنف و بن ما كان و بين مانف بدمر .
 في الجملات ، ad blood stream عادة يتكون فيه سكر و جلوكوز و دهون و فيتامينات
 و Nutrition ، بطريقة معينة مارنا distr. بال nutrition ، واحد من همدون المركبات
 ينكر بطريقة غير طبيعية بالتالي مار عدي 2 parts يتكون active (الجلوكوز سهل انخر) اذا
 انكر بهاجم البروتينات والدهون و يعمل compensation معها و يعطينا new product .
 Free radical يتكون موجود على شكل جذور حرة داخل ال sys .

② complexation reactions

بعض ال metals طبيعتها بوجود ال amonia أو ال OH يتكون more than one anion
 على نفس ال cation

لو كانت ال amonia موجودة in excess آخر reaction هو ال most stable

* كل وحدة من همدون ال steps ، ال rate بس مش كلم نفس ال rate ، ممكن كلم يتكون
 نفس ال rate و هاي أسوء case لأنه كله متساوي يعني كلم . contribute .

حسب ما أنا أضيف amonia ال rate of rxn بتغير .

④ Polymerization reactions

البلمة هي عبارة عن org. comp. زي الفيشان و بعض build up ال carbon تربط مع بعض بس بدك
 ignition نضيف عليهم initial material ليعبر التفاعل .

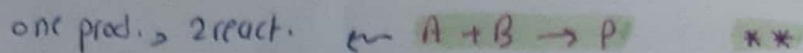
ممكن المركب ال سلا كبيرة 50000 ، 30000 .. و بعضها ممكن 3000 أو 4000 شوي
 جلي هاد المركب من مركب متغير بعض عدي high density حسب طبيعة ال build up rxn
 قاعدة بغير داخل هذا التفاعل .

الفلوفا بتعت الأكل شفافة و هششة و نفس الحادة بلاق ماسورة اني معب ثيها و قاسية مع . انه نفس
 الحادة بس الثانية مرت بمراحل rxn كثيرة حتى أعطيت final product .



Finding the reaction mechanism:-

ما بقدر أفضل در rate of rxn، الا لما أستوفيه حسوس و مملوس بين ايدي يعني بروج على ايجتر.



بشيت تركيز واحد من در reactant مثلاً B و بعير آخر بـ A و بتطلع كيف در rate ستر الترتيب تبعه بزيرو لا يتفق مع تغيير در A و بعير بشيت در A و بعير در B و بتستوف اذا در rate ثابتة يعني B ما لها تأثير هل بزيرو مؤدياً ولا عكسياً (يعني التركيز في المقام)، بعدين بشيت واحد من در reactant و اهد كمية من در product مع در reactant و آخر تركيز در product مع در reactant بنفس الوقت و بتطلع على در Final rate r_{for} .

هي عبارة عن تغيير diff conc در reactant و لا product & monitor the rate of reactions.

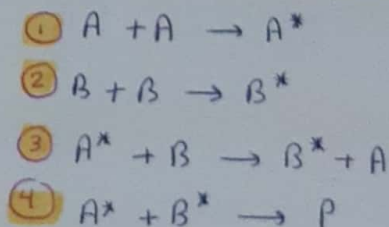
* خلعتنا الـ exp وطلعنا در rate :-

$$r = \frac{k[A][B]}{1 + [B]}$$

من هلا در rate راجح افرض intermediate steps

مثلاً <=

* هاي كلها فرضيات افترضتها يعني يطلع منهم 3 مع و اباق ما اناهم تأثير هاي الـ 3 بي انا فرضتها هي راجح اُستغل عليها بعدين for determination of the rate expression



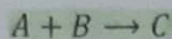
④ بدنا نفرض در rate سكر active inter.

يساري zero ($r_{A^*} = 0$, $r_{B^*} = 0$)

اذا كان يساري zero بقدر اطلع در A^* خالها، در conc، الها هو other $\downarrow$ Punc و نفس الاشئ در B، و بعدين باخذ در B^* و در A^* و بعونها با در Final rate equa. بطلع عندي در rate expression.

Example 2.1 Chain Reaction

The following reaction undergoes several intermediate steps. Suggest some of these steps and use PSSH to deduce the rate equation.



Solution

The possible intermediate reaction steps are:

- 1) - $A + A \rightarrow A + A^*$
- 2) - $B + B \rightarrow B + B^*$
- 3) - $A^* + B \rightarrow A + B^*$
- 4) - $B^* + A \rightarrow B + A^*$
- 5) - $A^* + B^* \rightarrow C$
- 6) - etc...

همه فرجه‌ها را می‌توان
 با عبارات کینتیکس بیان کرد
 راجع به این 3 و 4 و 5 هم
 انقضی

elementary

$$r_1 = -k_1 C_A^2$$

$$r_{11} = -k_{11} C_B^2$$

$$r_2 = -k_2 C_A^* C_B$$

$$r_{22} = -k_{22} C_B^* C_A$$

$$r_c = k C_A^* C_B^*$$

slowest step

which one the
 slowest step in
 this rxn :-

دراست‌ترین و آهسته‌ترین
 rate of formation or
 of product or rate
 of consumption of
 reactant

بما به عین اکثری
 product از آن‌ها
 C

* The rate of formation of the product C is:

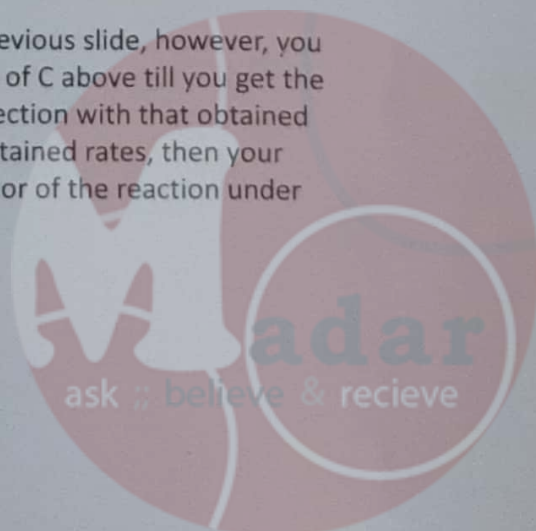
$$r_c = k C_A^* C_B^*$$

من‌های بی‌اوجده
 expression لا C_A^* و C_B^*
 و آن‌ها را به‌یاد معادله
 و بی‌اوجده از
 final rate of rxn.

Therefore, a rates of intermediate species, C_A^* and C_B^* are needed. Form their rates one can get the concentrations of these intermediates and use that in the above rate equation.

As a hint, choose intermediate reaction equation that contains the minimum number of other intermediates so to avoid substitution of several unknowns at each substitution step.

You have the choice to choose any of the equations listed in the previous slide, however, you need to repeat your choice several times and substitute in the rate of C above till you get the obtained theoretical rate of formation of C obtained from such selection with that obtained from the experimental values. If you have a match between the obtained rates, then your assumed intermediate reaction are valid and mimic the real behavior of the reaction under investigation.



From the above intermediate reaction steps, assume the bellow reaction equation are dominant for the production of C

- 1) - $A + A \rightarrow A + A^*$ ✓ . * $r_1 = -k_1 C_A^2$
 × 2) - $B + B \rightarrow B + B^*$ $r_{11} = -k_{11} C_B^2$
 3) - $A^* + B \rightarrow A + B^*$ ✓ . * $r_2 = -k_2 C_A^* C_B$
 × 4) - $B^* + A \rightarrow B + A^*$ $r_{22} = -k_{22} C_B^* C_A$
 ③ & ① 5) - $A^* + B^* \rightarrow C$ ✓ . * $r_C = k C_A^* C_B^*$
 ⑤ & 6) - etc ...

هم اد
valid rate
والباقي
non-valid

* بدي افلع expression
 لا CA^* واد CB^*
 اسلم اي برى اد
 according the PSS H 2
 * the rate of active intermed.
 equal zero.

- ① $A + A \rightarrow A + A^*$ $r_1 = -k_1 C_A^2$
 ② $A^* + B \rightarrow A + B^*$ $r_2 = -k_2 C_A^* C_B$
 ③ $A^* + B^* \rightarrow C$ $r_C = k_3 C_A^* C_B^*$

The rate of formation of the product C is:

$$r_C = k_3 C_A^* C_B^*$$

Formation ← consumption

$$r_A^* = k_1 C_A^2 - k_2 C_A^* C_B - k_3 C_A^* C_B^* = 0$$

اعادة ترتيب
 عشان خلص
 CA^* كايها
 على مجهول

$$C_A^* (k_2 C_B + k_3 C_B^*) = k_1 C_A^2$$

جينا نخلصها
 عيناها
 ٥٥

$$C_A^* = \frac{k_1 C_A^2}{(k_2 C_B + k_3 C_B^*)}$$

Similarly the rate of intermediate r_B^* :

$$r_B^* = k_2 C_A^* C_B - k_3 C_A^* C_B^* = 0$$

All intermediate
 reaction steps have
 negligible rate
 i.e. $r^* = 0$

$$C_B^* = \frac{k_2 C_A^* C_B}{k_3 C_A^*} = \frac{k_2 C_B}{k_3}$$

* بديا نخلص من اد
 CA^* طلع عنا
 CB^*
 عشان خلص هاي المسئلة
 بقومنا الترتيب بيقول
 اد CA^* جا اد CA^*
 ونطلع expression
 مشترك
 elimination
 subtraction

ask :: believe & receive

* ار steps كلهم contributed لكن الأول
كان dominant. التفاعل الأول يغطي نفس ار
E معناها التفاعلين الثانيات يجتمعوا بانفس الثاني

$$C_A^* = \frac{k_1 C_A^2}{(k_2 C_B + k_3 C_B^*)}$$

$$C_B^* = \frac{k_2 C_A^* C_B}{k_3 C_A^*} = \frac{k_2 C_B}{k_3}$$

Substitute for C_B^* in C_A^* :

$$C_A^* = \frac{k_1 C_A^2}{\left(k_2 C_B + k_3 \frac{k_2 C_B}{k_3}\right)} = \frac{k_1 C_A^2}{2 k_2 C_B}$$

Then, the net rate of formation of C is:

$$r_C = k C_A^* C_B^* = k_3 \left(\frac{k_1 C_A^2}{2 k_2 C_B}\right) \left(\frac{k_2 C_B}{k_3}\right)$$

net rate of rxn $\leftarrow r_C = \left(\frac{k_1 C_A^2}{2}\right)$
يجمع كل ار
active intermediate

* بيتا نعلم كيف راج نفرض ار
intermediat rxn المصنع
* هاد الحكي طلع من many exp
data وطلعو بنتيجة ان هذا التأثير

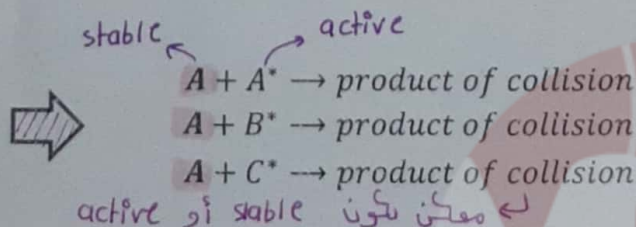
Searching for a mechanism

Observe your rate data trend based on concentration of the reactants and products, then predict a rate equation that fits your experimental data

- If there is a species that having a concentration in the denominator, for example C_A , then the species A is probably colloid with an active intermediate.

Example:

$$r = \frac{k_1 C_A^2}{1 + k_3 C_A}$$



(It is not necessarily all above equation occur at the same time, but at least one equation should exist in the intermediate steps)

* اذا قهرنا conc

لأي مادة في
نظام معناها هي
المادة قاعدة تفاعل
مع (active inter.)

وتفطيني another
product (بدها تفاعل
مع ار سواد A^*
أو B^* أو C^*)

ask :: believe & activate

إذا ظهر عنا const كانه في المقام (مش)
 const مع اشي ثاني (معناة active inter.)
 قاعد يتحول product سواء stable أو unstable.

Searching for a mechanism

2. If a **constant** appears lonely in the denominator, this indicates a spontaneous decomposition of the active intermediate to a product.

Example:

$$r = \frac{k_1 C_A^2}{k_2 + k_3 C_A}$$



$A^* \rightarrow \text{product of collision}$

$B^* \rightarrow \text{product of collision}$

(It is not necessarily all above equation occur at the same time, but at least one equation should exist in the intermediate steps)

3. If a species appears in the nominator, it is expected that the active intermediate will appear in the reaction step

Example:

$$r = \frac{k_1 C_A^2}{k_2 + k_3 C_B}$$



$A \rightarrow A^* + P$

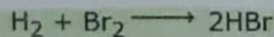
إذا ظهرت
 مادة في البسط سواء A
 أو B معناة هاي اعادة
 مآدة يتحول (*) +
 اشي ثاني هو .

* من اد exp data يلي علنا في اغير طوع
 عنا expression، بناءً على هـول اد 3 قواعد بقدر
 اتنبأ 70٪ مع من اد intermediate steps .

① هذا التفاعل هو First order ، كلما زدت تركيز H
 rate يزيد معاه linearly (لا مقلنا ما ثبتنا اد Br
 وزدنا تركيز H ، كلما ضاعفت rate ينضاعف ، 3 اضعاف
 3 اضعاف ومثلها ...

Example 2.2 Chain Reaction

Consider the production of hydrogen bromide from reaction of bromine with hydrogen?



* Experimental data for this reaction provided the following observations for its rate law:

- ① ➤ First order with respect to the H_2 concentration.
- ② ➤ Nearly independent of the HBr concentration at low HBr concentrations, and decreases with increasing HBr concentrations at high HBr concentrations.
- ③ ➤ Three-halves order in Br_2 at low Br_2 concentrations and one-half-order in Br_2 at high Br concentrations.

② بلشت بالتجارب ، بالبداية اد HBr كان تركيزه قليل فكان اد rate ثابت لكن لما زاد تركيز اد HBr داخل اد container بلش اد rate يتغير ، آخر التفاعل ما بلش اد HBr كبر اد rate بلش يقل .
 ③ اد rate ما تركيز اد Br_2 كان قليل في البداية كان $\frac{3}{2}$ ، كلما اد Br_2 زاد مرة اد rate يزيد مرة ونصف ، بعد ما زاد تركيز اد Br_2 صار اد rate $\frac{1}{2}$ بدل $\frac{3}{2}$.

* آخر اشي في const في اقسام (لوقسفت على Br_2 او HBr يعني صارنا 1) ، مادام فيه (+) يعني فيه const

Solution

- First order with respect to the H_2 concentration.
- Nearly independent of the HBr concentration at low HBr concentrations, and decreases with increasing HBr concentrations at high HBr concentrations.
- Three-halves order in Br_2 at low Br_2 concentrations and one-half-order in Br_2 at high Br concentrations.



$$r_{HBr} = k_1 C_{H_2} \rightarrow \text{First order}$$



$$r_{HBr} = \frac{k_1 C_{H_2}}{\text{something} + C_{HBr}}$$

عما يزيد الـ conc
او HBr rate
راح يقل معناها



$$r_{HBr} = \frac{k_1 C_{H_2} C_{Br_2}^{3/2}}{C_{Br_2} + C_{HBr}}$$

HBr جاي في
القام ، و اذا كان
تركيزه قليل معناها
في something ثاني
عامله damage
ملغي تأثيره لو
 $C_{HBr} = 0.1$ و
 0.1 و 1 ، 1 ، 0.1
ما لها تأثير ، لو كان HBr
عالي يعني او C_{HBr} اعلى
من او something باقالي او
rate يقل

اذا Br_2 زلات يعني
 $C_{HBr} < C_{Br_2}$
له هاي بتكون مفعلة
↓

$$r = k_1 C_{H_2} C_{Br_2}^{3/2}$$

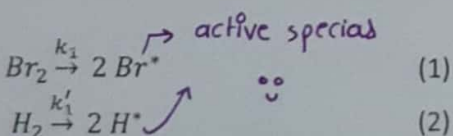
$$r = k_1 C_{H_2} C_{Br_2}^{1/2}$$

هاد الـ exp.
لي بدنا نقارن
فيه

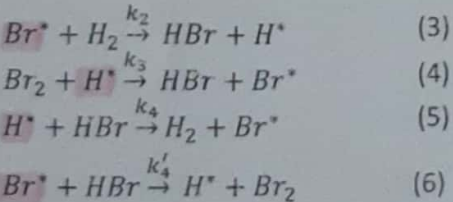
$$r_{HBr} = \frac{k_1 C_{H_2} C_{Br_2}^{3/2}}{C_{Br_2} + C_{HBr}}$$

The possible intermediate steps will be:

Initiation:



Propagation:



Termination:



First solution

Assume equations 1, 3, 4, 5, and 7 are applied only, while there is no reaction occurs based on equations 2, 6 and 7

* بدنا نكفي عن الـ mechanism بالنسبة لـ inter. step لي بتأثر على هذا الـ rxn و بتخليه يكون بهاي العورة بدل ما يكون elem. (K(H₂(Br₂)) مثلاً ، لي خلية يتوسطها هيك هو انه فيه more than one active inter. then rates are the same, they inter. steps are slow rate بتأثر للثانية و غيرت الـ rate بهاي العورة .

لما ازيد تركيز Br_2 او Br_2 rate يقل يعني
 Br_2 موزوني في اقسام ، اذا تركيز Br_2 قليل
او C_{Br_2} تكون مفعلة مقارنة بـ HBr و $rate$
 $3/2$ يعني في اشي فوق قوة $3/2$ ، يعني اذا الـ
 $rate$ يتأثر at low conc. معناها في البسط ، و اذا
او low conc. ما له تأثير على الـ $rate$ بتكون باقسام ،
 Br_2 عند تركيز عالية الـ $rate$ صار يقل معناها برحوني في
 Br_2 في اقسام (زيادة او Br_2 بتقل تأثيره على الـ
(rate

assumption همدك كلهم
من عنا ، ممكن كذا عن
 $H^* + Br^* \rightarrow HBr$

* الخلاصة :-

① إذا كان $rate$ يزيد مع زيادة تركيز المادة سواء كان تركيز حليل أو عالي معناها هي المادة مغروم في البسط ∞ .

② إذا $rate$ expression $non-elem.$ بدو يكون فيه بسط ومقام ($elem.$ يكون بسط) والمقام بدو يكون فيه $(something + const)$ عشان لو $something$ كان zero ما يغير المقام zero وار $rate$ يغير ∞ .

③ إذا $rate$ يقل مع زيادة التركيز يكون هاي في المقام (لها تأثير عكسي) ∞ .

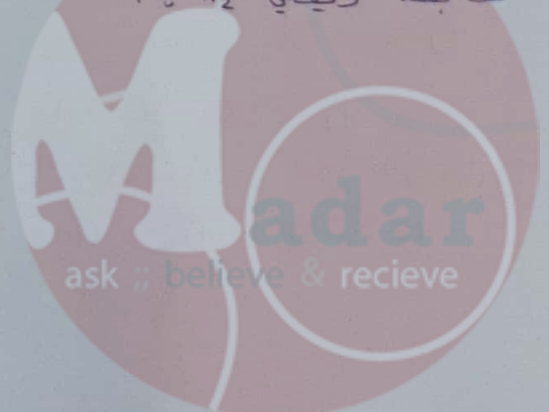
* عند ترايز قليلة $rate$ يكون ثابت ، يعني في اشي بيشل تأثيرها عند ترايز قليلة وبفضل موجودة في المقام .

* Types of rxn's of inter. steps :- ∞

① **Initiation** $\Rightarrow$ لما يغير $contact$ مع بعض Br_2 مستقيل يتفاعل مع H_2 في $normal$ condition ، الوجود $something$ يحفزهم على بعض ، ابداي الكحلة الأولى $initiation$ ، انه Br_2 راح يتكسر $active$ species (Br^*) ونفس الاشي H_2 راح يتكسر معاني Br_2 يتكسر وار H_2 يعزل بجاسة $(radical)$ عذري كثير $possible$ ، بس هون راح نضرمي انه 2 reactant حار ، اهم $initiation$ وتحوّل $active$ spec. ∞ .

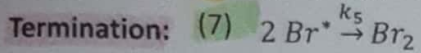
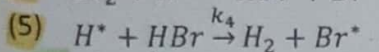
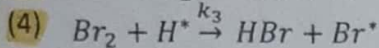
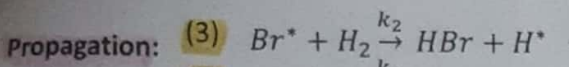
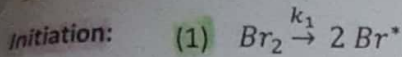
② **Propagation** $\Rightarrow$ حوطني بغير داخل $mixture$ بحيث يعم rxn ، كل $active$ inter. يتفاعل مع $something$ سواء $stable$ comp أو $radical$ comp أو $active$ comp ∞ .

③ **Termination** $\Rightarrow$ بغير إذا واحد من $reactant$ انتهى ، لو كانت $limiting$ هي Br_2 وار H_2 كانت $excess$ ، Br_2 يعزل يتكسر ويتحوّل H_2 $(radical)$ لما خالص Br_2 ويتحوّل HBr ابداي لما خالص Br_2 لما انه ما خالص بطلع H_2 ، انه $Free$ radical وار $product$ ما تار باد $Free$ radical ، إذا $Free$ radical بجمع يتجمع على بعضه ويغطي H_2 ∞ .



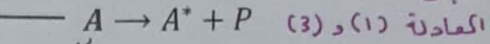
* بدي أنقل عليهم واحد واحد وأسرف
 دى بي كان dominant ومأثر أكثر
 اذى ابدى أستغل عليه وأسرفه جيتون
 سرت اذ rate of rxn بالنهاية (هون)
 احنا بس بديا نطلع rate expression
 ونقارنه مع ال exp. data

first solution: Assume equations 1, 3, 4, 5, and 7 are applied

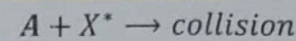


$$r_{HBr} = \frac{k_1 C_{H_2} C_{Br_2}^{3/2}}{C_{Br_2} + C_{HBr}}$$

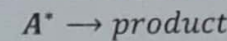
Nominator (species): هيا القاعدة تتعلق على



Denominator (species): اذا الكادة في



Denominator (Constant, k):



* أنا بفرمن

solution

ويجرب و...

steps selecting هيا ال
 searching of mecha. كان يعقد على ال
 لما كان الكادة في البسط هيا راح سقول
 active inter. (spec + product) و اذى في
 stable active راح تتفاعل مع
 و تقى product اذى ظهرت اذ Br_2 في
 البسط معناها لازم اذ Br_2 تقى Br^* ونفس
 الاشي ل H_2 .

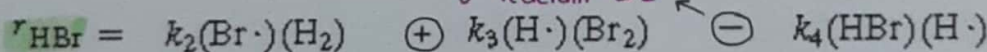
* اذى بالبراية بحث assumption و يتطبق عليهم
 القواعد و لي ما بتقسي عليها القواعد بتفسلها .

* اذى steps هدف لازم على الاكمل يكون عنا
 وحدة initiation و وحدة termination و اذى ما
 من init. التفاعل ما بتشتغل و اذى ما فيه term.
 يعني التفاعل شغال ما فعلن .

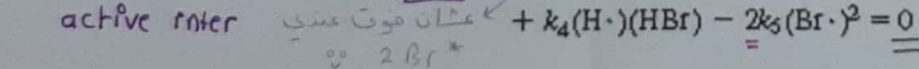
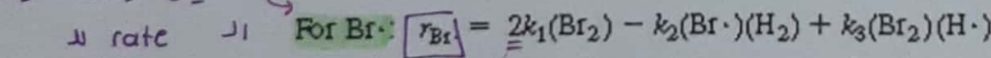
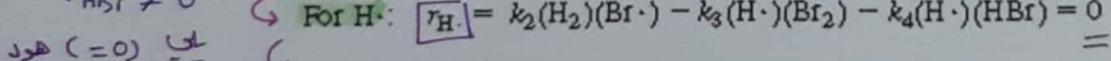
اذا كان عنا const (لازم يكون عنا
 و const معناها اذ active spe
 بتقول و stable و معادلة (7)

(5) & (4) & (3) ← هدف بديا نستغل عليهم

من هون الكعادلات جتاج اوجد اذ rate of
 producing prod. اذ rate of com. of reac. و اذ
 عندي أكثر من reactant و واحد product ليهك الأسهل
 نطلع اذ rate و نقارن



* PSSH :- $r_{HBr} \neq 0$

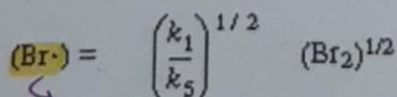
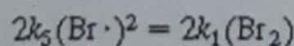


* Adding last two equations

بنلاحظ ان معادلة ال r_{H^*}

فيها H^* و اذ Br^* ونفس الاشي
 ل r_{Br^*} ، معناها عندي

خيارات، اما بعمل substitution
 اذ addition substitution حيث اتخلص
 وحدة من الثانية . (هون عننا
 addition لان في اشياء مشتركة
 راح تكسفل مع بعض .



function of
 conc. of Br_2
 & constant

بنلاحظ ان كل اجزاء

الكعادة جنهم (*) و انا ما

بقدر اتمسها بالتالي لازم اكاملها

هل (H^* & Br^*) عشان بالنهاية

بدي على لي في اذ rate سواء

reactant أو product يكونو

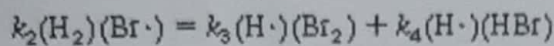
stable و راح اتمسك كل الكعادلات

لي فوق و بسوف وين اجبت اذ H^* و اذ Br^*
 و بخلصهم في اذ rate و بساريه اذ zero .

ask :: believe & recieve

بدلاً نفعل نفس الشيء ونطرح
H* expression

To eliminate (H) from this equation



بموجبها من المعادلة لكي قبل
درتت المعادلة

$$(H\cdot) = \frac{k_2(H_2)(Br\cdot)}{k_3(Br_2) + k_4(HBr)}$$



$$(H\cdot) = \frac{k_2(k_1/k_5)^{1/2}(H_2)(Br_2)^{1/2}}{k_3(Br_2) + k_4(HBr)}$$

مدول
const
جميعاً أكثر
const
مع بعض
من

$$r_{HBr} = \frac{2k_3k_2(k_1/k_5)^{1/2}(H_2)(Br_2)^{3/2}}{k_3(Br_2) + k_4(HBr)}$$



$$r_{HBr} = \frac{k_1' C_{H_2} C_{Br_2}^{3/2}}{C_{HBr} + k_2' C_{Br_2}}$$

$$r_{HBr} = \frac{k_1 C_{H_2} C_{Br_2}^{3/2}}{C_{Br_2} + C_{HBr}}$$

هيك عرفت ان
H* و Br* بعوضهم
بمعادلة ان
r_{HBr} وبعيد ترتيب المعادلة

بقارن هاد مع ان exp
بلا حفظ ان نفسه بالتالي
ان asump. valid ، اذا هاي

ان steps لي اختبرتها هي لي قاعدة
تؤثر على ان rate of rxn ، على الأقل نتبين
بأثره ان rate بعض ان order - رتبتهم نفس
الشيء بالتالي قاعدة بنفوت ان rate لهك ما بقدر
المسئل وحدة واثمن الثانية valid واثني هاد
elem.

* على rxn نه
خطوة بعينة فامعة



Topic 2.1 Non-elementary Enzymatic Reactions

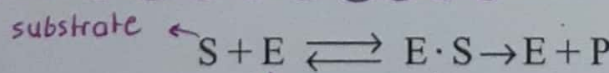
Objectives

- ✓ Types of enzymatic reaction
 - ✓ Reaction mechanism
 - ✓ Variables affecting enzymatic reaction
 - ✓ Inhibition of enzyme Reactions
- * **substrate** ← زي السكر والبروتينات والدهون %
 * السرعة عادة من 10^3 إلى 10^{17} أسرع من لو ما كان عندي enzyme .
 * التفاعل يتم بوجود enzyme إذا قل rate يتقل بالتالي حار build up of subst. سواء دهون أو سكريات والمخيرية أن بعض هائي أو substrate يتفاعل مع بعض بوجود الدهون والبروتينات مع السكريات ممكن يجبر linkage بينهم %

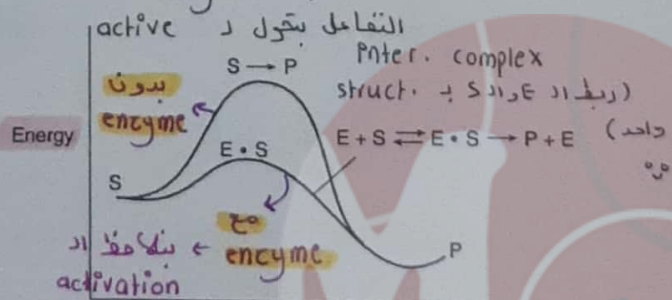
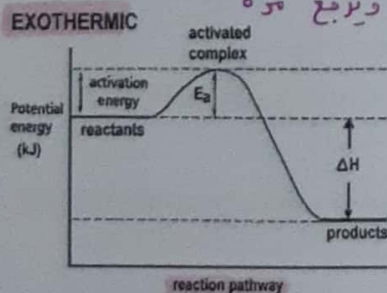
* في المعادلة فت ، عملية الربط بتكون in equi (↔) ممكن ربط وممكن انفك ويرجع مرة ثانية لوضع الطبيعي ، إذا rate كان سريع بكفاية أو E.S يتحول لـ P أو E يرجع زي ما كان وإذا ما كان سريع أو E.S راج يرجع لـ reactant

Definitions

An **enzyme** is a high-molecular-weight protein or protein-like substance that acts on a **substrate** (reactant molecule) to transform it chemically at a greatly accelerated rate, usually 10^3 to 10^{17} times faster than the uncatalyzed rate



enzyme في هو catalyst
 يستهلك ويرجع مرة ثانية %



activation energy أقل بالتالي التفاعل أسرع %

* إذا exo. يكون E أو activation energy بتكون عالية مع الـ E بتقل بالتالي التفاعل يكون أسرع

① تفاعل أكسدة واختزال يحدث بين E و S ، و S موجود مادة ثانوية يوجد E لابتائي و E راجع ليكي تحول و S يغير عليم exchange و A حالها و B ترتبط مع و H_2 و .

② بغير transf. بين و A و B مع و C و A مع و C و B حالها و E ما زال موجود .

There are six classes of enzymes

③ لازم يكون عندي H_2O ، يوجد لكي و A يرتبط مع و H و B مع و OH و E موجود و E .

④ و A مع و E بغير

$AH_2 + B + E \rightarrow A + BH_2 + E$ built up يعني iso molecule و

$AB + C + E \rightarrow AC + B + E$

$AB + H_2O + E \rightarrow AH + BOH + E$

$A + E \rightarrow isoA + E$

$AB + E \rightarrow A + B + E$

$A + B + E \rightarrow AB + E$

1. Oxidoreductases

2. Transferases

3. Hydrolases

4. Isomerases

5. Lyases

6. Ligases جمعهم مع بعض

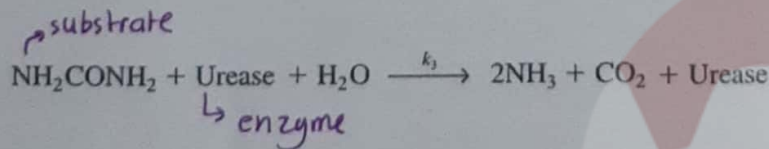
المركبات تتكون
لاكثر من
species

Reaction mechanism

The enzyme acts as a catalyst, where it combines with the reactant (substrate) to form a complex which in turn converted to a product and leaves the enzyme freely in solution

Example

Urea is converting to ammonia and carbon dioxide in the presence of urase enzyme and water:

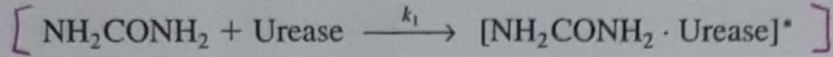


This reaction undergoes several intermediate steps to get the final product

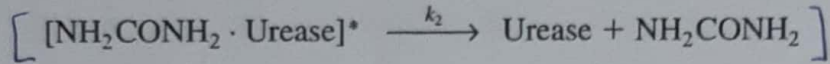
اليوريا يتحول الى امونيا و CO_2 و urase (جسم) الانسان ينتج اليوريا من البروتينات (جزء يخرج من الجسم و يوجد انشائي يتحول الى امونيا مع CO_2 لي تطلع مع التنفس ، يعني كسو البروتين لي اسهلته الانسان مركبات بسيطة سهل تطلع من الجسم .

اليوريا مع اد enzyme بمفعولنا complex (active inter.)

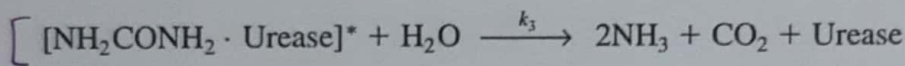
1. The unbound enzyme urease (E) reacts with the substrate urea (S) to form an enzyme-substrate complex (E · S):



2. This complex (E · S) can decompose back to urea (S) and urease (E):



3. Or, it can react with water (W) to give the products (P) ammonia and carbon dioxide, and recover the enzyme urease (E):

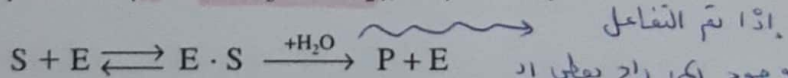


2) بالمعادلة الثالثة اذا و ملت ماراج يرجع back لأنه irr ، اذا بتسبب في كثير (↑ w) التفاعل راج بعساي جهة اد product .

بعض الناس عندهم نفق بـ E لكن ما عليه ايمان لأنه ما عنده
backward rxn كل التفاعل Forward rxn

حلينا المعادلة
بملاحة رموز

Let E, S, W, E · S, and P represent the enzyme, substrate, water, the enzyme-substrate complex, and the reaction products (P = 2NH₃ + CO₂), respectively

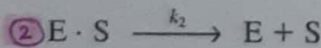


اذا تم التفاعل
بوجود الكي راج يعطي اد
product ياتي بي اياه .

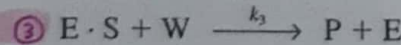
← كتبتا اد
rate لا 3
معادلات ياتي
طلعناهم
فوق



$$r_{1\text{E} \cdot \text{S}} = k_1(\text{E})(\text{S})$$



$$r_{2\text{E} \cdot \text{S}} = -k_2(\text{E} \cdot \text{S})$$



$$r_{3\text{E} \cdot \text{S}} = -k_3(\text{E} \cdot \text{S})(\text{W})$$

* كلما زاد تركيز اد enzyme
كلما كان in excess ايتاني
يسهلك اد substrate
بسرعة والمكي صحيح .

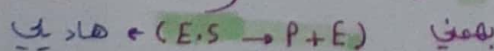
1) بالمعادلة الأولى لو اد
E متيل تركيزه اد
(E · S) راج يعقل shift
back ايتاني بده يعقل
substrate لا build up
(build up
لداجلوكوز في جمع الانسان

rate of production
product لا

$$r_{\text{P}} = k_3(\text{W})(\text{E} \cdot \text{S})$$

$$r_{\text{E} \cdot \text{S}} = k_1(\text{E})(\text{S}) - k_2(\text{E} \cdot \text{S}) - k_3(\text{W})(\text{E} \cdot \text{S})$$

* في اد rxn . enry هاد الجوز ياتي



بعضي وبسي اياه يكون سويح حشان
ما يرجع back ، كفا بي سرعة
هاد ياتي راج نعلقه

← اذا اد E متيل التفاعل بهاد
الاتجاه (←) .
← اذا التفاعل كله Forward (→)
يعني الانسان سليم .
هاد يكون اذا اد E تقى بس
تفاعل E → P + E شغال 100% .

Using the PSSH, $r_{E \cdot S} = 0$

إعادة ترتيب

$$(E \cdot S) = \frac{k_1(E)(S)}{k_2 + k_3(W)}$$

$$r_p = k_3(W)(E \cdot S)$$

non-ele. rate expression

$$-r_s = r_p = \frac{k_1 k_3 (E)(S)(W)}{k_2 + k_3(W)}$$

ad E هاي هي تركيز ad enzyme

* Total enzyme concentration (E_t) = Bound ($E \cdot S$) + Free enzyme concentration (E)

total قبل ما ياخذ السكو

$$(E_t) = (E) + (E \cdot S)$$

بموهنا من المعادلة في فوق

فحال اي وقت جوا ad rxn بالتالي هو بتغير بتغير بالتالي ما بقدر اربط

$$(E_t) = (E) + \frac{k_1(E)(S)}{k_2 + k_3(W)}$$

$$(E) = \frac{(E_t)(k_2 + k_3(W))}{k_2 + k_3(W) + k_1(S)}$$

had ad expr. E لاني ما بقدر اقيسها عشان هيت بي

اربطها بـ (E_t) لي هواد

initial amou of E

الانسان قبل ما يتلش ad process نفسها و.

لم يجي المعادلة بـ E وبعو منها بـ r_p

ad S اذا ad S زادت التفاعل راح يعقل shift product- لا

* كلما سربت من كلما ad rxn كان منيح * ad W ما نكسها من فوق بغير ad rate of rxn smoothly و. (وزيادة الكمية بتأثر ولا بتقل side rxn)

$$-r_s = \frac{k_1 k_3 (W)(E_t)(S)}{k_1(S) + k_2 + k_3(W)}$$

الحكام k_2 و k_3 و k_1 هواد فعال معناها

dominant بالتالي ad rate يقل كلما سربت من اكثر راح الاني تأثير $k_1(S)$ لي قاعد بيشغل عكسها و.

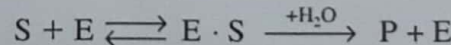
ad S واد E_t اذا

زاد راح يعقل shift لليمين

* عنا تأثيرين لـ S :-

تأثير بزياد rate اذا البسط زاد بدو يكون سغال parallel مع E وتأثير بقل ad rate اذا زاد S .

ad S البسط زادت واد E مازاد راح يغير buildup واد rate يقل



k_m يتلعب دور في ان ad rxn ما يكون Forward

Michaelis-Menten Equation

Assumption:

the reaction of urea and urease is carried out in an aqueous solution, water is in excess, and the concentration of water (W) is therefore considered constant,

Por rev. rxn $= k_2$ من k_1 بالتالي k_m عالية و

$$(C_w = 55 \text{ mol/l} = 990 \text{ g/L})$$

$$k_{cat} = k_3(W) \text{ and let } K_M = \frac{k_{cat} + k_2}{k_1}$$

$$-r_s = \frac{k_1 k_3 (W)(E_t)(S)}{k_1(S) + k_2 + k_3(W)}$$

The parameter k_{cat} is also referred to as the **turnover number**

* Michaelis-Menten equation:

$$-r_s = \frac{k_{cat}(E_t)(S)}{(S) + K_M}$$

ad S اذا زاد واد E_t مازاد بغير buildup لـ S في الحكم واد rate بزياد

* اذا ad (k_{cat}) ad rxn راح بعيني smoothly الاتجاه الصحيح وزيادة k_m كان بالتالي راح يغير له damage لهيك لما تحتكر كثير ad S دائما تحليلية مقارنة بكميات هي الموجودة اذا ad W من كافية لتقفف ad S . * S الها تأثير اذا ارتفعت مقارنة مع ad k_m ad rate بزياد و.

DRINK WATER!

ask before & receive slowest step for irr

- ① mass transfer from bulk to surface of catalyst ($1/k$), $k \rightarrow$ mass trans. coeff.
- ② diffusion of that material that approach the surface of cat. toward inside catalyst part ($1/D$), $D \rightarrow$ diffusivity.
- ③ reactant should be adsorbed first before get reacted if it is not adsorbed there is no reaction, (dominant) . هاد الحكي د A و B
- ④ resistance for desorption of product, reaction بين A و B
 surface rxn هاد بتسفي CA & B get adsorbed
 resistance راح يعني product لازم يجير عليه
 dissolved كذا يجي بداله ثاني كذا يستقر التفاعل.
- ⑤ resis for diff. of product out of the particle.
- ⑥ resis of mass transfer of product into the particle.

* اد most dominant هنيهم هي اد surface rxn
 . adsorption واد desorption

* at least out of these 3 should have two res.
 only, the surface rxn is resis affecting the rate
 of rxn (elem التفاعل)

↓
 in reality we
 have 2 resis



rate of com of product ← zero order
 و يكون 1st لما الجسم يكون فعال eff. و هاد يعتمد على تركيز substrate
 * جسم الإنسان بيقترف بين 1st و zero or rate of production of product using enzymatic rxn

let V_{max} represent the maximum rate of reaction for a given total enzyme concentration

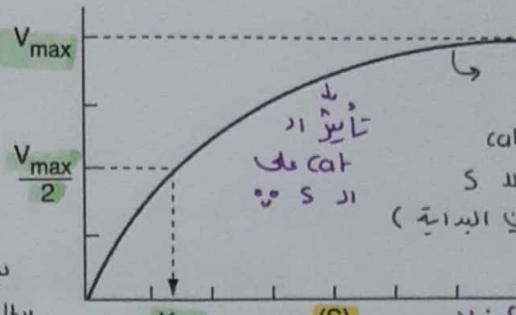
اذا زاد rate
 $V_{max} = k_{cat}(E_t)$

* Michaelis-Menten equation:

$$-r_s = \frac{V_{max}(S)}{K_M + (S)}$$

$$K_M = (S_{1/2})$$

$k_{cat}(E_t)$
 k_3 و
 يعني زيادة الكمية
 rate indirectly
 of 1st order rxn



مديش
 effectiveness
 cat. لا
 digestion لا S
 (أحسن eff. له في البداية)

① At low substrate concentration, $K_M \gg (S)$

$$-r_s \approx \frac{V_{max}(S)}{K_M}$$

1st order no equilibrium level
 longer إن الجسم يشغل مع

② At high substrate concentrations

$$-r_s \approx V_{max}$$

zero order → يعني
 rxn ما تقم

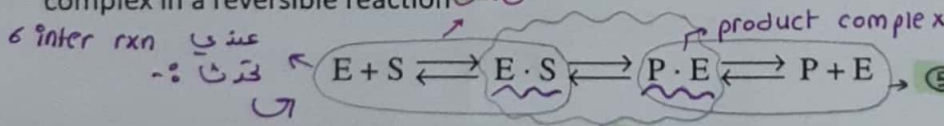
The real reaction rate lies between zero and first orders, Try to let your real enzymatic reactions approaches the 1st order to get healthy as much as you can

* إذا اكرهين عنده سكري اد (E_t) قليل جداً ليهك عشان يسرع $(-r_s)$ اد rate of com. فوق السكريات في جسم الإنسان يعني بدي ازيد اد V_{max} و عشان ازيدها اد k_{cat} بدها تزييد ابداي بنصاح نغروب في كثير عشان هيك نرفع السكري بشاربو في كثير. (بخل اد cases اد water is a factor).

* اد E يتفاعل مع اد S و يطيها (E, S) لكن بوجود اشئ خطأ في جسم الإنسان اد enzy comp هاد مع اد S يتكون inequilibrium (P, S) يعني حار عندي product 2 active inter. (الكمزمن مبثرة من $(E, S \rightarrow P + E)$ بس حار خلل وبتكون (P, E) هاد resistant حارت أمول معناها اد time اللازم to digest حار أمول و هاد يحدث مثلاً لما الإنسان ياخذ أدوية وعلامات دهنيتامينات.

The Product-Enzyme Complex

Some interferences in enzymatic reaction may lead to forming product-enzyme complex in a reversible reaction



This leads to Briggs-Haldane Rate Law:

$$-r_s = \frac{V_{max}(C_S - C_P/K_C)}{C_S + K_{max} + K_P C_P}$$

كلما زاد عدد
 inter rxn
 كان اد rate
 more complicated
 var. كثيرة بتحكم فيه
 ابداي مش حل كل هاي اد var.
 هيك كلما قل عدد اد var كلما كان أسهل
 لكل.

هاي المعادلة
 ما يكون عنا
 active comp for product.

In order to increase the rate, the concentration of the product should be always at low value and withdrawn from the system

* لما تاكل مقلبية فيها سكريات ودهنيات و نشويات بغير عنا complex بين البروتين و السكر وبتكون اشئ الجسم ما يقدر يطعمه عشان هيك الأفضل إنك تفضل اد S على جسمك على مراحل و ما تاكل مرة وحدة و تقبل خدمة لجسمك عشان الجسم يكون فعال على low dose و rate ريج.

$$-r_s = \frac{V_{max} (C_s - C_p / K_c)}{C_s + K_{max} + K_p C_p}$$

* البسط % -

← كلما زاد C_s أو $rate$ يتكون سريع .

← $rate$ يزداد بزيادة V_{max} ← $(K_{cat} E_t)$

← كلما زاد البسط كلما زاد $rate$

* سؤالي معتن في البسط يقل % -

← C_p / K_c ← K_c كلما زاد K_c أو (C_p / K_c) زاد تقل مائتي تركيز $product$ (C_p) صار يلعب دور حاسي ، لأنه يتكون عند $product$ ما يطلع من جسم الإنسان ، يرجع مرة ثانية يربط

to avoid this you have to flush the $product$ from your body as much as possible

* كيف ؟

↓
استخدام المي ، كلما علت $dilution$

لا $product$ كلما جعلت كان شغال أحسن % .

* اكتمام % -

← $K_p C_p$ ← كلما قلت C_p أو $(C_s + K_{max})$ صار $dominant$ بالنسبة لا $K_p C_p$ $initial$ أو $K_p C_p$ تأثيرهم مهم .

← K_{max} ← Fixed value

← C_s ← $at low conc.$ (يتكون شغال $1^{st} order$) $initial$ بقدر أكم منه .

← $K_p C_p$ ← $const$

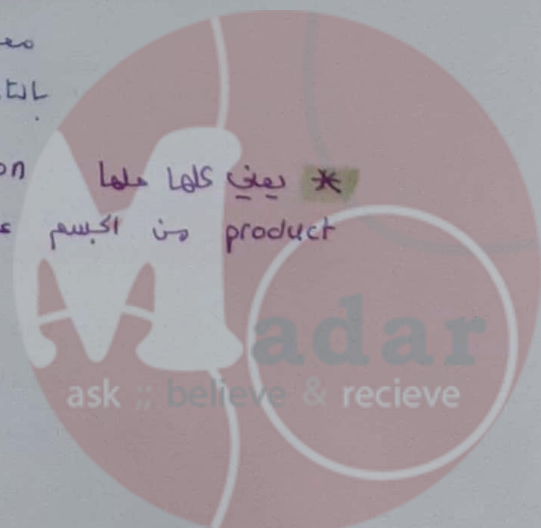
وهي إذا زادت مشكلة لأنها زاد تقل $rate$

معناها يحتاج أقل تركيز $product$ في sys

$I have to dilute.$

by $dilution$ ← هذا في حال ما قدرت تقلع

$product$ من الجسم على الأقل عليه $diluted$ % .



* كان مثالي، الثاني يلي عندها نقص فيتامين B12
 في سبب هاد النقص هو انه لا enzyme
 بس الانسان ياخذ فيتامين B12 راح
 لا يبط معه وينقله الدم لخلايا واد enzyme
 اذا مكن الكمية الجسم ببطل يفتقر B12

على الأشياء الثانية الموجودة في الدم مع اد
 enzyme بتعطّل حركة enzyme / انه يربط ح د
 substrate

Inhibition of Enzyme Reactions

Inhibitors are species that interact with enzymes and render the enzyme either partially or totally ineffective to catalyze its specific reaction

Consequences: build up enzyme
 دس وبعمل مضايبة

Render or change the entire pathway of the desired enzymatic reaction. Might be beneficial or not.
 لو واحد يتنفس CV معناه ادر CV يربط مع الهيموغلوبين ويقلل عنه ويقلل
 ينقل ادر O2 للدم يعني الانسان راح يموت ، كان مشكلة 191 استنسخت H2S

Example

- The inhibition of a single enzyme, cytochrome oxidase, by cyanide will cause the aerobic oxidation process to stop; death occurs in a very few minutes.

- Aspirin inhibits the enzyme that catalyzes the synthesis of the molecule prostaglandin, which is involved in the pain-producing process

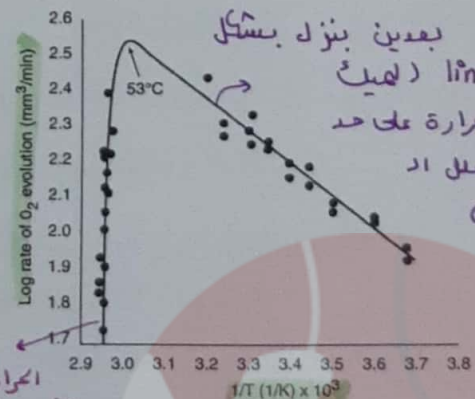
* قبل احنا كنا نكسب على اوسس أن ادر
 enzyme شغال منتج وما بتربط عليه الا
 ادر دس او اذا صار interf واد product
 يرجع back بس في الحقيقة عنا كثير
 inter. بطلت حركة ادر enzyme لاني
 نجبر عنا build up لدر وبعبر
 مضايبة

ادر enzyme بشكل عام كلما زدت الحرارة
 عليه لا limit معين بتكر ويهسر له

degradation عادة عند 50 أو 53° ، جسم الانسان شغال
 على 37° موات تنزل 36 وموات تطلع 38 يعني حار disturbance
 Inhibition of Enzyme Reactions
 لا enzyme وتأثيره %

Effect of temperature

- Temperature and solution acidity can affect the rate of reaction and change its direction toward the desired product
- Generally, according to Arrhenius relation, as temperature increases, the rate of enzymatic reaction will increase.
- Excessive increase in temperature to a value that led to degrade the enzyme will result to its damage and reduces activity.



تكون عملية التغير بطون
 sharp

* در دشتۀ عن ار effect of Temp :- °°

****** ار PH (درجۀ الحموضة) عامل يؤثر فيه انه الانسان يعيش فترة طويلة أو لا ،
 ار PH في الدم 7.46 (buffer) هيا ار buffer يتبني من الكالسيوم والنوسفات
 يكون فيه balance ، اذا اكلت بروتينات راح تغطي امونيا الامونيا راح يعقل $equi rxn$ مع عن
 اشي يعني اليوريا بدل ما يتحول لـ uric acid وهاد حامض يعني ار PH قلة مثلاً صار 7
 وممكن توصل 4.5 والا انسان يموت واذا صارت فوق ار 7.46 يعني 9 مثلاً يروح يموت % ،
 البكتيريا تنشط بوسط حامض القاعدي بعير الها تثبط ، لما الانسان ياخذ بروتينات حبيسه بنشط
 يعني ار PH بتقل عن ار 7 لهيك اجم بعير حامض ، يعني بياكل حنار يعني درجة قاعدية كبيرة
 وبشكل الوزن بوصل اجم كمرحلة ار relaxation يعني اجم شغال على low energy براح الانسان
 وبعير لما ار PH ترتفع عن 7 ، معظم الناس ار PH اجم حاليًا حامضية وهاد له علاقة بطبيعة
 الاكل .

ما تخذت كمية كبيرة من امواد يعني بتزيد نسبة الحموضة سوي اجم كذا دفاع اول بياخذ ار
 Ca الموجود في الخلايا من الدم حتى يروح ار buffer زي ما كانت (عشان تجمع ار buffer مرة
 ثانية balance يحتاج بخصف reactant أو product) يعني بيشرب شغلان بترفع الحموضة
 متخاضلة راح تتعب لأنه ما حصل كلش في المنطقة عشان هيك خط الدفاع الاول اجم يحاول يقوه عن هاد
 النقص يعني ار Ca عشان يعني اجم على condition معين ، اذا صارت هيا العملية بعير مزبقة
 ار Ca بالدم بالتالي صار inbalance ياد source يعني في K, Ca, Mg, Na صارت اكربقة
 لهيك بعير متفكان في القلب % .



* انواع I :-

① competitive.

② uncompetitive

③ non competitive.

* (E.S) بوجود inhibitor بقل تركيزه

لان I راح يتفاعل مع E نفسه rather than

S بايتي راح يتكون active spe مع I بدل E .

* اما يعني E.S ومنها E + P direction مختلف

direction مختلف معناه تركيز E ملت بالنسبة لـ rate of prod. of P or

Inhibition of Enzyme Reactions

② Effect of competitive inhibitors

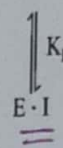
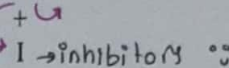
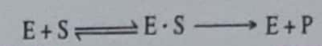
The substrate and inhibitor are usually similar molecules that compete for the same active site on the enzyme.

* هاد النوع قاعد

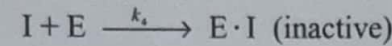
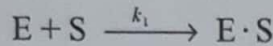
completing E هاد

النوع يتفاعل مع E

* Competitive inhibition pathway



الجدي على المعادلات



ان I يتفاعل مع E
يعطي E.I (I عطل E)
او (E)

Example

If a patient were administered two or more drugs that react simultaneously within the body with a common enzyme, cofactor, or active species, this interaction could lead to competitive inhibition in the formation of the respective metabolites and produce serious consequences.

لو كان عنا مريعين بياخذ

2 or more drugs راح يتم استهلاكها كلها

بواسطة enzyme بوجود اي ثاني ممكن

يعطينا toxic product

* الانسان بياخذ السكريات والبروتينات كمصدر للطاقة

لهيك لما ناخذ بروتينات الجسم ينشط ال PH بتقلع

او ال دالدم بصير جفني بالواحد جيسه بجي وفيه طاقة

هدنا نطلع ال r_p (rate of product)

هاي بنا نوجدلها

S + E inter. exp.

The reaction Steps involving the effect of inhibitor

- (1) $E + S \xrightarrow{k_1} E \cdot S$
- (2) $E \cdot S \xrightarrow{k_2} E + S$
- (3) $E \cdot S \xrightarrow{k_3} P + E$
- (4) $I + E \xrightarrow{k_4} E \cdot I \text{ (inactive)}$
- (5) $E \cdot I \xrightarrow{k_5} E + I$

rate of cons of S $r_p = -r_s$ Function of E-I

$$r_p = \frac{V_{max}(S)}{(S) + K_M \left(1 + \frac{(I)}{K_I} \right)}$$

rate of production of P $V_{max} = k_3 E_t$ $K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$ $K_I = \frac{k_5}{k_4}$

$$r_p = k_3 (E \cdot S) \quad * \text{HSSP :-}$$

$$r_{E \cdot S} = 0 = k_1 (E)(S) - k_2 (E \cdot S) - k_3 (E \cdot S)$$

$$r_{E \cdot I} = 0 = k_4 (E)(I) - k_5 (E \cdot I)$$

The total enzyme concentration

$$E_t = [E] + (E \cdot S) + (E \cdot I)$$

كان بين شمال S + E $\rightarrow$ E.S
يكن بيا انه عنا (E + I) معناها
في جود راح (E.I)

* اذا زادت ال S ال r_p تزيد

* زيادة البسط تزيد ال r_p (S, E, W)

هاد وهو ال S حليل حتا بس ازيد بكون حليل

* كلما زدت ال I راح يستهلك ال E ال (I/K) راح تزيد

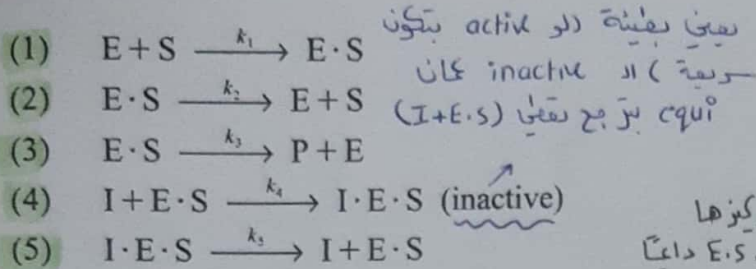
معناها اقام بزياد ال r_p يقل

معدلة (4) و (5) - إذا اراد تركيز حبيس ربح يتوقف حد معين ويبعد
 لإرجع back لا equi وانا بقدر اعمل shift لا equip ع أي اتجاه based
 على التركيز . إذا زدت I بقل shifting لا K4 أمن من K5 الثاني Kc كبيرة

أسوء نوع تفاعل مع ال S واد E

③ Effect of uncompetitive inhibitors

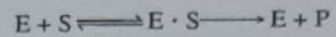
The inhibitor deactivates the enzyme-substrate complex, $E \cdot S$, sometimes by attaching itself to both the substrate and enzyme molecules of the complex



Inhibition of Enzyme Reactions

كلما زدت I كلما كانت ال inactivity عالية واد activity قليلة

Uncompetitive inhibition pathway



اد I اذا تركيزها كبير ال E.S.I دايعا
 يتكون in excess E.S مع ال E.S
 عشان اذا تركيز ال I كبيرة راح يجبر shift
 ال E.S.I ويقتل
 complex مع E و S
 و شط علم
 انتاج ال (E + P)

$$-r_s = r_p = \frac{V_{max}(S)}{K_M + (S) \left(1 + \frac{(I)}{K_I}\right)}$$

$$\text{where } K_I = \frac{k_5}{k_4}$$

له هاي المعادلة بتعرق عن لي قبل
 انه هون S مثل ال I الثاني كلما زدت
 S مع ال التأثير يجبر double

* إذا عذت أكثر من active site مثلاً 2 site على ال surface
 ال site هـ 0 مختلف واحد أكبر من الثاني ال I إذا جعه معين يروح ال
 site الحيرة هاي ال site ممكن بتقل أكثر من (S) بتجي localized
 إذا اجت حيرة كبيرة راح تغير كل المغار (قبل سوي ال enzyme كان هـ one site)

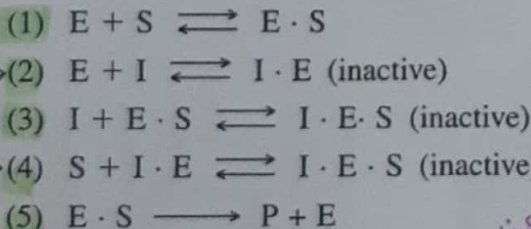
ال enzyme عبارة عن catalyst وبتكون

active site - ال site لي يتم عليها ال rxn

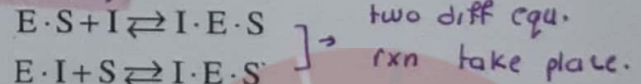
Inhibition of Enzyme Reactions

④ Effect of non-competitive inhibitors

Noncompetitive (mixed inhibition) inhibition occurs with enzymes containing at least two different types of sites. The substrate attaches only to one type of site, and the inhibitor attaches only to the other to render the enzyme activity.



* case 2 =>



حار عذري
 3 resistance
 تفاعلات
 دخلو على الخط
 ما بيبي الهم

إذا صفت
 وما أكلت
 هاد ما بتكون



$$-r_s = \frac{V_{max}(S)}{((S) + K_M) \left(1 + \frac{(I)}{K_I}\right)}$$

* إذا ال enzyme واد I كانوا in the same

order of mag. in term of activity

on the site - inhibition بس إذا

size كان active الهم هاي المعادلة

of electrostatic attraction بين ال

E واد ال S على ال E طبيعة ال rxn بتكون non-

له الا شين مطربين الهم

له التأثير أسوء حتى وجود ال الهم مو منتج

الهم الشفالة

* لما تاكل شئ كثير
قاعه بتشبع عمل الانزيم
بشكل غير مباشر

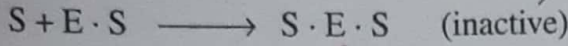
هاد بي جلي الانسان لما ياخذ سكريات

Inhibition of Enzyme Reactions

Substrate Inhibition

Inactivity
مقاومة الانزولين هاي
اجبت من زيادة اد (S)

The substrate itself can act as an inhibitor



excess S
ب يتكون بوجود S

$$-r_s = \frac{V_{\max}(S)}{K_M + (S) + \frac{(S)^2}{K_I}}$$

دفعنا لا order

$$-r_s \sim \frac{V_{\max}(S)}{K_M}$$

① At low substrate concentrations

في حال المصايم الجسم بهير يستهلك السكر
smoothly على low rate

② At high substrate concentrations

$$K_M \gg \left((S) + \frac{(S)^2}{K_I} \right)$$

$$((S)^2 / K_I) \gg (K_M + (S))$$

$$-r_s = \frac{V_{\max} K_I}{S}$$

* من اول ما قم اد rxn على الثانية الاولى كان اد rate حوالي 1% لان اد (S) عالي بحال ثانية صار من

60 د 10% لانه صار فيه تأثير ع اد rate من (S) من اد Michaelis وتأثير ثاني من اد excess (S)

لي صا تفاعلت وبوصل لوحدة انة بهير zero

* اد rate بقل ع zero order حرنا على order مختلف صار عندي totally stop اذ تأثير اد S اسوء

من تأثير I

There is a threshold value of substrate concentration not exceed



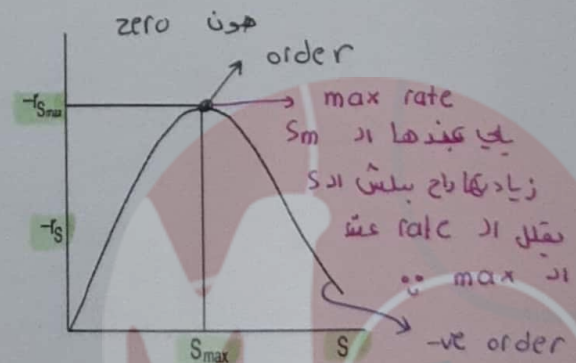
$$S_{\max} = \sqrt{K_M K_I}$$

$$K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

$$K_I = \frac{k_5}{k_4}$$

- (1) $E + S \xrightarrow{k_1} E \cdot S$
- (2) $E \cdot S \xrightarrow{k_2} E + S$
- (3) $E \cdot S \xrightarrow{k_3} P + E$
- (4) $I + E \cdot S \xrightarrow{k_4} I \cdot E \cdot S \text{ (inactive)}$
- (5) $I \cdot E \cdot S \xrightarrow{k_5} I + E \cdot S$

$$-r_s = \frac{V_{\max}(S)}{K_M + (S) + \frac{(S)^2}{K_I}}$$



adar
ask :: believe & recieve
back

Topic 2.2 Non-elementary Biological Reactions

* cells هي بكتيريا تتغذى على substrate

معين (جليكوز ، amino comp ، سكريات ، nitro. cont. comp) مما يستغني عليهم بتغيير
new cells ينتج rate of prod. ايها عالي جدا الواحد ينتج 2 و 3

Objectives

4+2 و صكدا (مضاعفا) هاد ا product ممكن يكون سلبي او معيد

بالبشران هاد ا product ممكن يؤثر directly او indirectly

على ا cells ، (ا cells تتغذى على substrate وتعطي

product و (more cells)

Cell Growth and Division ✓ بدنا نركز على

الخلايا ونفوها

Reaction mechanism and Rate Laws ✓ وانقساماتها

✓ Bioreactors

Application

Probiotic

اللبن فيه بكتيريا نتجت عن التفرع (تحفر الحليب وتحوله للبن) تغذت على البروتينات في الحليب
واعطت لبن ، لما تاخذ لبن منيح خيتامين D بزيه عندك انت استهلكك اللبن واد cells معه هاي
ا cells دخلت على الجهاز الهضمي ولست نشغل في الامعاء لصالح الانسان ، لما تاكل بروتينات لكدة
بهمهم مراء وبفعل اجزاء ما التهمفت ببتجي البكتيريا بتكوها اي مركبات بسيطة في بقدراجم
تصيقها ويوديها ل blood stream يستفيد منها (هاي بكتيريا نافعة) ، موات بمير في اجم بكتيريا حنارة
انفازات في تنيح في الامعاء هي by product جاي من cells عدائية غير ا cells النشطة في استهلاكها
باتاي بمير حوب بين ا cells الكوجودة الكعيدة واد cells العدائية في دخلت بمير تنافس بينهم على ال
nutrient في في الامعاء قبل ما يصيقها جيم الانسان ، ا عدد ا cells السئية ا كثر من النشطة بمير

مجم على ا Food والنشطة بموت واد cells السئية بمير ايها growth على ، في كان حريقة بمرحمن فيها
الانسان لما ياخذ مضاد حيوي يقتل كل البكتيريا الفشار والنافع ابتي ما حصل بكتيريا نافعة في
نقومن هاد الكلي بنقدر ناخذ Probiotic ه ه كسولة (sublimant) بكل كسولة نقرينا
100 000 000 000 فلية يستهلكها الانسان مجود ما ياخذها بريح للومع الطبيهي

Cell Growth and Division

يقفي على ا cells الماتة في بنسج الكليات

من اجم ونفطيه toxic prod.

الجينة الكفنة
في جينا
natural
Probiotic

Active bio-cells consumes substrate and produces more cells and new products

Applications

هاد نه علامة
بجم الانسان

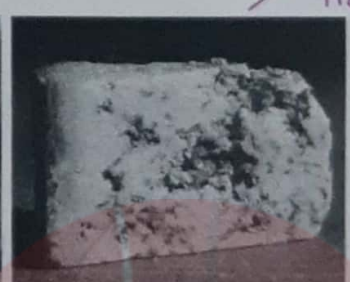
Probiotic cells in human body

Improve digestive health

Reduce depression

Promote heart health

ساعد على صحة القلب



اذا الجهاز
الهضمي
استغل منيح
كل ا د
بشغل ملح

Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon

Degradation of contaminants

Reduces long chain hydrocarbons to shorter ones

* الديزل بقدر اكوره يواقة بكتيريا

وامولها gasoline

* نستخدم في معالجة المياه المادمة

(aer & aner) هاي البكتيريا تغذت

على اجم واعطت product

بالنسبة النما لكن معيد في مجالات ثانية

نافعة ل
industry

نتيجة أكل المخلوقات في مثل مغسوة كويس بخلو عليها مثل عشان تغيير بيئة لأنها في الجو الحامضي
بميسر الهاز سيات ، كيف ممكن أعاج البكتيريا في الجهاز الهضمي ؟! البكتيريا تنشط في جو
معدني بالجهاز الهضمي وما معدني ياد blood stream اذا استقيت في الجهاز الهضمي امداد آمنغ منها
السكر والبروتينات بدها بقوت لمدك لما الانسان يور عن لا اراديا بيقل جاي على باله ياكل الكروين يفضل ما
ياكل سكريات (دكتور بيرغ بكي تر مومن
الانسان استهلاكه للسكر ٥٠) .

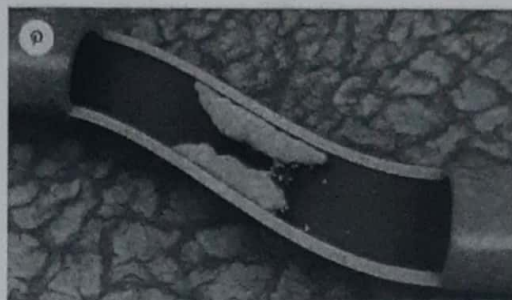
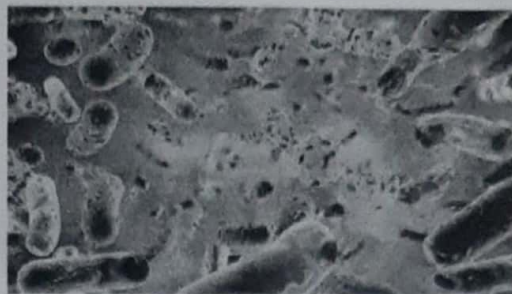
Bacterial infection in human body

الجهاز الهضمي

مع الشيخوخة
للنوعان
والنوعان
السكر والبروتين
ال product
للنوعان

- Digestive system
- Respiratory system infection
- Skin

Recent study showed that heart attack might result from trespassing of bacteria to blood stream and makes clogging.



* Catharine Paddock, Clogged arteries may be down to bacteria, not diet, 2017,
<https://www.medicalnewstoday.com/articles/319967>

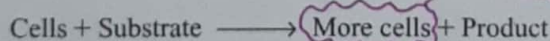
Drink citrus juice

دراسة
سنة
2017

زي ما حكيينا ، عندي cells
تفاعل مع S تكون
Product و هاداد P ممكن يكون
ناجح او خاسر .

Bio-reaction mechanism

The cells such as bacteria consumes substrates to produce new cells (growth) and generate a by-product (might be beneficial or toxin)

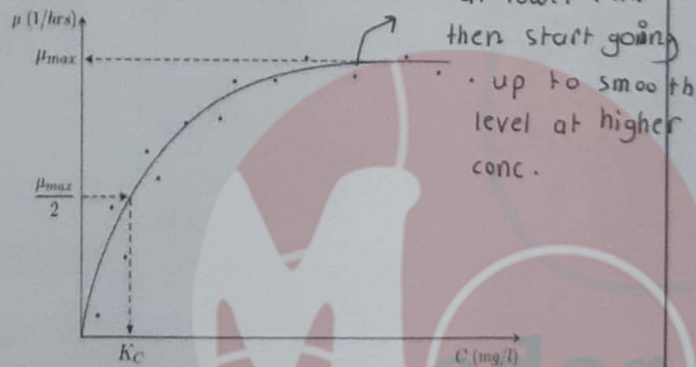


The specific cell growth rate, $r_g [s^{-1}]$, can be expressed as

Monod equation
linearly with
conc of cells

$$r_g = \frac{\mu_{max} C_s C_c}{K_s + C_s}$$

- μ_{max} = maximum specific growth reaction rate, s^{-1}
- K_s = Monod constant, g/dm^3
- C_s = substrate (i.e., nutrient) concentration, g/dm^3
- C_c = cell concentration, g/dm^3



الدراسة بتحتي انه كل امراض الكلى والمثلية وانتفاخات الشرايين ناتج عن البكتيريا في الدم
blood stream ، ما الهاء علامة بالكلسترول او blood stream ما فيه بكتيريا لانه closed system البكتيريا
تدخل عن طريق اذا صار نقص ب vitamin C بغير عنده breathing دهيا بتغير منفعة مفتوحة تتغل منها لـ
blood stream بها تتوصل بتاخذ من ادر Ca دبسوي زي shell عليها وجنبا بكتيريا ثانية غلت shell
ومثلا وتغل بـ داخل الشريان ، ادر Ca ينتقل لجدار البكتيريا ، الكالسيوم يكون جاي بالتوازي
مع ادر K وادر Na وادر Mg (Mg & Ca) (K & Na).

في مكان توازي في الجسم بين ادر omega 3 وادر omega 6 معظم الناس ادر omega 6 عندهم
عالية نتيجة استهلاك الزيوت النباتية (كلها فيها نسبة عالية من ادر omega 6 ماعا زيت الزيتون) اذا زادت
ادر omega 6 او omega 3 بتغل وادر K2 وادر vit E وتخرط الكلى ، معظم الكلى في جسمك الانسان
مغزوني بـ داخل من ادر blood stream زايد عن حاجة الانسان ويعمل balanced ويروح على ادر bond وبعيد
excess لـ Ca في ادر blood stream فيستفيد منه البكتيريا ويترسب .

جرثومة الكعدة ← highly acidis لكعدة في دهيا البكتيريا لما تنزل بالعدة حق توصل لوقت تتغل فيه
الحموضة العالية راح تغوز اموينا على سطحها الغازي ودهيا الامونيا راح تتفاعل مع ادر HCl ويكون من
ومطلع لهيك في بويج جراثيم الكعدة بالاوله بخرط حموضة الكعدة برفع ادر pH لـ 5 بدل 2 بعدين بيأخذ
الغذاء الثاني .

الإنسان اذا أخذ حاصن ليعون هاد عبارة عن weak acid في الكعدة في درجة حموضتها
عالية بفعل shift لـ product حسب ادر Le. ch. prin في ويتولد cetrate يعطيه الجسم
كقاعدة بالتالي هي رفعت درجة حموضة الدم ، كلما كان الجسم حاصن كلما كان حموضة الدم اكر من غيره
وإذا كان قاعدي عاش عو طويل بدون تأثير ، لما أخذ cetrate يقادل الحموضة في الدم بالتالي you
are control PH of blood str.

$$r_g = \frac{\mu_{max} C_s C_c}{K_s + C_s}$$

* C_s قليل بتزيد كـ معين لتقل
كل ادر S وبتقوت اذا زادت كـ
بغير تبعا لـ .

* كلما زاد ادر C_c كلما زاد ادر r_g .
* كلما أعطيتها ادر Food الكافي كلما أنتجت more cells .
* علامة عكسية مع تركيز ادر C_s اذا كان ادر K_s قليل
↓

$$r_g = \frac{\mu_{max} C_s C_c}{K_s + C_s} \rightarrow r_g = \mu_m C_c$$

هذا
1st order

دهيا بتبطلح في فوق

* ادر C_c يعبر على ادر C_s وادر r_g يعبر على C_c وادر C_s .
* ادر C_s ملكية يعني ادر cells ما أخذت حاجتها من ادر subs (ما أنتجت)
* زيادة C_s راح تنتج بس راح تبطل علما في

comes from product or come from substrate.

In many systems **the product inhibits the rate of cell growth**. There are a number of different equations to account for inhibition; one such rate law takes the empirical form

max rate $r_g = k_{obs} \frac{\mu_{max} C_s C_c}{K_s + C_s}$

observed k_{obs}

real r_g

هاي وجودها بغيضه

$k_{obs} = \left(1 - \frac{C_p}{C_p^*}\right)^n$

con of p at any given time C_p = product concentration (g/dm³)

C_p^* = product concentration at which all metabolism ceases, g/dm³

n = empirical constant

max conc of product $\rightarrow$ بعد از آنكه ما بقتولش

Tessier equation

$$r_g = \mu_{max} \left[1 - \exp\left(-\frac{C_s}{k}\right)\right] C_c$$

$C_p = 0 \rightarrow k_{obs} = 1$

r_g (max ∞)

Moser equation

$$r_g = \frac{\mu_{max} C_c}{(1 + k C_s^{-\lambda})}$$

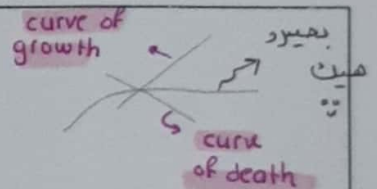
$C_p \rightarrow \max \rightarrow k_{obs} = 0$

$r_g = 0$

rate بتغير بين 0 و max value

$$r_d = (k_d + k_t C_t) C_c$$

cells C_t از C_c از r_d قتل با تاي r_d قتل (death) بتحكم بعملية



The **cell death rate** is a result of harsh environments, mixing shear forces, local depletion of nutrients, and the presence of toxic substances. The rate law is

اما هي نتجها او اكضادات $r_d = (k_d + k_t C_t) C_c$

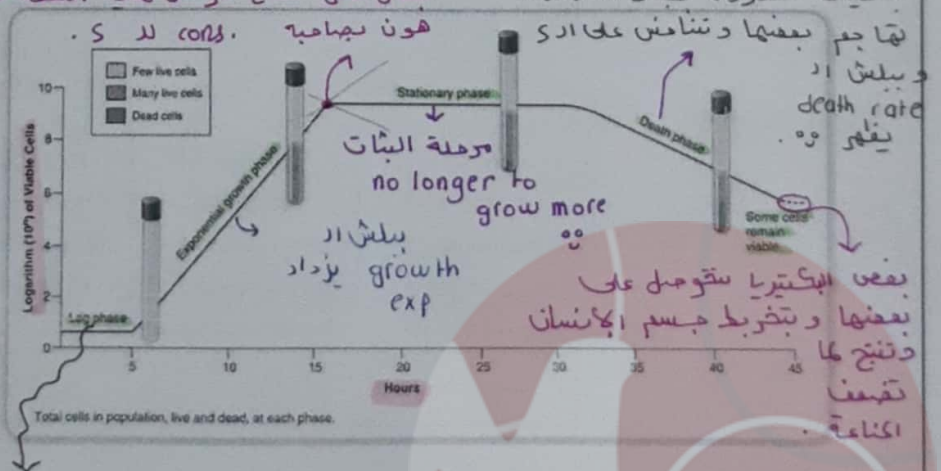
بقتل بقتل انتاج لزومل هاي النقص هاد الانتاج

cells C_t از C_c از r_d قتل با تاي r_d قتل (death) بتحكم بعملية

$r_d = (k_d + k_t C_t) C_c$

Interferon

Where C_t is the concentration of a substance toxic to the cell. The specific death rate constants k_d and k_t refer to the natural death and death due to a toxic substance, respectively.



$$0.0005 < k_d < 0.1 h^{-1}$$

growth rate بيش از 0

من ما الانسان يتغذى على البكتيريا لفاية

مايشني ، عادة الانسان لما يتاثر بالبكتيريا بوخذ lag phase

5 ساعات و 6 ساعات يلا مايقهر عنده اعراض ، يعني بتكون البكتيريا

growth rate يلا يعني product (قاعدة بتقو بس مابتعطي product)

جسم الانسان الطبيعي في

level معين للبروتينات على

مستوى هذا normal جزء به

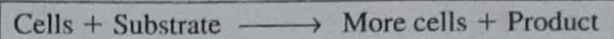
ينمو مو كافي ك هلا الحالة

بموت واحد وبتتج بس واحد مو اكثر كانه ماخيه

اد S بتأثر باد cells وار cells ستأثر
 باد S تلة قاعد يؤثر عانه dynamia
 equi سغال بس hidden مثل مين

* سؤ علاقة ار cells ح ار S ح ار
 ٢ ح ار P :- ٥٥

Cells, Substrate and Yield



- ① ❖ The yield coefficient for cells and substrate is

كل 1 mol بيطي 0.4 من ال cells

$$Y_{c/s} = \frac{\text{Mass of new cells formed}}{\text{Mass of substrate consumed}} = -\frac{\Delta C_c}{\Delta C_s}$$

A representative value of $Y_{c/s}$ might be 0.4 (g/g)

$$(-\Delta C_s = C_{s0} - C_s)$$

- ② ❖ The yield coefficient for product and cells is

$$Y_{p/c} = \frac{\text{Mass of product formed}}{\text{Mass of new cells formed}} = \frac{\Delta C_p}{\Delta C_c}$$

- ③ ❖ The yield coefficient for product and substrate is

$$Y_{p/s} = \frac{\text{Mass of product formed}}{\text{Mass of substrate consumed}} = -\frac{\Delta C_p}{\Delta C_s}$$

- ④ ❖ Consumption of substrate to maintain a cell's daily activities

$$m = \frac{\text{Mass of substrate consumed for maintenance}}{\text{Mass of cells} \cdot \text{Time}}$$

$$m = 0.05 \frac{\text{g substrate}}{\text{g dry weight h}} = 0.05 \text{ h}^{-1}$$

ما شان هيك
 ما نفوم بتقنع ال S
 بحس relaxation ويقل ال
 product

عشان اعمل biological design
 reactor ال size لازم اوجد ال rate
 ال P و ال S (ما بناخذ ال rate لا cells
 عاينها بتغير ٥٥)

Substrate Utilization

The rate of substrate consumption, r_s , to the rates of cell growth, product generation, and cell maintenance is represented by the equation:

تخذي عليها دون ما تنتج أي product

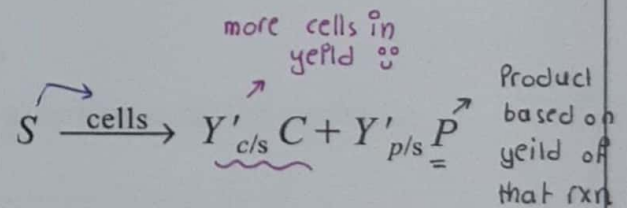
* أنا من عارف نسب
 ال S فيهم هيك لازم
 اعمل relate كل وحدة
 منهم ال yield لي
 قاعده تقطيه ٥٥

$$\left[\begin{array}{c} \text{Net rate of} \\ \text{substrate} \\ \text{consumption} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Rate of} \\ \text{substrate} \\ \text{consumed} \\ \text{by cells} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Rate of} \\ \text{substrate} \\ \text{consumed to} \\ \text{form product} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Rate of} \\ \text{substrate} \\ \text{consumed for} \\ \text{maintenance} \end{array} \right]$$

$$-r_s = Y'_{s/c} r_g + Y'_{s/p} r_p + m C_c$$

$$Y'_{s/c} = \frac{\text{Mass of substrate consumed to form new cells}}{\text{Mass of new cells formed}}$$

$$Y'_{s/p} = \frac{\text{Mass of substrate consumed to form product}}{\text{Mass of product formed}}$$



type of yield

yield of cells
 yield related to product

* Cells substrate & yield

$Y_{c/s}$ ← بمعنى اذ cells يستهلك 1 molar من S وبعدها يستهلك 2 وبعدها 0.1
عنا diff. variety لا cells تتخذ على diff var. من اذ $conc$ يعني اذ yield حدين ملعت
cells per unit mass of S ، اذ اذ cells يستهلك كيات كبيرة من اذ S يعني بتكون
مجموعة خلايا بالتالي سهل نفقي عليها بدها S عالي .

$Y_{p/c}$ ← اذ اذ cells الصنارة في جسم الانسان كانت تقطري product سيء كلما كانت اذ
 Y عالية كلما الانسان مريض اكثر (فناج اذ $Y_{p/c}$ تكون كبيرة) .

$Y_{p/s}$ ← اذ اذ Y عالي يعني اذ S كلها راج تروح لـ product يعني اذ cells صا أخذت
اشي كبير .

* اذ cells تحتاج اذ substrate لتغليظ :-

- ① to get relax ← تاخذ الكميات وما تنتج اشي .
- ② جزء شافي لينج product ، ممكن اذ cells تكون في جسم
الانسان لكن ما حية S toxic مفهومًا اذ اذ تركيز اذ S قليل
فهي بقاء بتحامض عليه حوت بغيث من عشان تنتج product عالي
التالي هاي بعموها relaxation .



rate of S consump. r_s

① For product r_p

② For cells (gen & ment.)

The rate of substrate disappearance for cells is:

$$-r_s = Y_{s/c} r_g + m C_c$$

$\xrightarrow{\text{gen. term}}$ $\xrightarrow{\text{main. term}}$

The rate of substrate disappearance for forming products is:

$$r_p = r_g Y_{p/c}$$

product

عشان أنتج كليات أكبر من r_s لازم r_g أزيد البسط وأقل المقام
 اكتمام r_g اذا K_s أكبر بكثير من C_s
 اذا C_s يعمل و K_s يكون const

$$r_g = \frac{\mu_{max} C_s C_c}{K_s + C_s}$$

$\xrightarrow{\text{const}}$ $\xrightarrow{\text{const}}$

C_c أو r_g أو r_p

Product $\uparrow$ (إذا عدي S كفاية)

* تغير السكر عشان يعطي كحول، بيطو هاد السكر ويبلس فعال لفاية ما يرتفع تركيزه
 الكحول بصير شبعاً علها و يتبطل نتج يعني بصير يسعها و بصير not active
 وبالتالي هاد هو rate of degradation

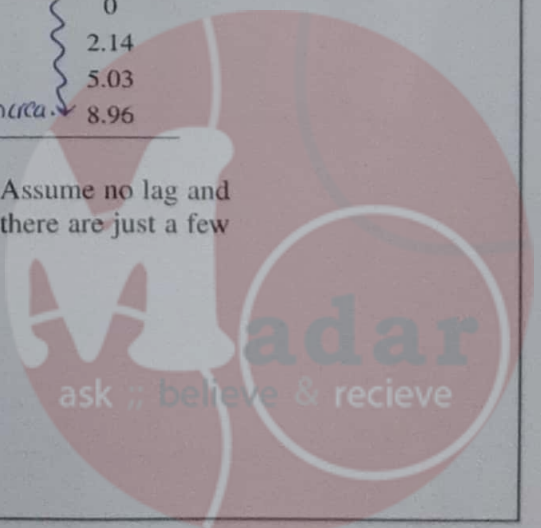
→ net rate of gen of cells → diff between once get active (g) minus deactivate one multiply by volume

Example 2.2.1 Estimate the Yield Coefficients

The following data was obtained from batch-reactor experiments for the yeast that convert glucose to ethanol in fermentation process

Glucose $\xrightarrow{\text{cells}}$ More cells + Ethanol			
Time, t (hr)	Cells, C_c (g/dm ³)	Glucose, C_s (g/dm ³)	Ethanol, C_p (g/dm ³)
0	1	250	0
1	1.37	245	2.14
2	1.87	238.7	5.03
3	2.55	229.8	8.96

- (a) Determine the yield coefficients $Y_{s/c}$, $Y_{c/s}$, $Y_{s/p}$, $Y_{p/s}$, and $Y_{p/c}$. Assume no lag and neglect maintenance at the start of the growth phase when there are just a few cells.
- (b) Describe how to find the rate-law parameters μ_{max} and K_s .



Solution

Calculate the substrate and cell yield coefficients, $Y_{s/c}$ and $Y_{c/s}$.

Between $t = 0$ and $t = 1$ h

$$Y_{s/c} = \frac{-\Delta C_s}{\Delta C_c} = \frac{-245 - 250}{1.37 - 1} = 13.51 \text{ g/g}$$

Between $t = 2$ and $t = 3$ h

$$Y_{s/c} = \frac{-229.8 - 238.7}{2.55 - 1.87} = \frac{8.9}{0.68} = 13.1 \text{ g/g}$$

Glucose $\xrightarrow{\text{cells}}$ More cells + Ethanol			
Time, t (hr)	Cells, C_c (g/dm ³)	Glucose, C_s (g/dm ³)	Ethanol, C_p (g/dm ³)
0	1	250	0
1	1.37	245	2.14
2	1.87	238.7	5.03
3	2.55	229.8	8.96

Taking an average

$$Y_{s/c} = 13.3 \text{ g/g}$$

$$Y_{c/s} = \frac{1}{Y_{s/c}} = \frac{1}{13.3 \text{ g/g}} = 0.075 \text{ g/g}$$

Similarly, using the data at 1 and 2 hours, the substrate/product yield coefficient is

$$Y_{s/p} = -\frac{\Delta C_s}{\Delta C_p} = -\frac{238.7 - 245}{5.03 - 2.14} = \frac{6.3}{2.89} = 2.18 \text{ g/g}$$

between
time 1 &
2

$$Y_{p/s} = \frac{1}{Y_{s/p}} = \frac{1}{2.18 \text{ g/g}} = 0.459 \text{ g/g}$$

The product/cell yield coefficient is

$$Y_{p/c} = \frac{\Delta C_p}{\Delta C_c} = \frac{5.03 - 2.14}{1.87 - 1.37} = 5.78 \text{ g/g}$$

$$Y_{c/p} = \frac{1}{Y_{p/c}} = \frac{1}{5.78 \text{ g/g}} = 0.173 \text{ g/g}$$

Glucose $\xrightarrow{\text{cells}}$ More cells + Ethanol			
Time, t (hr)	Cells, C_c (g/dm ³)	Glucose, C_s (g/dm ³)	Ethanol, C_p (g/dm ³)
0	1	250	0
1	1.37	245	2.14
2	1.87	238.7	5.03
3	2.55	229.8	8.96



إذا C_s كثير كبيرة راجع تلغي تأثير K_s في المقام
 $r_g = \mu_m C_c$

Rate-law parameters

إذا زادت μ_m و r_g تزداد

$$r_g = \frac{\mu_{max} C_c C_s}{K_s + C_s}$$

$$r_g = \frac{dC_c}{dt} = \frac{\Delta C_c}{\Delta t}$$

active μ و r_g تقير عالية جداً بتغير C_s و C_c product و r_g مشكلة

$$(1.37 - 1) / (1 - 0)$$

t	C_c	r_g	C_s
0	1	0.37	250
1	1.37	0.5	245
2	1.87	0.68	238
3	2.55		229.8

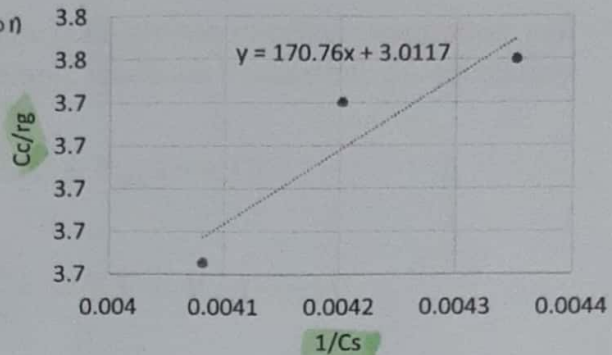
$$\frac{C_c}{r_g} = \frac{K_s}{\mu_{max}} \left(\frac{1}{C_s} \right) + \frac{1}{\mu_{max}}$$

slope μ_{max} intercept K_s

$$\mu_{max} = 0.332037$$

$$K_s = 56.69939$$

linearization



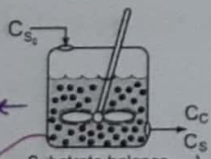
μ_{max} ← يعبر عن capacity وحدة C_c على أداء وظيفتها في بعض C_s تكون حاملة على كائنات μ حالية كما كان r_g منتج C_s حالية مقارنة بـ C_s .

مسألة $bio.rxn$ انه عندنا أكثر من max balance عليها لأن عناشي

قاعد بتغير بشكل غير متوقع في هود C_c لهيك لازم أعل max balance across Ht cells و max balance على S .

Mass Balances

Cell mass balance



CSTR ← في C_s موجودة هون

unconsumed substrate

Substrate balance

* C_c cells شفاة هود reactor ممكن يصير لها deactivation .

داخل reactor

$$\left[\begin{array}{l} \text{Rate of} \\ \text{accumulation} \\ \text{of cells,} \\ \text{g/s} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Rate of} \\ \text{cells} \\ \text{entering,} \\ \text{g/s} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Rate of} \\ \text{cells} \\ \text{leaving,} \\ \text{g/s} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Net rate of} \\ \text{generation} \\ \text{of live cells,} \\ \text{g/s} \end{array} \right]$$

$$V \frac{dC_c}{dt} = v_0 C_{c0} - v_0 C_c + (r_g - r_d)V$$

death rate
rate of gen.

$$\left[\begin{array}{l} \text{Rate of} \\ \text{accumulation} \\ \text{of substrate,} \\ \text{g/s} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Rate of} \\ \text{substrate} \\ \text{entering,} \\ \text{g/s} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Rate of} \\ \text{substrate} \\ \text{leaving,} \\ \text{g/s} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Rate of} \\ \text{substrate} \\ \text{generation,} \\ \text{g/s} \end{array} \right]$$

$$V \frac{dC_s}{dt} = v_0 C_{s0} - v_0 C_s + r_s V$$

volumetric flow rate

هون μ_{cons} نمون بتكون r_s بالسب

In most systems, the entering microorganism concentration, C_{c0} , is zero for a flow reactor

Batch Operation

un SS term

Function of conc.
of cell & conc of S
بإضافة تركيز
الخلية

The rate of change of cells concentration

$$\frac{dC_c}{dt} = r_g - r_d$$

$$\begin{cases} r_g = \frac{\mu_{\max} C_s C_c}{K_s + C_s} \\ r_d = (k_d + k_t C_t) C_c \end{cases}$$

The rate of change of substrate concentration

$$\frac{dC_s}{dt} = Y_{s/c}(-r_g) - mC_c$$

For cells in the *stationary phase*, where there is no growth in cell concentration, cell maintenance and product formation are the only reactions to consume the secondary substrate

$$V \frac{dC_{sn}}{dt} = -mC_c V + Y_{sn/p}(-r_p) V$$

The rate of product formation

$$V \frac{dC_p}{dt} = r_p V = Y_{p/s}(-r_s) V$$

Example 2.2.2 Bacteria Growth in a Batch Reactor

Glucose-to-ethanol fermentation is to be carried out in a batch reactor using yeast. The initial cell concentration is 1.0 g/l, and the substrate (glucose) concentration is 250 g/l. The following data are provided for this bioreaction:

max conc be reached $\leftarrow C_p^* = 93 \text{ g/dm}^3$

$$n = 0.52$$

$$\mu_{\max} = 0.33 \text{ h}^{-1}$$

$$K_s = 1.7 \text{ g/dm}^3$$

$$m = 0.03 \text{ (g substrate)/(g cells} \cdot \text{h)}$$

$\hookrightarrow$ constant almost

$$Y_{c/s} = 0.08 \text{ g/g}$$

$$Y_{p/s} = 0.45 \text{ g/g}$$

$$Y_{p/c} = 5.6 \text{ g/g}$$

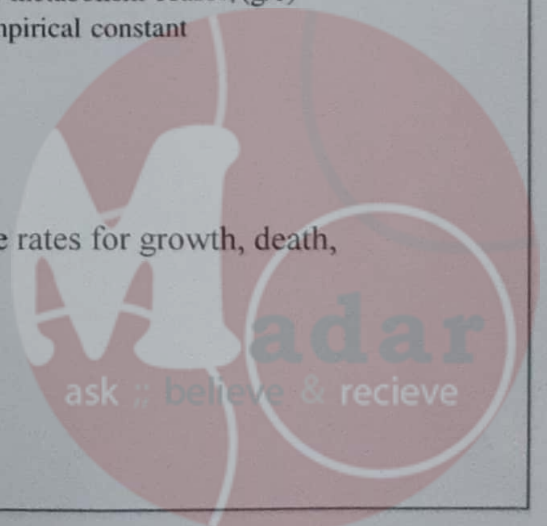
$$k_d = 0.01 \text{ h}^{-1}$$

C_p = product concentration (g/l)

C_p^* = product concentration at which all metabolism ceases, (g/l)

n = empirical constant

Plot the concentrations of cells, substrate, and product and the rates for growth, death, and maintenance as functions of time.



Solution

→ design equations ∴ ∴

1. Mass balances:

Cells: $V \frac{dC_c}{dt} = (r_g - r_d)V$

Substrate: $V \frac{dC_s}{dt} = Y_{s/c}(-r_g)V - r_{sm}V$

Product: $V \frac{dC_p}{dt} = Y_{p/c}(r_g)V$

2. Rate laws:

Growth: $r_g = \mu_{\max} \left(1 - \frac{C_p}{C_p^*}\right)^{0.52} \frac{C_c C_s}{K_s + C_s}$

Death: $r_d = k_d C_c$

Maintenance: $r_{sm} = m C_c$

3. Stoichiometry:

$$r_p = Y_{p/c} r_g$$

4. Combining gives

* 3 معادلات
بـ 3 مجهول
(C_c, C_s, C_p)
بنظم على
polymath ∴

$$\frac{dC_c}{dt} = \mu_{\max} \left(1 - \frac{C_p}{C_p^*}\right)^{0.52} \frac{C_c C_s}{K_s + C_s} - k_d C_c$$

$$\frac{dC_s}{dt} = -Y_{s/c} \mu_{\max} \left(1 - \frac{C_p}{C_p^*}\right)^{0.52} \frac{C_c C_s}{K_s + C_s} - m C_c$$

$$\frac{dC_p}{dt} = Y_{p/c} r_g$$



Polymath code

Differential equations

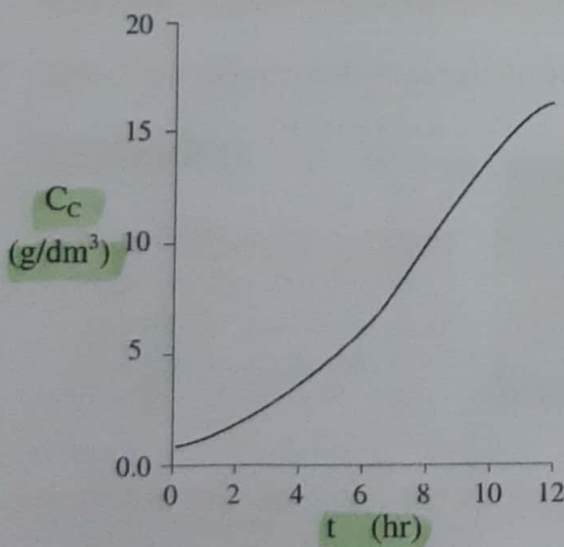
- 1 $d(C_c)/d(t) = r_g - r_d$
- 2 $d(C_s)/d(t) = Y_{sc}*(-r_g) - r_{sm}$
- 3 $d(C_p)/d(t) = r_g * Y_{pc}$

Explicit equations

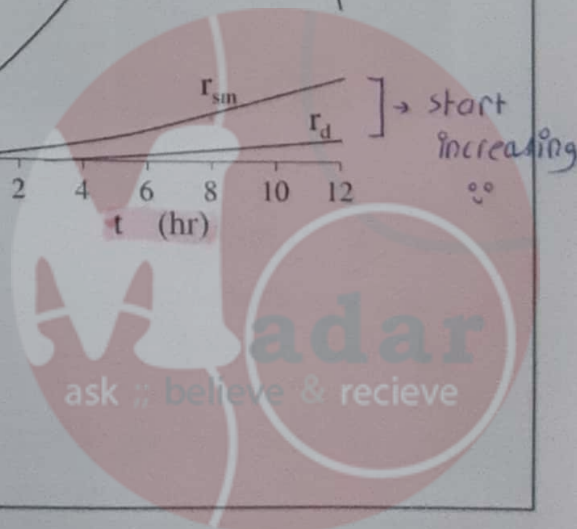
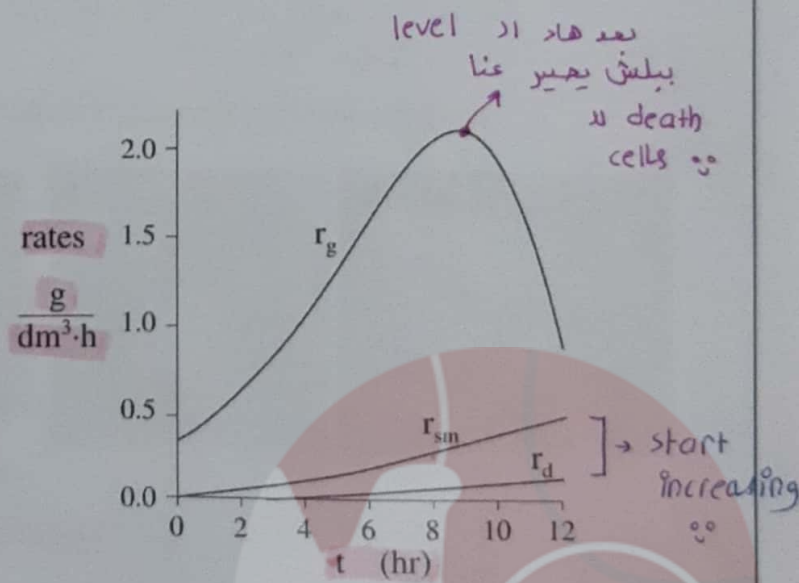
- 1 $r_d = C_c * 0.01$
- 2 $Y_{sc} = 1/0.08$
- 3 $Y_{pc} = 5.6$
- 4 $K_s = 1.7$
- 5 $m = 0.03$
- 6 $u_{max} = 0.33$
- 7 $r_{sm} = m * C_c$
- 8 $k_{obs} = (u_{max} * (1 - C_p/93)^{.52})$
- 9 $r_g = k_{obs} * C_c * C_s / (K_s + C_s)$

Calculated values of DEQ variables

	Variable	Initial value	Final value
1	Cc	1.	16.18406
2	Cp	0	89.82293
3	Cs	250.	46.93514
4	kobs	0.33	0.0570107
5	Ks	1.7	1.7
6	m	0.03	0.03
7	rd	0.01	0.1618406
8	rg	0.3277712	0.8904142
9	rsm	0.03	0.4855217
10	t	0	12.
11	umax	0.33	0.33
12	Ypc	5.6	5.6
13	Ysc	12.5	12.5



← بزرگ ترکزاد C_c بيشکل exp. لا
 limit معين بعدين بيلش ال death لا.



last topic in non elem.

Topic 2.3 Non-elementary Polymerization Reactions

* أي شيء أوله اسمه poly معناها يكون polymer

* مثلاً عندي poly-ethylene يكون فيه $C=C$ راكب عليها

Objectives

في العرف functional groups ← active group of atom

✓ Types of polymers

OH - amine / carboxylic كل هاي very active يعني بتقدر تقاوم شيء ثاني :)

✓ Reaction mechanism

* وجود another atom (comp) مثله وبتدعو له أضاف إذا راح

يرتبطوا مع بعض ويغير (ماء أو أمونيا أو another small by prod) ومواد product بتغير أمول

* بالحارة الطبيعية هواد comp. ما يرتبطوا مع بعض بصيغتك tagging أو material بتسمى initiator بتك نقطة initiation for this rxn (نكشة) مجرد ما حفظت هاي أو mot. راح تكون عملية أو polymer

== إذا بتك توقف هاد أو polymer :-

① يا بتسحب هاد أو polymer وبتقلعه من أو solution

② بتلجيه ما ينقعي على الآخر

③ أو توقف واحد من التراكيز بالتالي خلعي ببيت

* أو polymer كل ما زدت كمية أو comp. بي بتشكلوه راح تكون الزايدة أمول واد density أعلى

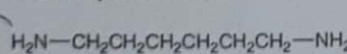
Definitions

Polymer is a substance made from long chains of repeating groups of atoms

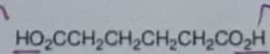
بتربطها أو OH بي هون مع أو H بي على العرف

له comp الثاني وبتقفي H₂O

hexamethylenediamine

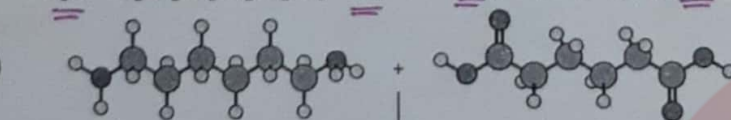


adipic acid

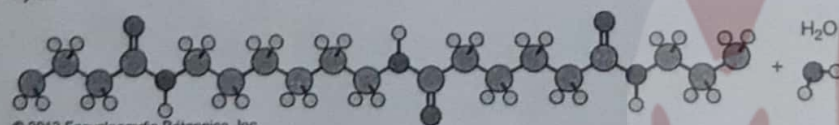


another active function group (carboxylic group)

Functional group (amine group) → active



nylon



© 2013 Encyclopædia Britannica, Inc.

* بعض أو polymer يكون هادي وشفاف مثل الأكياس المشفافة وبعضها يكون قاسي جداً مثل مواسير المياه هاد له علامة باد molecules الموجودة على ما كانت بكميات أكبر راح بتترتب داخله وبتقفي شكل أملي :-

Types of Polymers

Natural Polymers

- Proteins
- DNA/RNA
- Cellulose
- Fats
- Starch



← مثل الكافور والشمع
الطبي

Synthetic Polymers

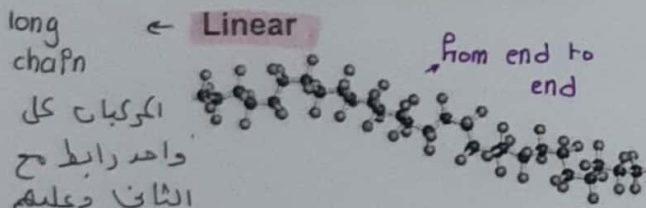
- Nylon
- Polyethylene
- Polyester
- Teflon
- Epoxy



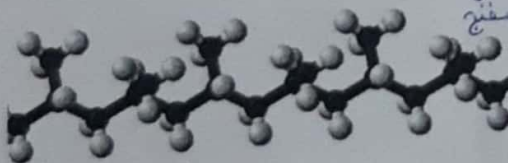
صناعة اد
polymer
أكبر الصناعات بالعالم

* **geopolymer** ← نوع من أنواع ال cross linked
بفيس ال kaolinite ، ال روابط بين
had ال kaol. يوجد ال mach. بتركيز عالية من
9M و 10M يتحول ال geopolymer هاد
أقصى من ال cement ويدرس أكثر .

Polymer structure



Stereoregularity

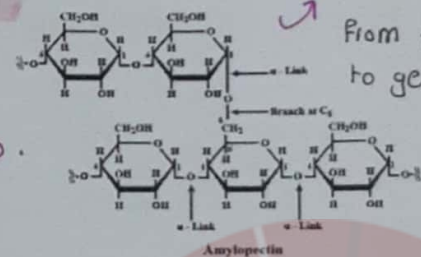


← نفس ال long chain
مربط بطريقة جيئة يعطي min.
Free energy between + gibbs
the molecules هاد أقصى ترتيب
min energy له من أقصى
of interaction

polymer متنوع
ومتشعب

Branched

كل أنواع اتحاد
related to
cyclic comp.

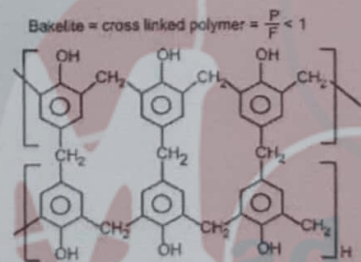


على ال رابط هون مش
From end to end
جاي ال From the end
From the middle
From the end
to get branched

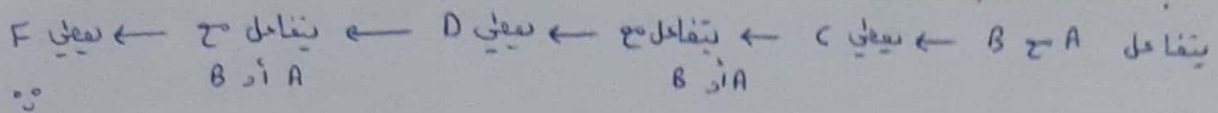
Cross linked

↓
moFs
metal organic

polym. هاد جارة عن
Transition metals فيها
cavity معينة حولها حيث ملا عدي
tra. metal حسب تركيز ال
material قادرة انها بقت أكبر قدر ممكن
adsorption ال solute
capacity بومل ال 200% و 300% حسب طبيعة



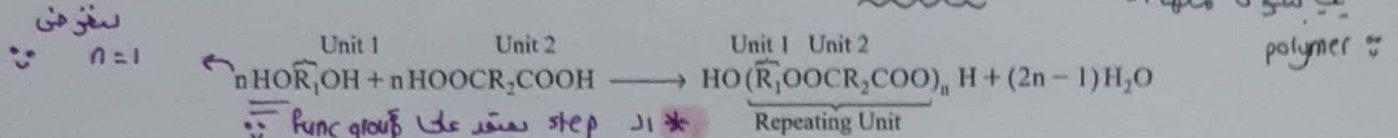
ask :: believe & recieve



Reaction mechanism

Polymerization reactions are divided into two groups known as **step reactions** (also called condensation reactions) and **chain reactions** (also known as addition reactions).

1. Step reactions require bifunctional or polyfunctional monomers



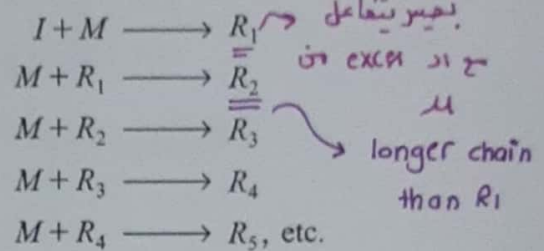
* هون تفاعل بدون ال initiator تفاعل بسبب ال activity على الأجزاء

2. Chain reactions require the presence of an initiator

free radical rxn

trigger
 rxn

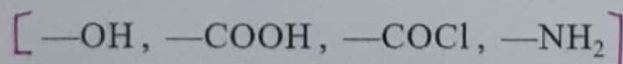
* هون بتكون خا monomer بتحلل initiator
 بتكون polymer مشكلة الة ماد ال poly.
 بربط يربط مع monomer شافي



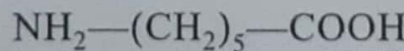
كلما زادت R كلما صار أمتنى
 وصار زينا الجبر

1. Step Polymerization

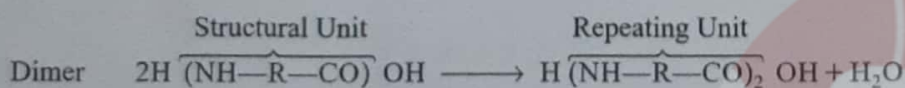
A reactive functional group on each end of the monomer that will react with functional groups with other monomers



Example: Amino-caproic acid



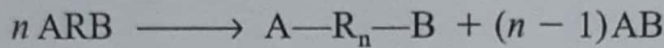
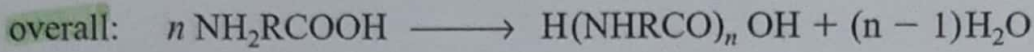
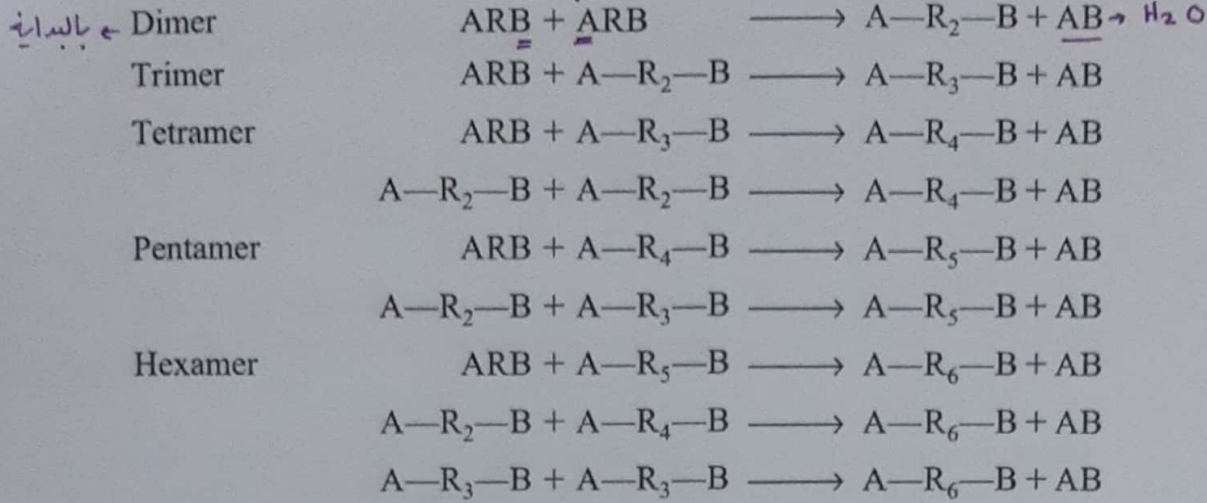
active من
 شطين ال
 carboxylic
 amine



Letting $A \equiv \text{H}$, $R \equiv \text{NH}-\text{R}_1-\text{CO}$, and $B \equiv \text{OH}$, $AB \equiv \text{H}_2\text{O}$.

* وحدة من ال
 other fun group بربط مع ال fun group
 product جديد ال link

* ينفذ ال rxn شغال لفاية ما يغطي A-Rn-B ال rxn poly .
 ينقضي اذا توقف ال feed ليحافظ او اذا انتهت رقيقته ، كلها كانت R قليلة
 كلها كان هزي هاد ال poly مثل اكياس فقط العظام ، كلها كانت R كبيرة يكون قاسي
 مثل مواسير اكياس .
 ملحوظة واعملو AB



Let p , the fraction of functional groups, A, B, that have reacted

initial $\leftarrow$ at given rxn time

$$p = \frac{M_0 - M}{M_0} = \text{fraction of functional groups of either A or B that have reacted}$$

M = concentration of either A or B functional groups (mol/dm³)

Assuming the rate of disappearance is first order in A, B

* يكون 1st order with respect to each func. group, with respect to 2 func group it's 2nd order
 For equal molar feed

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

كل مركب عليه A و B بنفس الوقت :
 $[A] = [B] = M$

A or B
 $\Rightarrow \frac{dM}{dt} = -kM^2$

$\Rightarrow M = \frac{M_0}{1 + M_0 kt}$

كل rxn ما بين mon و mon .

يعني dimer يكون

1st order بسببة لـ A و B ، ال

dimer ال dimer يكون

1st order لـ A بسببة لـ

A و B وهكذا .

ask :: believe & recieve

In terms of the fractional conversion of functional groups, p

$$p = \frac{M_o - M}{M_o} \quad \& \quad M = \frac{M_o}{1 + M_o kt} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{1-p} = M_o kt + 1$$

The number-average degree of polymerization, $\bar{X}_n$, is the average number of structural units per chain:

$$\left[\bar{X}_n = \frac{1}{1-p} \right]$$

degree of polymerization to produce a product

The number-average molecular weight, $\bar{M}_n$, is just the average molecular weight of a structural unit, $\bar{M}_s$, times the average number of structural unit per chain, $\bar{X}_n$, plus the molecular weight of the end groups, M_{eg} :

$$\bar{M}_n = \bar{X}_n \bar{M}_s + M_{eg}$$

$\bar{M}_s$ ← of structural unit
 $\bar{X}_n$ ← average
 M_{eg} ← of the end group

Factor بهی بی بی
 * احمد منہ حدیش اور سلا بی
 بعدہا اوقت ہاد اور rxn (سٹو جیسارہ
 سی ایہ قاسی ولا قری

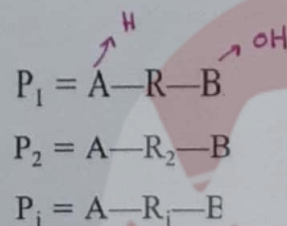
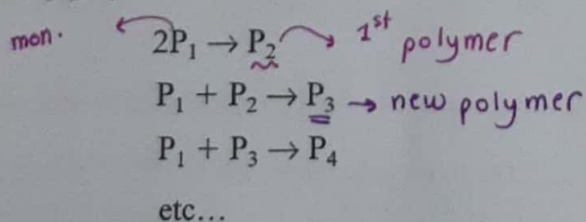
معنی یون مثلاً 5 اور 10
 راکین مع بعض .. نہ مسئلہ عام

Example 2.3.1 Determining the Concentrations of Polymers for Step Polymerization

Determine the concentration and mole fraction of polymers of chain length j in terms of initial concentration of A-R-B ($H-R-OH$), M_o , the concentration of unreacted functional groups M , the propagation constant k and time t

Solution

The step polymerization reaction



Neglect the water condensation products AB ($H-OH$) for each reaction

ask :: believe & recieve

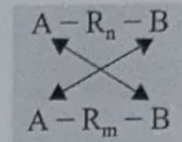
Reaction	Rate Laws
(1) $2P_1 \rightarrow P_2$	$-r_{1P_1} = 2kP_1^2, \quad r_{1P_2} = -\frac{r_{1P_1}}{2} = kP_1^2$
(2) $P_1 + P_2 \rightarrow P_3$	$-r_{2P_1} = -r_{2P_2} = r_{2P_3} = 2kP_1P_2$
(3) $P_1 + P_3 \rightarrow P_4$	$-r_{3P_1} = -r_{3P_3} = r_{3P_4} = 2kP_1P_3$
(4) $P_2 + P_2 \rightarrow P_4$	$-r_{4P_2} = 2kP_2^2, \quad r_{4P_4} = -\frac{r_{4P_2}}{2} = kP_2^2$

بشكل chain
 ٤ و تفكي العرف الآخر
 ب OH بفتح الهمزة عن
 عدد ا R لفتح لفتح
 دايعا بفتح double
 rate of rxn

The factor of 2 in steps 2 and 3 comes about

(e.g., $-r_{3P_3} = 2kP_1P_3$)

because there are two ways A and B can react



٤ في هاتين الوصل اذا ار
 double rate of rxn

The net rate of reaction of P_1 , P_2 and P_3 for reactions (1) through (4) are

Reaction	Rate Laws
(1) $2P_1 \rightarrow P_2$	$-r_{1P_1} = 2kP_1^2, \quad r_{1P_2} = -\frac{r_{1P_1}}{2} = kP_1^2$
(2) $P_1 + P_2 \rightarrow P_3$	$-r_{2P_1} = -r_{2P_2} = r_{2P_3} = 2kP_1P_2$
(3) $P_1 + P_3 \rightarrow P_4$	$-r_{3P_1} = -r_{3P_3} = r_{3P_4} = 2kP_1P_3$
(4) $P_2 + P_2 \rightarrow P_4$	$-r_{4P_2} = 2kP_2^2, \quad r_{4P_4} = -\frac{r_{4P_2}}{2} = kP_2^2$

$$r_1 \equiv r_{P_1} = -2kP_1^2 - 2kP_1P_2 - 2kP_1P_3$$

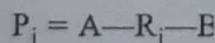
$$r_2 \equiv r_{P_2} = kP_1^2 - 2kP_1P_2 - 2kP_2^2$$

$$r_3 \equiv r_{P_3} = 2kP_1P_2 - 2kP_1P_3 - 2kP_2P_3$$

مشارك

The net rate of formation of the P_1 in summation form is

However, $\sum_{j=1}^{\infty} P_j$ is the total concentration of functional groups of either A or B, which is M



$$M = \sum_{j=1}^{\infty} P_j$$

up to final step
 يعني بي

أوقف فيها
 ٥٥

ask :: believe & recieve

$$r_{P_1} = -2kP_1 \sum_{j=1}^{\infty} P_j \quad \& \quad M = \sum_{j=1}^{\infty} P_j$$



$$r_{P_1} = -2kP_1 M$$

Similarly, reactions 2 and 3 can be generalized for $j \geq 2$ as

$$r_j = k \sum_{i=1}^{j-1} P_i P_{j-i} - 2kP_j M$$

$$r_2 \equiv r_{P_2} = kP_1^2 - 2kP_1 P_2 - 2kP_2^2$$

$$r_3 \equiv r_{P_3} = 2kP_1 P_2 - 2kP_1 P_3 - 2kP_2 P_3$$

The mole balance in batch reactor for P_1

$$r_{P_1} = -2kP_1 M$$

ordinary DE $\downarrow$ $\frac{dP_1}{dt} = -2kP_1 M = -2kP_1 \frac{M_o}{1 + M_o kt}$ time related to func group

independent $\leftarrow t$ Integrate $\Rightarrow P_1 = M_o \left(\frac{1}{1 + M_o kt} \right)^2$

dependent $\leftarrow P_1$ ∞

$$M = \frac{M_o}{1 + M_o kt}$$

Similarly, for P_2 (by substituting for P_1 from previous step)

$$\frac{dP_2}{dt} = r_2 = kP_1^2 - 2kP_2 M$$

$$r_2 \equiv r_{P_2} = kP_1^2 - 2kP_1 P_2 - 2kP_2^2$$

$$r_3 \equiv r_{P_3} = 2kP_1 P_2 - 2kP_1 P_3 - 2kP_2 P_3$$

$$= kM_o^2 \left(\frac{1}{1 + M_o kt} \right)^4 - 2M_o k \left(\frac{1}{1 + M_o kt} \right) P_2$$

$$P_1 = M_o \left(\frac{1}{1 + M_o kt} \right)^2$$

$$\Rightarrow P_2 = M_o \left(\frac{1}{1 + M_o kt} \right)^2 \left(\frac{M_o kt}{1 + M_o kt} \right)$$

For step polymerization

The general solution of polymer



conc of that poly at a given step.

$$P_j = M_o \left(\frac{1}{1 + M_o kt} \right)^2 \left(\frac{M_o kt}{1 + M_o kt} \right)^{j-1}$$

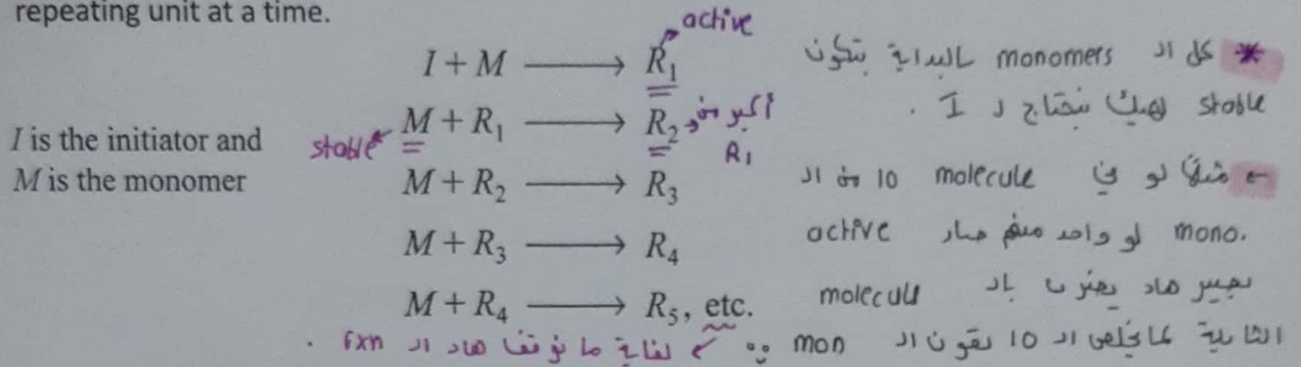
function in M_o & t & k (rate const.)

* ماده در له هون ما پربند عن مؤلفه در Punc group ، بدت I له مثال
 رگسوراد bond حيه ريعير active ريتكون قبل در Free radical رعهدها على
 مؤلفه يربند مع واحد ثابتي بكون stable وه .

Free radical polymerization

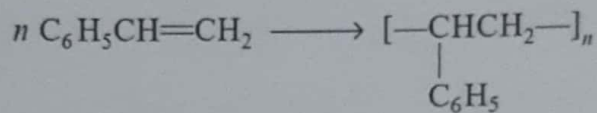
2. Chain polymerizations reaction

Chains (i.e., addition) polymerization requires an initiator (I) and proceeds by adding one repeating unit at a time.



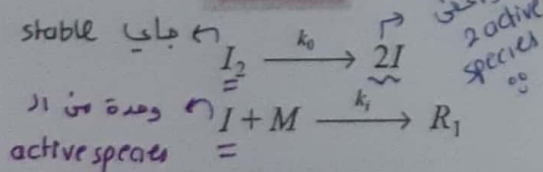
Example:

The formation of polystyrene

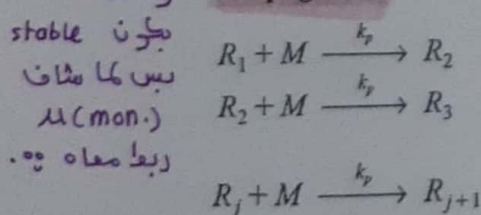


The steps in free-radical polymerization are **initiation**, **propagation**, **chain transfer**, and **termination**.

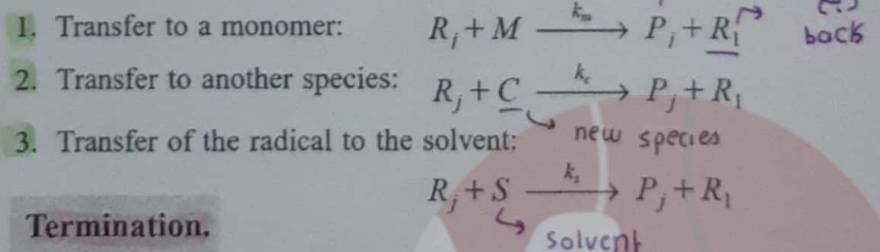
Initiation.



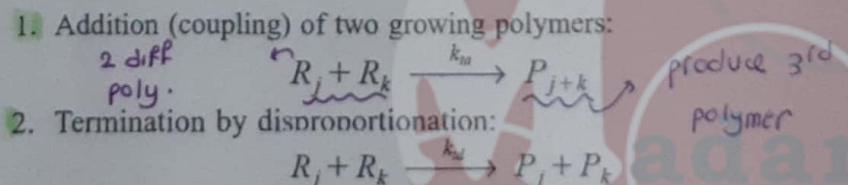
Propagation.



Chain Transfer.



Termination.



poly poly حله وه اعطو عمان poly
 لو عني 10 موله ك مولات اجتمعو مع بعض واعطوني the longest poly وقلع يوقف اذا كنت مبش عدد المولات
 حالي حله هبده التين يجتمعو مع بعض ويعطو mon. من البداية اما 101 تركب مفتوحة راج يفل شغال على مؤلفه .

Summary table for steps of free-radical polymerization

f parameter in the second Initiation Rate is the fraction of initiator free radicals successful in initiating chaining and has a typical value in the range 0.2 to 0.7

		Rate Law
Initiation:	$I_2 \xrightarrow{k_i} 2I$	$-r_{I_2} = k_i I_2$
	$I + M \xrightarrow{k_t} R_1$	$r_{I_2} = 2fk_i I_2$ $-r_i = k_t MI$
Propagation:	$R_j + M \xrightarrow{k_p} R_{j+1}$	$-r_j = k_p MR_j$
Chain transfer to: Monomer:	$R_j + M \xrightarrow{k_{tm}} P_j + R_1$	$-r_{mj} = k_{tm} MR_j$
Another species:	$R_j + C \xrightarrow{k_{tc}} P_j + R_1$	$-r_{cj} = k_{tc} CR_j$
Solvent:	$R_j + S \xrightarrow{k_{ts}} P_j + R_1$	$-r_{sj} = k_{ts} SR_j$
Termination: Addition:	$R_j + R_s \xrightarrow{k_{ta}} P_{j+s}$	$-r_{sj} = k_{ta} R_j R_s$
Disproportionation:	$R_j + R_s \xrightarrow{k_{td}} P_j + P_s$	$-r_{dj} = k_{td} R_j R_s$

The rate law for the formation of R_1 in the initiation step is

$$r_{R1} = -r_i = k_i(M)(I)$$

كل اړ steps عربي
rate عربي او Fast step
ټټټ zero يادې

Using the PSSH for the initiator free radical, I ;

$$r_i = 2fk_0(I_2) - k_i(M)(I) = 0$$

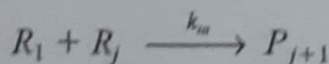
$$(I) = \frac{2fk_0(I_2)}{(M)k_i}$$

para in the 2nd initiation rate

Rate of initiation

$$-r_i = 2fk_0(I_2)$$

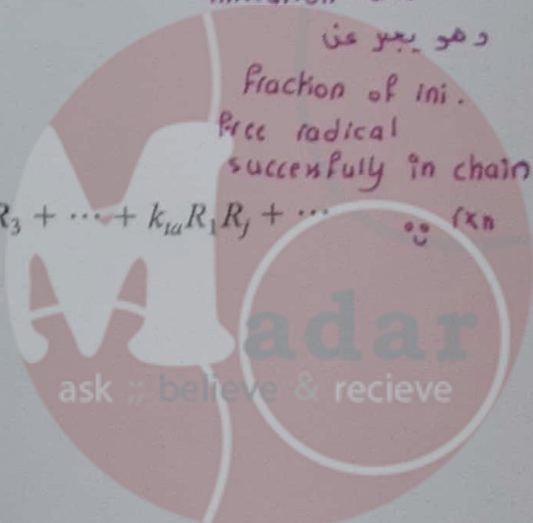
Termination of R_1



$$-r_{1t} = k_{ta} R_1^2 + k_{ta} R_1 R_2 + k_{ta} R_1 R_3 + \dots + k_{ta} R_1 R_j + \dots$$

$$-r_{1t} = k_{ta} R_1 \sum_{j=1}^{\infty} R_j$$

د هو يچو عن
Fraction of ini.
Free radical
successfully in chain
ټټټ (x)



Net rate of
disappearance of
radicals of chain
length j

$$-r_j = k_p M(R_j - R_{j-1}) + (k_{ta} + k_{td}) R_j \sum_{i=1}^{\infty} R_i + k_m M R_j + k_c C R_j + k_s S R_j$$

The rate of disappearance of monomer is

$$-r_M = k_p M \sqrt{\frac{2k_0(I_2)f}{k_t}}$$



Catalysis - continue

↳ non - elem rxn

① معقم ال cat. rxn يستخدم org

من in org ، طبيعة ال (hydro car) org phase
هو لي جيس له rxn (إما بنشيل halog. أو
بنغيفة .

Catalysts provide an alternative reaction pathway with a lower activation energy

أنواع ال cat. rxn

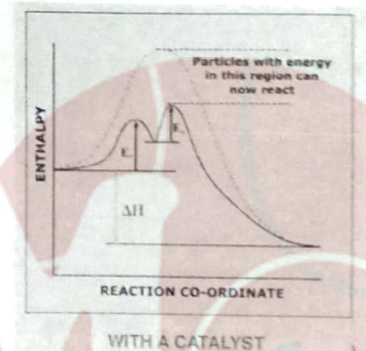
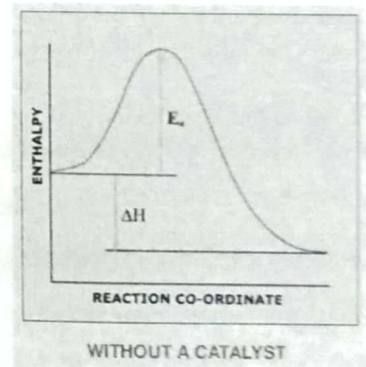
TABLE 10-1 TYPES OF REACTIONS AND REPRESENTATIVE CATALYSTS

Reaction	Catalysts
1. Halogenation-dehalogenation	CuCl ₂ , AgCl, Pd
2. Hydration-dehydration	[Al ₂ O ₃ , MgO]
3. Alkylation-dealkylation	AlCl ₃ , Pd, Zeolites
4. Hydrogenation-dehydrogenation	Co, Pt, Cr ₂ O ₃ , Ni
5. Oxidation	Cu, Ag, Ni, V ₂ O ₅
6. Isomerization	AlCl ₃ , Pt/Al ₂ O ₃ , Zeolites

↑
addition
of water
إزالة أو
إضافة
hydrogen

oxygen

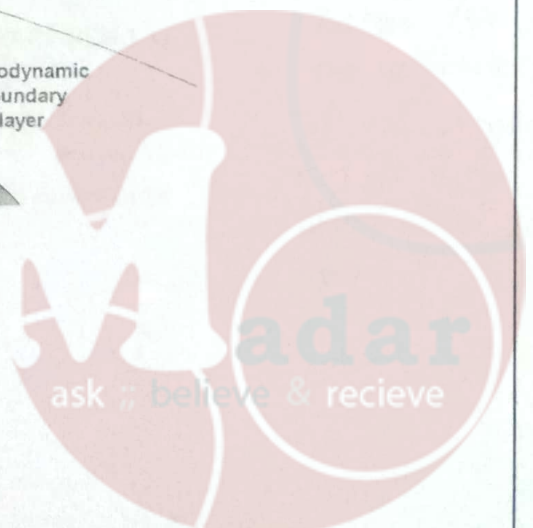
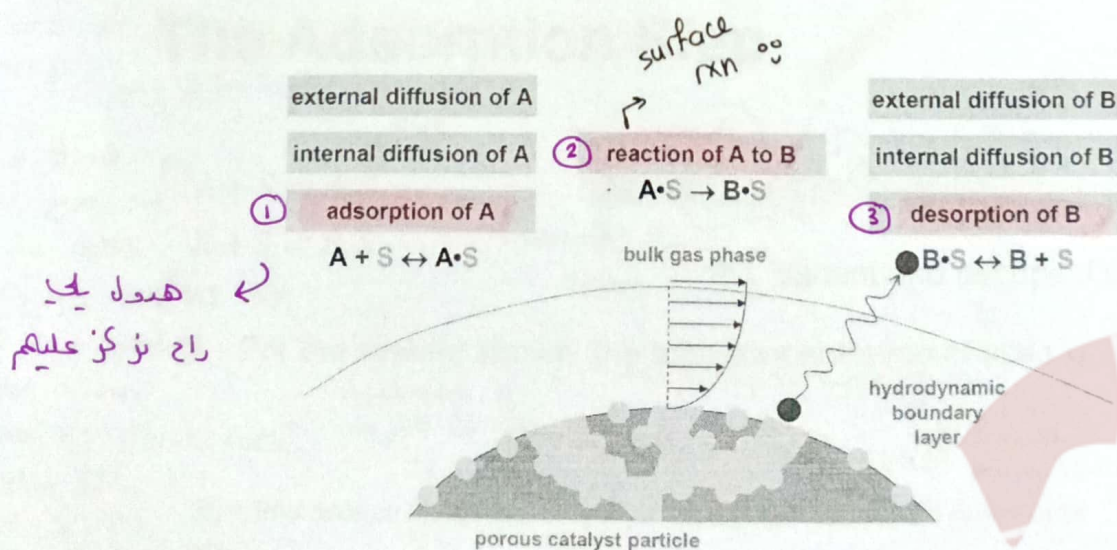
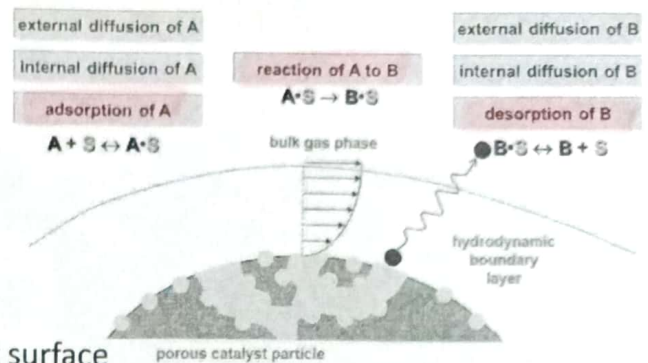
نستخدم
alumina



لـ لازم يكونوا 7 peaks وحدة خيفهم كبيرة
dominant ال الباقي مبخار يكونوا
non dome. يعني بنغتهم PSSH based on Fast

Steps in a Catalytic Reaction

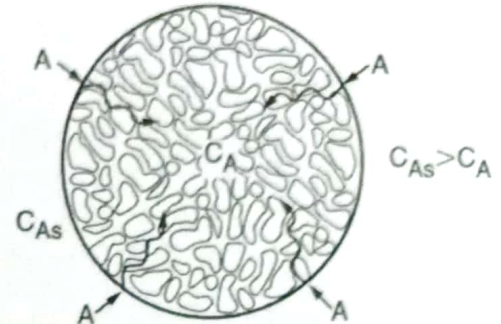
1. Mass transfer (diffusion) of the reactant(s) (e.g., species A) from the bulk fluid to the external surface of the catalyst pellet
2. Diffusion of the reactant from the pore mouth through the catalyst pores to the immediate vicinity of the internal catalytic surface
3. Adsorption of reactant A onto the catalyst surface
4. Reaction on the surface of the catalyst (e.g., A → B)
5. Desorption of the products (e.g., B) from the surface
6. Diffusion of the products from the interior of the pellet to the pore mouth at the external surface
7. Mass transfer of the products from the external pellet surface to the bulk fluid



Catalyst & Active Sites

Reactions are not catalyzed over the entire surface but only at certain active sites or centers that result from unsaturated atoms in the surface.

An **active site** is a point on the surface that can form strong chemical bonds with an adsorbed atom or molecule.



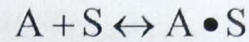
The Adsorption Step

بنينا تركيز عليها لنفهم
معنى ads. slowest step
Fast step
السرعة تزداد بزيادة تركيز
A + S ⇌ A.S
B + S ⇌ B.S
surface rxn
product A و B
adso based on stoich coeff
1.1 2.2
two type of active site
ونفس الشيء لـ B

adsorption يتم على active surface
بنيتهم vacant site, but not get adsorbed
neutral
active surface
not active surface
4 vacant sites
[Vacant and occupied sites]
surface area is a factor for the activity of cat., highest surface area better activity of cat.

For the system shown, the total concentration of sites is
هذه معلومة من التجربة
C_t = C_v + C_{A.S} + C_{B.S}
هنا ما نعرفه
C_t = Total sites on the surface of catalyst, including adsorbed and vacant ones
C_v = Total vacant sites
C_{A.S} = Total sites that accommodate the adsorbed A species
C_{B.S} = Total sites that accommodate the adsorbed B species

Adsorption of species A



$$r_{AD} = k_f C_A C_v - k_b C_{A \cdot S}$$

$$= k_A [C_A C_v - C_{A \cdot S} / K_A]$$

Keq

$$K_A = k_f / k_b \quad [atm^{-1}]$$

@ equilibrium: $r_{AD} = 0$

$$r_{AD} / k_A \approx 0$$



$$C_{A \cdot S} = k_A C_A C_v$$

پسش در بنطبق او
و بتغير هاي او

site balance :-

$$C_T = C_v + C_{A \cdot S}$$

$$= C_v + K_A C_A C_v$$

$$= C_v (1 + K_A C_A)$$

$$C_v = \frac{C_T}{1 + K_A C_A}$$

اعادة
تأيب

$C_v \rightarrow$ conc of S

ار S هي او vacant
مثن adsorbed و related
total site

step
Fast
ابائي لي
خافتي

بغيرتها بماردة
C.A.S

C.A.S
only

$$q = (C_{A0} - C_A) / (m_{cat} / v_{sol} n)$$

exp.

$$q = C_{A \cdot S} = \frac{C_T K_A C_A}{1 + K_A C_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{m_{cat} / v_{sol} n}$$

بقيس او CA او
او P ابائي بقدر اطلع
CA.S لي هي q
ابائي بقدر اطلع KA و او

$$C_{A \cdot S} = k_A C_A C_v$$

and

$$C_v = \frac{C_T}{1 + K_A C_A}$$

C_T

K.A.C.A
رخن * rate
لي في اتمام بلعب دور
كيسر في او

$$C_{A \cdot S} = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} C_T$$

related to
conc of A
او CA او
ratio بتزيد (بقي)
مطابق react
او surface
غيرها كاملة

$$\frac{C_{A \cdot S}}{C_T} = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A}$$

ratio of ads
site with respect
to total site
(less than 1 (fraction))

اذا او
ratio 100%
بقي كل او
site full
adsorbed

This is
Langmuir
Adsorption
Isotherm

1st order
K.A.C.A
non elem
term
ads A حار عليها
ads B حار عليها

KA $\rightarrow$ equi const For adsorption of A
surface
with respect
surf. attr.
KA
related to ads step

From ads
point view
linear
(C.A.S = C_T)

in term of conc or P_A

Langmuir Adsorption Isotherm

Langmuir Adsorption Isotherm also can be written in term of partial or total pressure as

$$\frac{C_{A \cdot S}}{C_T} = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

total active surface area
slope إذا أخذت
بطلع k_A يعني
rate لا related

to abs. rather than ads

لو كانت k_A متغيرة الثاني أو 1
dominat يعني $(K_A C_A)$ بتكون zero

$$\frac{C_{A \cdot S}}{C_T} = K_A P_A$$

بتكون تنغير linearly
دها دهاد بنكون

PA slope لما بطلع PA

Henry's law

at high conc.
const

$$C_{A \cdot S} = C_T$$

positive deviation
ads (ex) ads curve
(abs) خط بي

Langmuir Adsorption Isotherm

* كلما كانت curve عامل زي اول واحد
الأسود نـ كلما كانت favorable أكثر عليه
ads. يعني ads عالي وكلما كان
الحق المستقيم يكون un fav. الثاني بطلع
desorp بدل ads وهاي بنحاشها

For the des of product

* هل المركب لما بيجي على surface بقعد على كوسي واحد ولا
بتكسر وبتوزع مثلاً CO_2 هل بيفل CO_2 ولا بيجس $(CO_2 \times O_2)$
أو $(CO \times O)$ إذا ايجا وفعدا على surface مثل ما هو
هاد non-diss. أما إذا تكسر وقعد على كوسين هاد
بتكون dissociative شو بي جلي الوب مرات بتكسر ومرت
لا، كيف بي أصمف at بتكسر واحد وما يكر الثاني،
إذا استنفقت كرا CO_2 د $(CO \times O)$ هاد أولى من (CO_2) ومن CO_2
لأن CO أصمف من CO_2 وبسولة بيجس attacked هاد

Types of adsorption

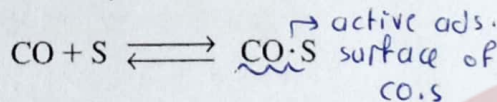
1. Non-dissociative

بقعد كامل

The adsorbed molecules will be adsorbed as is with out being break down to fragments.

The adsorption of carbon monoxide molecules will be considered. Because the carbon monoxide does not react further after being adsorbed, we need only to consider the adsorption process as:

Molecular Adsorption



$$\text{Rate of attachment} = k_A P_{CO} C_v$$

$$\text{Rate of detachment} = k_{-A} C_{CO \cdot S}$$

$$r_{AD} = k_A P_{CO} C_v - k_{-A} C_{CO \cdot S}$$

The ratio $K_A = k_A / k_{-A}$ is the adsorption equilibrium constant

$$r_{AD} = k_A \left(P_{CO} C_v - \frac{C_{CO \cdot S}}{K_A} \right)$$

$$C_t = C_v + C_{CO \cdot S}$$

expression أعرضه معادلة r_{AD}

* H بيجرف CO_2 بتكسر لأنه
very reac أول ما يوصل لا
surface

ask // believe & recieve

* ليس اد curve يعني موت اكلو من اد curve يعني ميت :-

← المصل والأشفت ← non newtonian fluid (s)

← اهتينة لاصي 100% و لا 100% liq .



معني عذبي درجات of degree
of solidation لا material هو تكون
pure solid او liq

* يعني بي ميت للي
marbel يعني موت

* كلما زدت اد degree
of solid curve يعني
curvature اكلو

* اد obs هو special
ads من اد case

* اد abs ← only on
surface

* اد ads ← poisoning
through surface في
الفواغات

* هدي كلما كانت اد surface عاملة زي اول curve % كلما كان اد ads احسن
واد react. اكلو ولا عني حار عني desorp سي لا C ايتاي بدنا نزل اد surface
ميت هو تكون active في اد other site يعني تخليت عن surface تكون هو جدا بحيث
loads د surface تكون deso .

* اد best curve هو اد linear (معني يكون ads. linear) .

≤ كلما رفعت وحمل اد curve يزيه يومهل د 100% ads اد 100% ads
خفاص (chemisorption)

← يعني ads. with chem rxn يعني اد ads هبارت جود من اد
surface

↓
بفضل ما او حمل كثر لافوق ، مغرومن هاد امن اشي لانه
جاي بين اد kem. وبين اد linear بس لانه في des.
قلبت عنه لا linear .



نفس المعادلة في قبل
بدل P كان (موزة)
ثانية ٥٥

$$C_{CO \cdot S} = K_A C_v P_{CO} = K_A P_{CO} (C_t - C_{CO \cdot S})$$

$$C_{CO \cdot S} = \frac{K_A P_{CO} C_t}{1 + K_A P_{CO}}$$

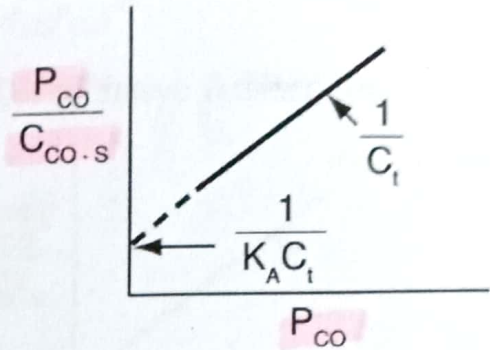
ويزبنا ونرجع
model في قبل
ads يعني هاد اذ genral

The molecular adsorption isotherm, equation above may be arranged in the form

$$\frac{P_{CO}}{C_{CO \cdot S}} = \frac{1}{K_A C_t} + \frac{P_{CO}}{C_t}$$

non-
diso.

Molecular Adsorption



A plot of $P_{CO}/C_{CO \cdot S}$ as a function of P_{CO} will determine if the data conform to molecular adsorption, i.e., a Langmuir single-site isotherm.

* المركب تكسر لجزئين هل نسبة التكسير
50% د 40% و 50% د 50% في عندي
Fraction relate the des. of diso
relation بين اذ CCO.S و CO.S هو

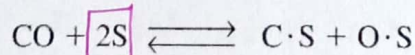
Types of adsorption

لجيس
تكسير

2. Dissociative

The adsorbed molecules will be break down to fragments. For example CO instead of being adsorbed as on CO per one active site, it is break down to C and O and adsorbed in two vacant sites as

لأن اذ stoich
coeff لاد 2 و ٥



$$r_{AD} = k_A P_{CO} C_v^2 - k_{-A} C_{C \cdot S} C_{O \cdot S}$$

$$r_{AD} = k_A \left(P_{CO} C_v^2 - \frac{C_{C \cdot S} C_{O \cdot S}}{K_A} \right)$$

$$K_A = \frac{k_A}{k_{-A}}$$

At equilibrium, $r_{AD} \equiv 0$

$$k_A P_{CO} C_v^2 = k_{-A} C_{C \cdot S} C_{O \cdot S}$$

$$C_{C \cdot S} = C_{O \cdot S} \rightarrow 50\%$$

ask :: believe & recieve

عوضنا بالكملة
در بننا

For $C_{C.S} = C_{O.S}$

$$(K_A P_{CO})^{1/2} C_v = C_{O.S}$$

* total site balance :-

$$C_t = C_v + C_{O.S} + C_{C.S}$$

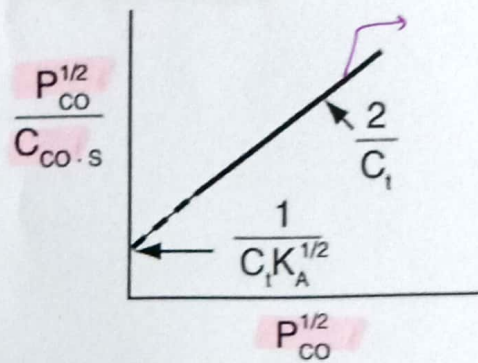
$$= C_v + (K_{CO} P_{CO})^{1/2} C_v + (K_{CO} P_{CO})^{1/2} C_v = C_v (1 + 2(K_{CO} P_{CO})^{1/2})$$

$$C_v = C_t / (1 + 2(K_{CO} P_{CO})^{1/2})$$

Dissociative Adsorption

$$C_{O.S} = \frac{(K_A P_{CO})^{1/2} C_t}{1 + 2(K_A P_{CO})^{1/2}}$$

$$\frac{(P_{CO})^{1/2}}{C_{O.S}} = \frac{1}{C_t (K_A)^{1/2}} + \frac{2(P_{CO})^{1/2}}{C_t}$$



راح يعني
linear

* لو أخذت ادر $1/2$ راح يعني degree of devia. اذا كان linear لاني حار. degree of dis

* بسكل عام $\leq$

على ادر surface of cat ادر cat يشتغل لانه بكون الروابط رد react. لاني
يجب ان متغاف و ادر act. energy يتقل ، كلما كان ادر react. مستقر بكون E عالية حتى
تقلية يتولد product ، كيف ادر cat يتولد ادر $E \leq$

break down the structural ,

it hold down one of react

so E decrease



Rate of reaction:

Adsorption, surface reaction and desorption steps

زمان کا تغیر وحدہ slow
والباقی Fast ، چون راج تغیر من اہم
کام Fast °°

بدنہ نرکی علی ار
desorption

Desorption Step is controlling

1. Mass transfer (diffusion) of the reactant(s) (e.g., species A) from the bulk fluid to the external surface of the catalyst pellet
2. Diffusion of the reactant from the pore mouth through the catalyst pores to the immediate vicinity of the internal catalytic surface
3. Adsorption of reactant A onto the catalytic surface
4. Reaction on the surface of the catalyst (e.g., A $\rightarrow$ B)
5. Desorption of the products (e.g., B) from the surface
6. Diffusion of the products from the interior of the pellet to the pore mouth at the external surface
7. Mass transfer of the products from the external pellet surface to the bulk fluid

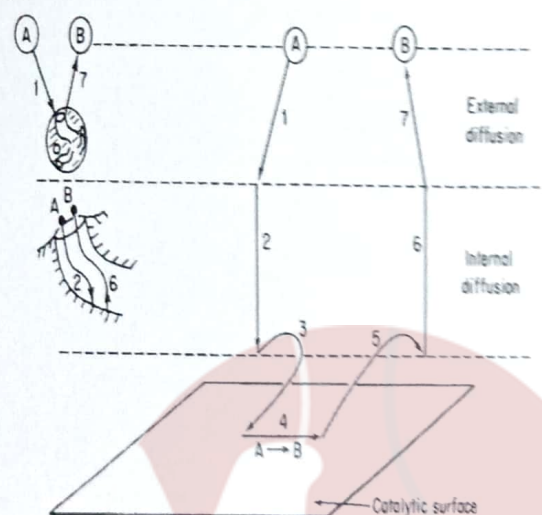
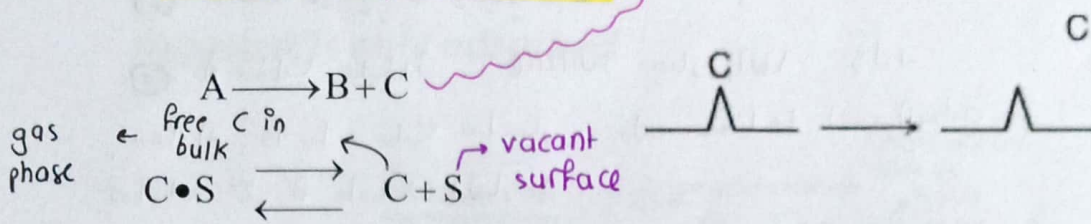


Figure 10-5 Steps in a heterogeneous catalytic reaction.

بدي اركي على اد C ، نتيجة ان surface rxn بين A و ads مع
 react ثاني اد C حبيبي اطلع اد C و bulk

The Desorption Step



fast $r_{DC} = k_D \left[C_{C \cdot S} - \frac{P_C C_v}{K_{DC}} \right]$

* At equilibrium $r_{DC} = 0$

* This leads to:

$$C_{C \cdot S} = K_C P_C C_v$$

$$r_{DC} = -r_{ADC}$$

$$K_{DC} = \frac{1}{K_C}$$

$$r_{DC} = k_D [C_{C \cdot S} - K_C P_C C_v]$$

Or in term of concentration:

$$C_{C \cdot S} = K_C C_C C_v$$

هسا بدنا نفترمين هاي
 fast

Surface reaction Step is controlling

1. Mass transfer (diffusion) of the reactant(s) (e.g., species A) from the bulk fluid to the external surface of the catalyst pellet
2. Diffusion of the reactant from the pore mouth through the catalyst pores to the immediate vicinity of the internal catalytic surface
3. Adsorption of reactant A onto the catalyst surface
4. Reaction on the surface of the catalyst (e.g., A → B)
5. Desorption of the products (e.g., B) from the surface
6. Diffusion of the products from the interior of the pellet to the pore mouth at the external surface
7. Mass transfer of the products from the external pellet surface to the bulk fluid

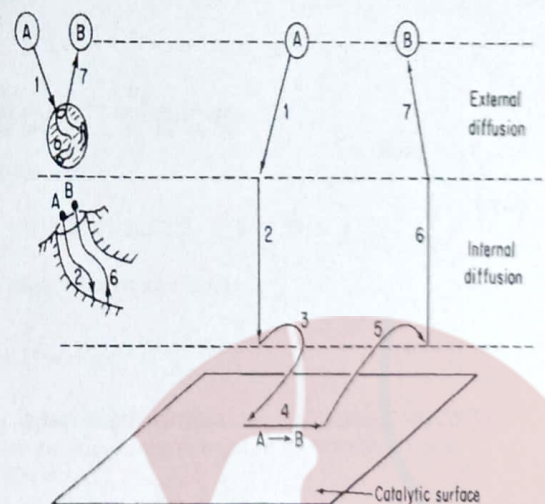


Figure 10-5 Steps in a heterogeneous catalytic reaction.

surface rxn

- ① A يتفاعل مع B ويعطي C & D .
- ② A يتفاعل مع B ويعطي بس product C .
- ③ A دخلت على ads surface حار لها ads
ببها اد B ما دخلت ما حار ads معناها اد ads A
تفاعلت مع B بالحارة الفارغة .
- ④ اد A واد B حار لهم ads خاد ads A واد ads B
تفاعلوا مع بعضو أعطو C .



كل وحدة من حدودها

expression فاضي ← ① اد A واد B حار لهم ads دهائي معكثي يعطي C

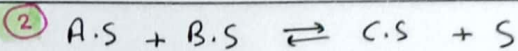
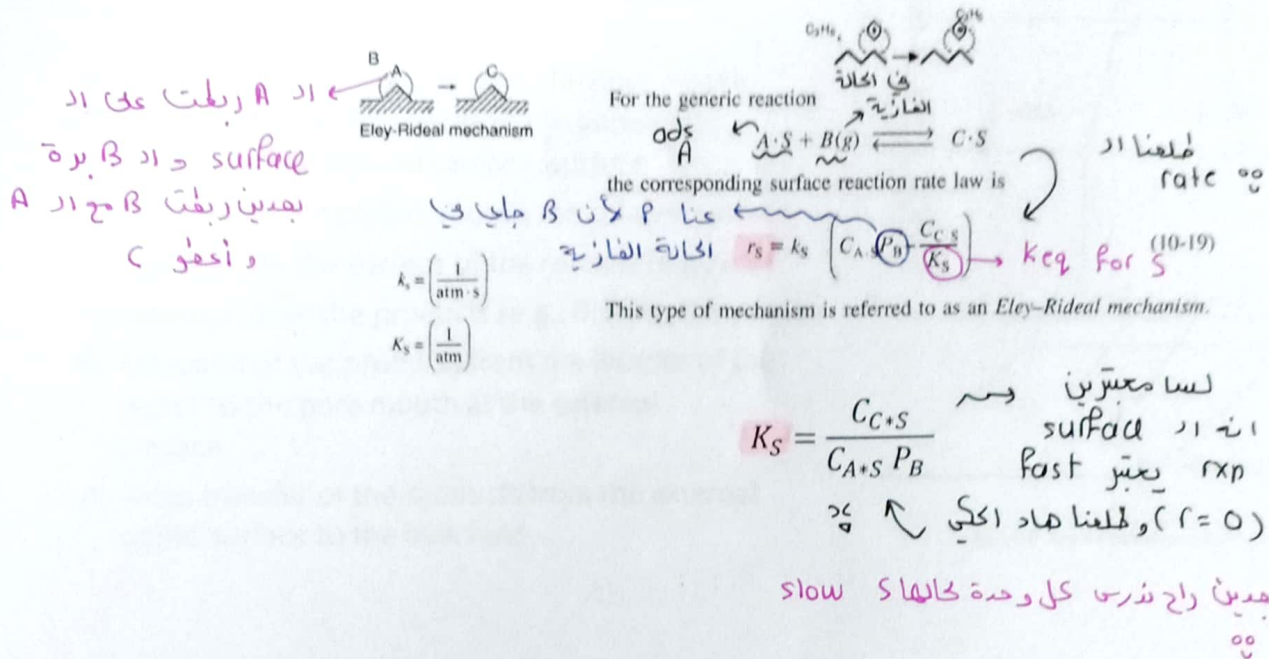
أو C & D

② ads A & gas B



There are two types for surface reaction controlling step

Type I: A is only adsorbed

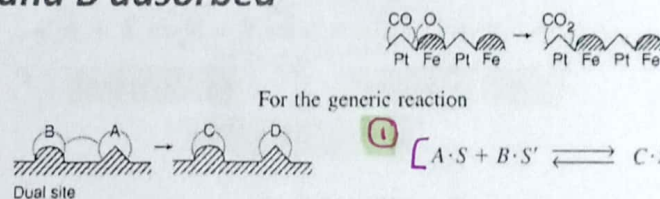


A و B كل وحدة رابطة مع S بالتالي ما يبقو product وحدة من اد S بتربط مع C واد S الثانية بنضل كالمها .

* اد product ما بتطلع Free كالمها اد react عادي أما product اذا كان Free معناها ما هاد product

There are two types for surface reaction controlling step

Type II: Both A and B adsorbed



the corresponding surface reaction rate law is

$$r_s = k_s \left(C_A S C_B S' - \frac{C_C S C_D S'}{K_s} \right) \quad (10-18)$$

Langmuir-Hinshelwood kinetics

Reactions involving either single- or dual-site mechanisms, which were described earlier are sometimes referred to as following Langmuir-Hinshelwood kinetics.

(2) $K_s = \frac{C_{C \cdot S} C_{D \cdot S}}{C_{A \cdot S} C_{B \cdot S}}$

(1) $K_s = \frac{C_{C \cdot S} C_{D \cdot S}}{C_A S C_B S'}$

اما الكهادية هاي او (vacant site)

ask :: believe & recieve

هنا راج اختيار وحدة تكون slow والباقى fast ، مرة ads
 مرة sur. او ads الاولى لما يكون وحدة ads والثانية g
 او ads الثانية ما اد A واد B ads واد ads لما ads controlled
 ads controlled

Adsorption-Surface reaction-desorption Steps are controlling

1. Mass transfer (diffusion) of the reactant(s) (e.g., species A) from the bulk fluid to the external surface of the catalyst pellet
2. Diffusion of the reactant from the pore mouth through the catalyst pores to the immediate vicinity of the internal catalytic surface
3. Adsorption of reactant A onto the catalyst surface
4. Reaction on the surface of the catalyst (e.g., A → B)
5. Desorption of the products (e.g., B) from the surface
6. Diffusion of the products from the interior of the pellet to the pore mouth at the external surface
7. Mass transfer of the products from the external pellet surface to the bulk fluid

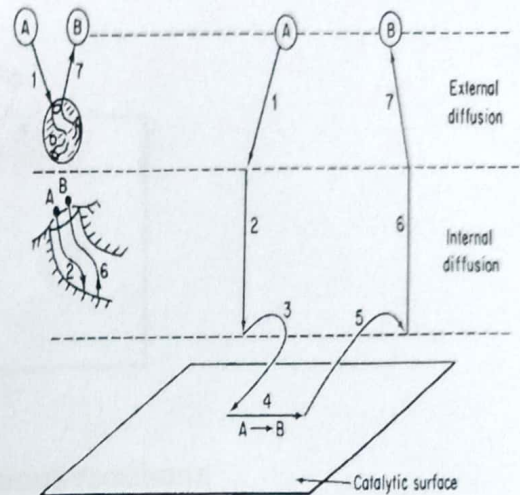
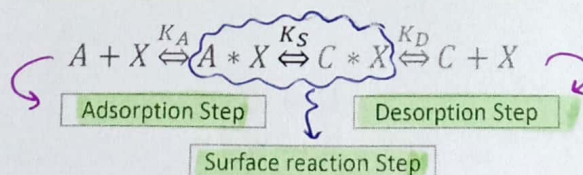


Figure 10-5 Steps in a heterogeneous catalytic reaction.

The following Adsorption-Surface reaction-desorption reaction equation: $(A \rightarrow C)$

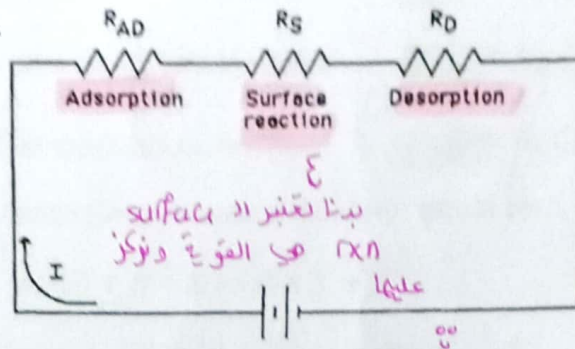


Here, the goal is to have the surface is fully accommodating the reactant A through adsorption, i.e maximum number of active sites are ready for adsorption of A and minimum for desorption of C, why? Because we need to increase the rate of reaction of A to gives C. Here we do have three resistances, Adsorption of A, Surface reaction and desorption of C. We need to figure out which step (intermediate step like we learned in nonelementary reaction) is the slowest, so we can work on this step to be fast. And hence increase the rate of reaction.

The Rate Limiting Step:

Which step has the largest resistance?

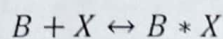
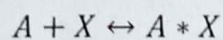
← وحدة مقاومة والباقي
منعاف التيار بهر الصنفاف
وبدحر بالقوة



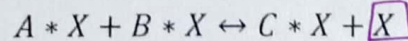
Electrical analog to heterogeneous reactions

Steps in a Single-Site Catalytic Reactor

Adsorption



Surface Reaction



Desorption



ما يعبر
إليها
desorption
vacant site

Which step is the Rate Limiting Step (RLS)?

* راج نطلع expre. نكل اشي راج يطلع على الامل
4 مواين بد rate وبصير امارن ال exp data
معكم واعدد ال real exp data

Case 1: Assume surface reaction is controlling

From Adsorption of A at equilibrium we have

$$C_{A \cdot X} = K_A C_A C_v$$

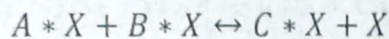
From Adsorption of B at equilibrium we have

$$C_{B \cdot X} = K_B C_B C_v$$

From Desorption of C at equilibrium we have

$$C_{C \cdot X} = K_C C_C C_v$$

If surface reaction is controlling, its rate should not equal zero, so it is:



or

$$-r_{\text{surface}} = k_{sf} C_{A \cdot X} C_{B \cdot X} - k_{sb} C_{C \cdot X} C_v$$

كيتناها
بدلالة ال
equi

بنقدر نساويها بـ zero
لانها ال
slowest step

$$-r_{\text{surface}} = k_{sf} \left(K_A C_A C_v K_B C_B C_v - \frac{K_C C_C C_v C_v}{K_S} \right)$$

for ads
cont

توزعت بين A و B
لي حمار ال ads وال product
لي حماره ads ولي حمار
vacant ما حمار استخدمه

ال C و ال CAx و ال CBx ما بنقدر نفيسم
بس ال CT بنقدر نفيسم

Case 1: Continue

But

$$-r_{\text{surface}} = k_{sf} \left(K_A C_A C_v K_B C_B C_v - \frac{K_C C_C C_v C_v}{K_S} \right)$$

$$C_T = C_{A \cdot X} + C_{B \cdot X} + C_{C \cdot X} + C_v$$

Total active site Adsorbed A & B sites Desorbed C sites Vacant sites

$$C_T = K_A C_A C_v + K_B C_B C_v + K_C C_C C_v + C_v$$

$$C_T = C_v (K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + 1)$$

or

$$C_v = \frac{C_T}{(K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + 1)}$$

تقوين
وباعادة
ترتيب

ال cont
لازم دا عا
بيون موجود هاد
هو لي بطني special
ask elem
non elem
recieve elem

We should work in surface rxn :-

⇒ إذا K_A في البسط بتزيد rate ولي فت بتزيد rate مامل متسقيم
neutral مالم تأثر ، إذا rate ممل const معناها هي ما بها تأثر

⇒ k_{sf} هي identity لا rxn معني ألعب فيها بس ما بتزيد rate
rate كثير ، هيك اد Factor لي بأثر اكتر هو اد C_T ، كلما صارت عالية rate
مار عالي .

⇒ ترجم للعقام : $(1 + K_A C_A + K_B C_B + k_{cc} C_C)^2$
↓
لو ما كان عندي ads د A على surface $C_A C_A$ ما يكون موجود
related of ads of A & B & C

↓
هول عشان بيكونو مهملات في
الحقام مقاديرة باد 1 بدنا نقول اد K ، لأن ككازدت اد C_A
في الحقام بتزيد لي في البسط هيك ما بقدر ألعب باد conc .

إذا K_A زادت في البسط والحقام ونقص الكي لا K_B

$$K_A C_A = 0.1 * 1 = 0.1$$

assume $\frac{k_{cc} C_C}{K_S} \rightarrow$ مهمل

$$K_B C_B = 0.1 * 0.1 = 0.01$$

↓
يعني كلما قللت واحد منهم بـ
order معين ، البسط راح يقل مرتين
منخاف عشان نضع هاد الإشي بدنا نزيد اد
2 order of magnitude ← C_T



∴ 3 major steps * حكيانا
ads, surface rxn, desorp.

Catalysis – continue (surface reaction controlling)

→ one active site (AX) → no need more surface area to do the rxn

Adsorbed A reacts with B in gas phase to gives C in one active site and a new active site

← يحتاج 1/2 active surface في الحالة في جيل
the issue of having large surface A is not an issue it's an issue → أول rxn بس
هون لا
اد C في الحالة في جيل غير عن في تفاعل بهي
الحالة.

Case 1: Continue $A + B \rightleftharpoons C$

Here we will consider reactant A to be adsorbed and react with B in gas phase (no adsorption) to produce C on the surface of catalyst. Then C get desorbed. The rate controlling is surface reaction.

Adsorption هنا cont. rate لها $A + X \rightleftharpoons A * X$

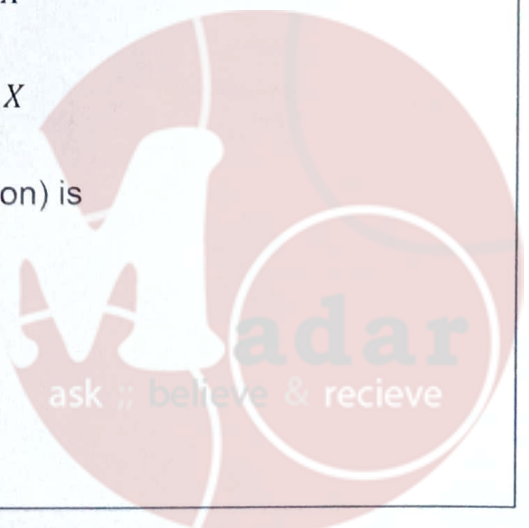
Surface Reaction (controlling) $A * X + B_g \rightleftharpoons C * X$

Desorption $C * X \rightleftharpoons C + X$

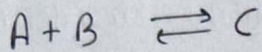
The rate of reaction for controlling step (surface reaction) is

$$-r_{\text{surface}} = k_{sf} \left(\underbrace{C_{A*X}}_{\text{adsorbed A}} C_B - \frac{C_{C*X}}{K_s} \right)$$

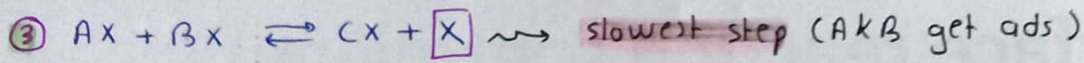
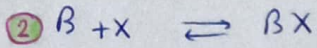
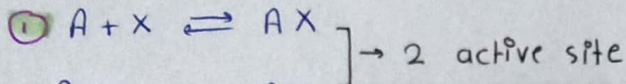
هنا ما بقدر اكتبهم لانهم بتغير مع rxn
حيني ادر على expres. لكل واحد واخوه



* التفاعلية الكيميائية :-



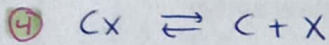
↳ 2 ads step
A & B



↓
surface rxn

↳ Free vacant site

↓
اختبرنا ما في
slow و الباقى fast
و طلعنا r_s



$$-r_s = k_s P_C T \left[K_A K_B C_A C_B - \frac{C_C}{K_{eq}} \right]$$

هذا الـ

rate

represent

slowest step
ads. B حار الـ A و

$$[1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C]^2$$

* هون راح نكي عن لما
ads و B كانت gas phase
الباقى ② step فوق مش موجودة
و ③ بدنا نقتل .



$$-r_{surface} = k_{sf} \left(C_{A \cdot X} C_B - \frac{C_{C \cdot X}}{K_S} \right)$$

The surface concentration for A and C were developed previously as

← بنوونهم بالقادة دهيك اد
mech. in term of A & B & C

$$C_{A \cdot X} = K_A C_A C_v$$

longimux

KA متغير نسبتها من
← equation

$$C_{C \cdot X} = K_C C_C C_v$$

$$C_A^* = \frac{C_T C_A K_A}{1 + K_A C_A}$$

The rate equation becomes:

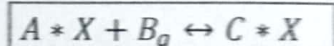
$$-r_{surface} = k_{sf} \left(K_A C_A C_v C_B - \frac{K_C C_C C_v}{K_S} \right)$$

$$-r_{surface} = k_{sf} C_v \left(K_A C_A C_B - \frac{K_C C_C}{K_S} \right)$$

↪ k_c & k_s & C_v

← not meas. همد

و



The site balance is

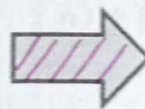
ما فيها B لأن
gas B موجود

$$C_T = C_{A \cdot X} + C_{C \cdot X} + C_v$$

or

$$C_T = K_A C_A C_v + K_C C_C C_v + C_v$$

$$C_T = C_v (K_A C_A + K_C C_C + 1)$$



$$C_v = \frac{C_T}{(K_A C_A + K_C C_C + 1)}$$

$$-r_{surface} = k_{sf} \frac{C_T}{(K_A C_A + K_C C_C + 1)} \left(K_A C_A C_B - \frac{K_C C_C}{K_S} \right)$$

بمعونه
المعادلة اد
و rate

or

$$-r_{surface} = k_{sf} \frac{C_T \left(K_A C_A C_B - \frac{K_C C_C}{K_S} \right)}{(K_A C_A + K_C C_C + 1)}$$

Final
← برحق هاد لما مش
Form لسا بي K_c و K_s

ask :: believe & recieve

As we assumed that the reaction is in equilibrium as:



Product
 $K_{eq} = \frac{C_C}{C_A C_B}$
reactant

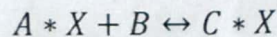
From Previous equilibrium relation obtained in last lecture we had

$C_{A*X} = K_A C_A C_v$
 $C_{C*X} = K_C C_C C_v$

Substitute in the above equilibrium relation to get

$$K_{eq} = \frac{C_{C*X}/K_C C_v}{(C_{A*X}/K_A C_v) C_B} = \left(\frac{C_{C*X}}{C_{A*X} C_B} \right) \left(\frac{K_A}{K_C} \right)$$

But from the surface reaction



we have

equi
const for
surface rxn
 $K_S = \frac{C_{C*X}}{C_{A*X} C_B}$

هذول بنفونهم
حل C_A و C_C بعاداة
اد K_{eq}
و اد C_B بتركها
مثل ما هي

Then, the equilibrium relation derived above

Will become $K_{eq} = \frac{C_{C*X}/K_C C_v}{(C_{A*X}/K_A C_v) C_B} = \left(\frac{C_{C*X}}{C_{A*X} C_B} \right) \left(\frac{K_A}{K_C} \right)$

$$K_{eq} = \frac{C_{C*X}/K_C C_v}{(C_{A*X}/K_A C_v) C_B} = \left(\frac{C_{C*X}}{C_{A*X} C_B} \right) \left(\frac{K_A}{K_C} \right)$$

$$K_S = \frac{C_{C*X}}{C_{A*X} C_B}$$

$$K_{eq} = K_S \left(\frac{K_A}{K_C} \right)$$

Re-arrange this equilibrium relation to get

$\frac{K_C}{K_S} = \frac{K_A}{K_{eq}}$

Substitute in the relation we developed last class and presented here in RED to get the new form as

$-r_{surface} = k_{sf} C_T \frac{K_A C_A C_B - \frac{K_C C_C}{K_S}}{(1 + K_A C_A + K_C C_C)}$

$-r_{surface} = k_{sf} C_T \frac{K_A C_A C_B - \frac{K_A C_C}{K_{eq}}}{(1 + K_A C_A + K_C C_C)}$

get
gas phase adsorbed
و الثانية
لهاد ما يتون وحدة

تقويين
و إعادة ترتيب
ه

compensation ← rate const
of more than for rxn of
one term

$$-r_{\text{surface}} = k_{sf} K_A C_T \frac{C_A C_B - \frac{C_C}{K_{eq}}}{(1 + K_A C_A + K_C C_C)}$$

اد power مقام
represent
how many species
get ads

هون اد 1 = power لانه

Now, Let us have a look at each term in this rate equation

1. The denominator of this expression has no square which an ID for this type II of surface reaction resistance.

بس مادة وحدة
get ads

2. The denominator has no term for species B i.e. $K_B C_B$. Therefore, each adsorbed species should appear in the denominator. Any missing item, mean this item is not adsorbed and reacts in gas phase.

المادة في ما صار، انها ads

3. The reaction constant contains only the surface forward reaction constant and adsorption equilibrium for A.

ما فلهوت
بالقام

$$k_f = k_{sf} K_A C_T = A_{sf} e^{\frac{-E_{sf}}{RT}} A_A e^{\frac{-E_A}{RT}} C_T$$

عادة نسقي
 ΔH_{ads}

freq factor

$$k_f = A C_T e^{\frac{-(E_{sf} + E_A)}{RT}}$$

← إذا زدت C_T اد k_f واد ads

بلايد بالتالي اد k_f زادت تلقائياً

يعني K_A تزداد ، C_T و k_A ← increases

indirectly ← at the same time

affected by C_T ← C_T بزي k_f و K_A

← حاصل جمع 2 term

وحدة منهم بقدر أعيرها (EA)
حسب طبيعة اختياري لا adsorber

if we have elem rxn =>

$$r = k [C_A C_B - \frac{C_C}{K_{eq}}]$$

اد rate const

كان عقبة ، لانه Func

of E فاذا E حطية

اد k بتزيد واد rate

بزي ، اذا E اد k ↓

وادي rate يعني اد rxn يعني

* كيف أمسن اد surface rxn - %

بشا تزياد surface area و cat بتزياد

K_A واد k ارتفعت لانه صار فيه ads

أعلى بي أعط نوع معين من اد cat

بيكون active أعلى من غيره ، اد cat

عبارة عن support زي اد zeolite أو اد

alumina وعليه cat راكب عليه زي Pt

أو gold أو silver ، اختياري تركيز

المواد بي على اد surface هو بي بيد اذا اد k_f

حطية أو عالية في rxn اد Pt شغال فيه و rxn

شائبة اد gold و مواد اد Ag هادي بيد اذا

fast أو لا .

* اد k في اد elem هي بي كانت بتسرع اد rxn

بمجموعه ، conc بلعب دور بس k بلعب دور اد identity

إلا بي بزي k بي بزي (C_T و k_A و k_{sf}) و هادي

السبب اد cat. تحتاج surface عالية كما زادت على

كانت اد k عالية بالتالي اد rate سرج .

← اد K_A ليس بنحتاجها وكيف أزيدها 19

بي بزي اد ads و اد A على اد surface حسب اد

long equ. معناها بي أحلي اد surface بيكون

attractive بي أعط Functional group عليها يعني بقدر

أغير E اد rxn عن طريق أعط اد cat لهذا السبب اد

cat يقلل اد E بزي اد Func. group يعني K_A زادت

وهي part من C_T و زدت C_T و مجموعي part

من C_T

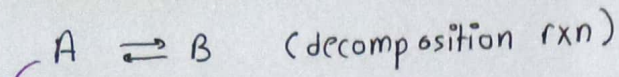
* اد elem اد k كانت identity هي Func في اد E

ما بقدر ألعب فيها بالتالي هي const % (بمجرد اد rxn

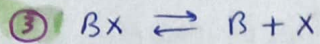
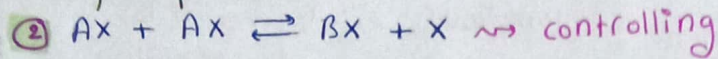
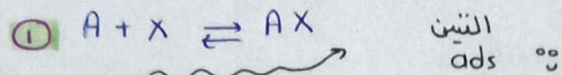
على cat جيث أمسن اد rate %

ask :: believe & recieve

Example -



we have ads & surface rxn



$$r_s = k_s f C_{AX}^2 - \frac{1}{k_s} C_{BX} C_v \rightarrow$$

بي الأتي
 C_{AX} & C_{BX}

$$C_{AX} = k_A C_A C_v$$

بنفوسهم
↓

$$C_{BX} = k_B C_B C_v$$

$$r_s = k_s f \left[k_A^2 C_A^2 C_v^2 - \frac{1}{k_s} k_B C_B C_v C_v \right]$$

$$= k_s f C_v^2 \left[k_A^2 C_A^2 - \frac{1}{k_s} k_B C_B \right]$$

expr $\rightarrow$ بدلنا نظامنا

↓

$$C_T = C_{AX} + C_{BX} + C_v$$

$$C_T = k_A C_A C_v + k_B C_B C_v + C_v$$

$$C_T = C_v [1 + k_A C_A + k_B C_B] \rightsquigarrow C_v = \frac{C_T}{1 + k_A C_A + k_B C_B}$$

$$r_s = k_s f C_T^2 \left[k_A^2 C_A^2 - \frac{1}{k_s} k_B C_B \right]$$

Final expr. $\frac{1}{[1 + \underline{k_A C_A} + \underline{k_B C_B}]^2}$

but not accurate

لأنه k_s ما يقدر
أتمسك لاتي بي
أرجو لا equi

هول يقدر أتمسك



$$K_{eq} = \frac{C_B}{C_A} = \frac{C_{BX} / K_{BCX}}{C_{AX} / K_{ACX}} = \frac{C_{BX} K_A}{C_{AX} K_B}$$

$$= \left(\frac{K_A}{K_B} \right) \left(\frac{C_{BX}}{C_{AX}} \right)$$

لا تفضل عن هذا في
كيف أطلعهم

بفعلهم من ار
surface is equilibrium relation
rxn

$$K_{s eq} = \frac{C_{BX} C_V}{C_{AX} C_{AX}} = \left(\frac{C_{BX}}{C_{AX}} \right) \left(\frac{C_V}{C_{AX}} \right)$$

$$\frac{C_{BX}}{C_{AX}} = \frac{C_{AX} K_s}{C_V} = \frac{K_A C_A C_V K_s}{C_V} = K_A C_A K_s$$

$$\therefore K_{eq} = \left(\frac{K_A}{K_B} \right) (K_A C_A K_s) = \frac{K_A^2}{K_B} K_s C_A$$

* أي rxn شاي ممكن أطلعها
exp زي هاد ومنه أعرف
شو بي بجلي ار rxn يستقر أولا وه.

$$\therefore \frac{1}{K_s} = \frac{K_A^2 C_A}{K_B K_{eq}}$$

$k_d \gg k_t^2 k_A^2 \rightarrow$ major contr. for
fasting rxn

$$r_s = k_s f C_T^2 \left[\frac{K_A^2 C_A^2 - \frac{K_A^2 C_A K_B C_B}{K_B K_{eq}}}{[1 + K_A C_A + K_B C_B]^2} \right]$$

كل وحدة منهم لها وزن معين على ار
over all k لازم دايما نركز على بي
له وزن عالي والباقي نهمهم زي ملاحظينا
عنا أكثر من adsor بس بتركي على ار. maj
رهاد بي بجلي انه ما خصل 100% conversion
لأن فيه دأر شاي ما اخلت

$$r_s = k_s f C_T^2 K_A^2 \left[\frac{C_A^2 - C_A C_B / K_{eq}}{[1 + K_A C_A + K_B C_B]^2} \right]$$

$$\downarrow$$

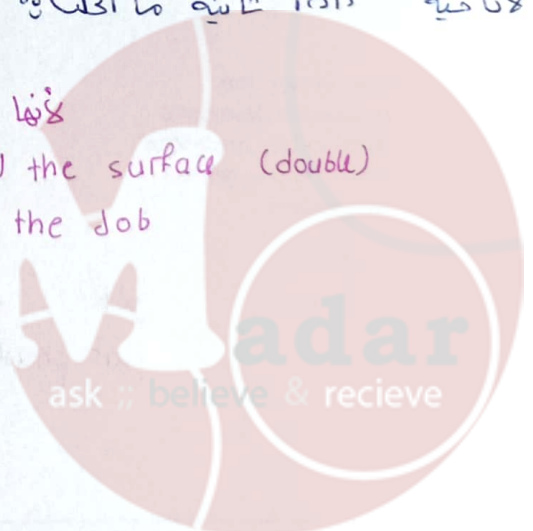
Final expression $[1 + K_A C_A + K_B C_B]^2$

لأنها تربيع يعني

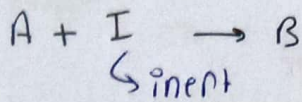
I need the surface (double)
to do the job

* effect of K_A هون تربيع معناها ار

major contr. adsor A on surface
rate of rxn يعني على adsor اذا ما فيه
cat (اذا ما فيه cat ما راح تستعمل) :-

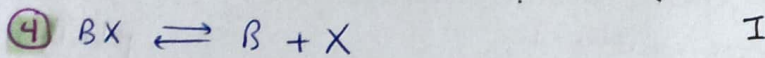
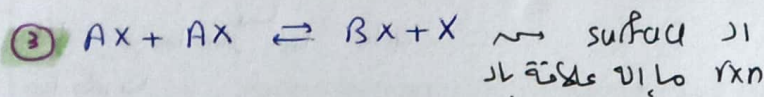
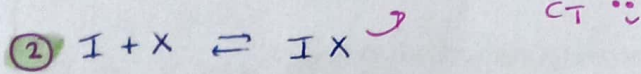
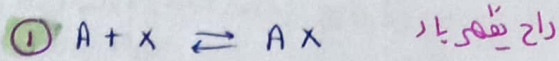


Example :-



لا يدخل في rxn

active site
يكن يدخل في rxn



ad CT ثابتة ما $CT = CAx + CBx + CIX + CV$

يتأثر بوجود CAx هو أخذ

من مصفوفة ad term الباقية يكن

هي ثابتة بكل الأحوال

من هون ينقل CV

وينغمز وينقل Final
r ad exp

* لهاد السبب جكي ad inert ما بآثر (دخل وطلع) يكنه عطل غيره ad inert

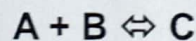
يؤثر Indirectly على ad بحد جعل dilution لا react ad cooling لا rxn أو

heating (هاد كله indirectly) (مثن directly > داخل في rxn).



Catalysis – continue (Adsorption resistance controlling)

For the catalytic reaction



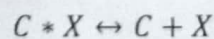
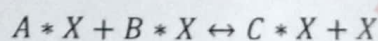
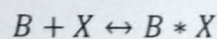
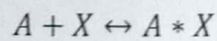
There will be four main intermediate steps; adsorption of A and B by the surface of the catalyst, surface reaction of both adsorbed A and B, and desorption of the produced C from the surface of the catalyst.

This class we will consider the adsorption of A is the controlling step:

controlling ← Adsorption (controlling)
 adsorp ← $r \neq 0$
 ↓
 rate for these
 step should
 not equal
 zero

Surface Reaction

Desorption



* at equi

inter step $r = 0$

ما عدا $r = 0$

وحدة يتكون في ادر

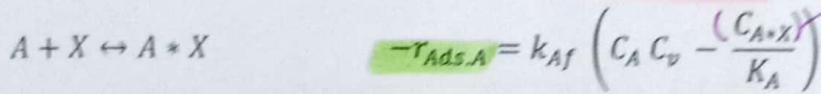
slowest step

not at equi

$r \neq 0$

ask : believe & recieve

The rate of reaction for controlling step (Adsorption of A) is



But the surface concentration for B and C were developed previously as

$$(1) \quad C_{B \cdot X} = K_B C_B C_v$$

$$(2) \quad C_{C \cdot X} = K_C C_C C_v$$

* But from the surface reaction step we have:

$$K_S = \frac{C_{C \cdot X} C_v}{C_{A \cdot X} C_{B \cdot X}} \quad \Rightarrow \quad C_{A \cdot X} = \frac{C_{C \cdot X} C_v}{K_S C_{B \cdot X}} = \frac{K_C C_C C_v C_v}{K_S K_B C_B C_v} = \frac{K_C C_C C_v}{K_S K_B C_B}$$

عوضناهم
في فوق

على اتي حار
known ما عدنا

CV بخلها انا

site balance

* The site balance is

$$C_T = C_{A \cdot X} + C_{B \cdot X} + C_{C \cdot X} + C_v$$

$$\text{or} \quad C_T = \frac{K_C C_C C_v}{K_S K_B C_B} + K_B C_B C_v + K_C C_C C_v + C_v$$

$$C_T = C_v \left(\frac{K_C C_C}{K_S K_B C_B} + K_B C_B + K_C C_C + 1 \right)$$

$$\Rightarrow \quad C_v = \frac{C_T}{\left(\frac{K_C C_C}{K_S K_B C_B} + K_B C_B + K_C C_C + 1 \right)}$$

$$-r_{Ads,A} = k_{Af} \left(C_A C_v - \frac{C_{A \cdot X}}{K_A} \right) = k_{Af} \left(C_A C_v - \frac{K_C C_C C_v}{K_A K_S K_B C_B} \right) = k_{Af} C_v \left(C_A - \frac{K_C}{K_A K_S K_B} \frac{C_C}{C_B} \right)$$

تعويض وإعادة
ترتيب

ask :: believe & recieve

$$-r_{Ads.A} = k_{Af} C_v \left(C_A - \frac{K_C}{K_A K_S K_B} \frac{C_C}{C_B} \right)$$

$$C_v = \frac{C_T}{\left(\frac{K_C C_C}{K_S K_B C_B} + K_B C_B + K_C C_C + 1 \right)}$$

$$-r_{Ads.A} = k_{Af} \frac{C_T}{\left(\frac{K_C C_C}{K_S K_B C_B} + K_B C_B + K_C C_C + 1 \right)} \left(C_A - \frac{K_C}{K_A K_S K_B} \frac{C_C}{C_B} \right)$$

or

$$-r_{Ads.A} = k_{Af} C_T \frac{\left(C_A - \frac{K_C}{K_A K_S K_B} \frac{C_C}{C_B} \right)}{\left(\frac{K_C C_C}{K_S K_B C_B} + K_B C_B + K_C C_C + 1 \right)}$$



* نستنتج من القانون : *

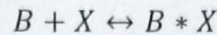
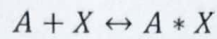
1] إذا ads A لاني ما كنا $(K_A C_A)$ في اقام بين في اشي بياها ، surface rxn كان اقام كله linear ما فيه لامتعة ولا حنرب د conc لاشاني اما هون عذبي حسة 2conc على بعض وهول اد conc لي نا حق منهم هو لي حاره ads % .

2] اقام يكون تربع اذا عنا ماد بين حارلم ads بين هاد مسعيل ليك داعيا اقام مرفوع لقوة 1 .

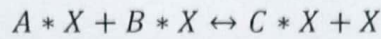
Catalysis – continue (Desorption resistance controlling)



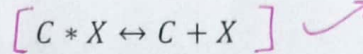
Adsorption



Surface Reaction



Desorption (controlling)



بما ان C هي الخطوة controlling
بالتالي هي الخطوة surface rxn step

The rate of reaction for controlling step (Desorption of C) is

$$-r_{Des.C} = k_{cf} \left(C_{C*X} - \frac{C_C C_v}{K_C} \right)$$

But the surface concentration for A and B were developed previously as

$$C_{B*X} = K_B C_B C_v$$

$$C_{A*X} = K_A C_A C_v$$

And the surface equilibrium reaction

$$K_S = \frac{C_{C*X} C_v}{C_{A*X} C_{B*X}}$$

[Re-arrange to get]

$$C_{C*X} = \frac{K_S C_{A*X} C_{B*X}}{C_v}$$

$$C_{C*X} = \frac{K_S K_A C_A C_v K_B C_B C_v}{C_v}$$

$$C_{B*X} = K_B C_B C_v$$

$$C_{A*X} = K_A C_A C_v$$

or $C_{C*X} = K_S K_A K_B C_A C_B C_v$

$$-r_{Des.C} = k_{cf} \left(K_S K_A K_B C_A C_B C_v - \frac{C_C C_v}{K_C} \right)$$

$$-r_{Des.C} = k_{cf} C_v \left(K_S K_A K_B C_A C_B - \frac{C_C}{K_C} \right)$$

من اد
site balance



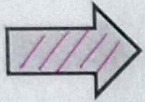
The site balance is

$$C_{C^*X} = K_S K_A K_B C_A C_B C_v$$

$$C_T = C_{A^*X} + C_{B^*X} + C_{C^*X} + C_v$$

or $C_T = K_A C_A C_v + K_B C_B C_v + K_S K_A K_B C_A C_B C_v + C_v$

$$C_T = C_v (K_A C_A + K_B C_B + K_S K_A K_B C_A C_B + 1)$$



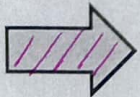
$$C_v = \frac{C_T}{(K_A C_A + K_B C_B + K_S K_A K_B C_A C_B + 1)}$$

كله عبارة عنا تعويف
وراعادة ترتيبه

Substitute the vacant site in the rate equation

$$-r_{Des.C} = k_{cf} C_v \left(K_S K_A K_B C_A C_B - \frac{C_C}{K_C} \right)$$

$$-r_{Des.C} = k_{cf} \frac{C_T}{(K_A C_A + K_B C_B + K_S K_A K_B C_A C_B + 1)} \left(K_S K_A K_B C_A C_B - \frac{C_C}{K_C} \right)$$



$$-r_{Des.C} = k_{cf} C_T \frac{\left(K_S K_A K_B C_A C_B - \frac{C_C}{K_C} \right)}{(K_A C_A + K_B C_B + K_S K_A K_B C_A C_B + 1)}$$

↪
C_C و K_C ما ظهرت بس ظهر حامل متروب لـ C_A و C_B

rate يتغير اعرف شو الـ step لي كان
controlling عليها

Conclusion

- ① If the denominator in the rate expression is raised to a power of 2 and contains the expressions $K_A C_A$, $K_B C_B$, and $K_C C_C$, then the controlling step is surface reaction of type I
- ② If the denominator contains only $K_A C_A$ and $K_C C_C$, then the controlling step is surface reaction of type II where B is reacted in gas phase with adsorbed A
- ③ If the denominator contains a fraction of concentration of a species with respect to other species such as $\frac{C_C}{C_B}$, then adsorption of the remaining species is controlling, here the remaining species is A
- ④ If the denominator contains multiplication of concentration of more than one species such as $C_A C_B$, then a desorption step of the remaining species is controlling. Here the desorption step of the missing species C is the controlling.

① الحقام بد power (2) هاد يتون surface rxn type1 والحقام يتون يتوي
على A & C & B و (1).

② type 2 اد power للحقام يتون (1) ولادة لي ما حارها ads ما يتون بالحقام .

③ ads cont الحقام (1) ولادة لي حارها ار ads مش موجودة لكن مقسوم
الحادتين لي ملو على بعض حلهما .

④ اد desor الحادة مش موجودة بي حامل ضرب ار conc للهادتين لي حلو
موجود



Catalysis

The General procedure for determination reaction mechanism

* علت exp data ومرت اُثبت A وَاخير B والعكس واسوف معدل تغير rate مع التغير في ad conc د A و B درسم (rate vs conc)

في كل اغير ad conc د A ولا د B :-

اذا عني exp data وبدي اسوف كيف اطلع ad model بناءً على هاي ad data ، اذا ads ، des ، surf ، عنا general procedure عشان نطلع ad rxn mecharu

حكا عن initial conc method ← كانت ad conc في ابدية مستقرة
ويعبر عنها باد in term of P_o و ad var rate يسوف كيف تغير هسابدنا تقارن
هاد الحكي ند non elem rxn

Review resistances of Adsorption- surface reaction- desorption

1. Case 1. Surface reaction controlling

$$-r_{\text{surface}} = k_f \frac{C_A C_B - \frac{C_C}{K_{eq}}}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2}$$

2. Case 2. Surface reaction controlling where B in gas phase

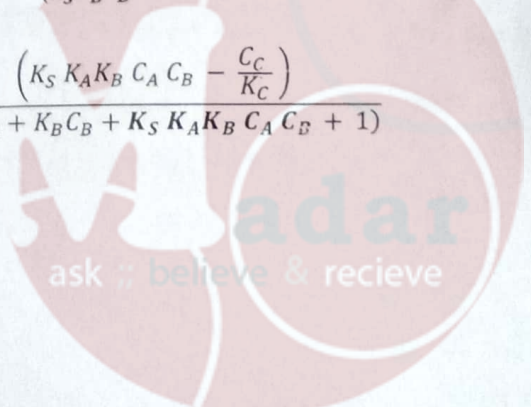
$$-r_{\text{surface}} = k_{sf} K_A C_T \frac{C_A C_B - \frac{C_C}{K_{eq}}}{(1 + K_A C_A + 0 + K_C C_C)}$$

3. Case 3. Adsorption controlling

$$-r_{\text{ads}} = k_{Af} C_T \frac{\left(C_A - \frac{K_C}{K_A K_S K_B} \frac{C_C}{C_B} \right)}{\left(\frac{K_C C_C}{K_S K_B C_B} + K_B C_B + K_C C_C + 1 \right)}$$

4. Case 4. Desorption controlling

$$-r_{\text{Des.C}} = k_{cf} C_T \frac{\left(K_S K_A K_B C_A C_B - \frac{C_C}{K_C} \right)}{(K_A C_A + K_B C_B + K_S K_A K_B C_A C_B + 1)}$$



This lecture is related to determination the rate limiting step in catalysis if it is adsorption, surface reaction or desorption step. This can be done by measuring the initial rate of reaction as a function of concentration (or pressure) graphically.

To do this, let us assume the following as reaction rate controlling steps and see what is the response of varying the concentration (or pressure) on the rate of reaction.

1. Case 1. Surface reaction controlling

$$-r_{\text{surface}} = k_f \frac{C_A C_B - \frac{C_C}{K_{eq}}}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2}$$

initial rate step اذا انا لسا باد
ما يكون C لسا

$$-r_{\text{surface}} = k_f \frac{C_A C_B - \frac{C_C}{K_{eq}}}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2}$$

- ① Assume initially there is no concentration of C, i.e. $C_{Co} = 0$

- ② Assume initially the concentration of A equals to that of B, i.e. $C_{Ao} = C_{Bo}$

و ابر عنهم
P باد

initially $C_{Ao} + C_{Bo} = f(\text{total pressure})$



$$C_{Ao} = \frac{1}{2} P_0 \quad \& \quad C_{Bo} = \frac{1}{2} P_0 \quad \text{initial pressure}$$

Substitute in the reaction rate expression, to obtain an expression as a function of pressure

conc

$$-r_{\text{surface}} = k_f \frac{C_A C_B - \frac{C_C}{K_{eq}}}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C)^2}$$

$$-r_{\text{surface}} = K_1 \frac{\left(\frac{P_0}{2}\right)\left(\frac{P_0}{2}\right) - 0}{\left(1 + K_A \left(\frac{P_0}{2}\right) + K_B \left(\frac{P_0}{2}\right) + 0\right)^2}$$

تعويض
معادلة
الrate
و إعادة
ترتيب

جاي من النظام ٥٥

$$-r_{surface} = K_1 \frac{\left(\frac{P_0}{2}\right)\left(\frac{P_0}{2}\right) - 0}{\left(1 + K_A\left(\frac{P_0}{2}\right) + K_B\left(\frac{P_0}{2}\right) + 0\right)^2} = K_1 \frac{\left(\frac{P_0}{2}\right)^2}{\left(1 + (K_A + K_B)\left(\frac{P_0}{2}\right)\right)^2} = \frac{K_2 P_0^2}{(1 + K_3 P_0)^2}$$

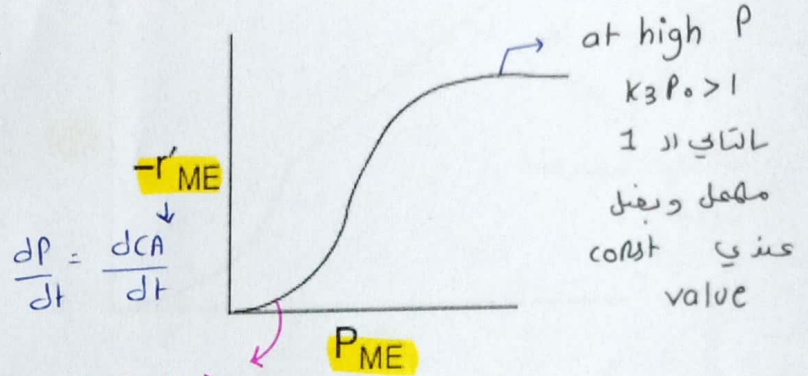
$\rightarrow K_A + K_B$

- ① At low pressure, P_0 the denominator in the expression above becomes $1 > K_3 P_0$ and $K_3 P_0$ can be neglected when comparing to 1.

$$\Rightarrow -r_{surface} = K_2 P_0^2$$

- ② At high pressure, P_0 the denominator in the expression above becomes $1 < K_3 P_0$ and the number 1 can be neglected when comparing to $K_3 P_0$.

$$\Rightarrow -r_{surface} = \frac{K_2 P_0^2}{(K_3 P_0)^2} = \text{constant}$$



لو بلسنا بضعف
معدل بالتالي $K_3 P_0 > 1$
يعني يظل واد
معدل يس $K_2 P_0^2$ (معادلة تربيعية) ٥٥

* إذا استغلت في
المنتج والسرعة طالت هيك
had surface rxn
with type 1

2. Case 2. Surface reaction controlling where B in gas phase

$$-r_{surface} = k_{sf} K_A C_T \frac{C_A C_B - \frac{C_C}{K_{eq}}}{(1 + K_A C_A + K_C C_C)}$$

Again, assume initially there is no concentration of C, i.e. $C_{Co} = 0$ and $C_{Ao} = C_{Bo}$

$$-r_o = k_{sf} K_A C_T \frac{\left(\frac{P_0}{2}\right)\left(\frac{P_0}{2}\right) - 0}{\left(1 + K_A\left(\frac{P_0}{2}\right) + K_C\left(\frac{P_0}{2}\right)\right)} = \frac{K_2 P_0^2}{1 + K_3 P_0}$$

- ① At low pressure, P_0 the denominator in the expression above becomes $1 > K_3 P_0$ and $K_3 P_0$ can be neglected when comparing to 1.

$$\Rightarrow -r_o = K_2 P_0^2$$

- ② At high pressure, P_0 the denominator in the expression above becomes $1 < K_3 P_0$ and the number 1 can be neglected when comparing to $K_3 P_0$.

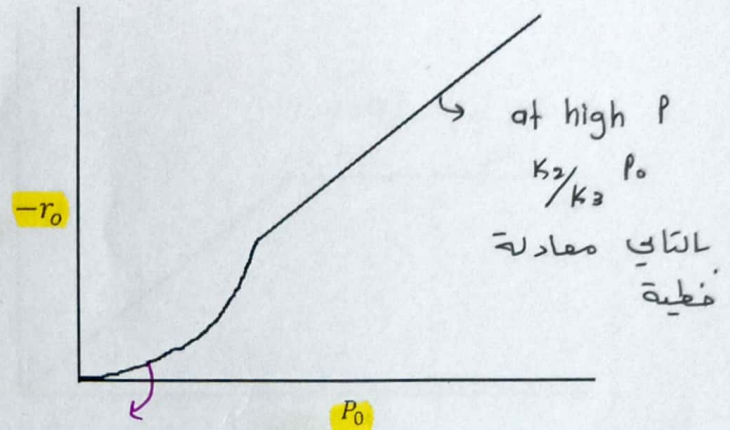
$$\Rightarrow -r_o = K_4 P_0$$

نفسه اذ
ax لا
cox
جمل

When plotting the initial rate of reaction with initial pressure we get the shape

Case 2. Surface reaction controlling where B in gas phase

$$-r_{\text{surface}} = k_{sf} K_A C_T \frac{C_A C_B - \frac{C_C}{K_{eq}}}{(1 + K_A C_A + K_C C_C)}$$



at low P
 $K_3 P_o$ مهمل مقارنة بار 1
 بالتالي يكون زي اول case
 معادلة تربيعية .

* اذا بيلشت بـ / معناها
 surface rxn ويبي بجد هو
 type 1 ولا 2 او trend
 ببع او high P .

3. Case 3. Adsorption controlling

$$-r_{ads} = k_{Af} C_T \frac{\left(C_A - \frac{K_C}{K_A K_S K_B} \frac{C_C}{C_B} \right)}{\left(\frac{K_C C_C}{K_S K_B C_B} + K_B C_B + K_C C_C + 1 \right)}$$

Assume initially there is no concentration of C, i.e. $C_{C0} = 0$ and $C_{A0} = C_{B0}$

$$-r_{ads} = k_{Af} C_T \frac{\left(\frac{P_o}{2} - 0 \right)}{\left(0 + K_B \frac{P_o}{2} + 0 + 1 \right)} = \frac{k_1 P_o}{(1 + k_2 P_o)}$$

برهون نفس
 بي جبتلها
 ديعو من ويرب
 و

- ① • At low pressure, P_o the denominator in the expression above becomes $1 > K_2 P_o$ and $K_2 P_o$ can be neglected when comparing to 1.

$$\Rightarrow -r_{ads} = k_1 P_o$$

- ② • At high pressure, P_o the denominator in the expression above becomes $1 < K_2 P_o$ and the number 1 can be neglected when comparing to $K_2 P_o$.

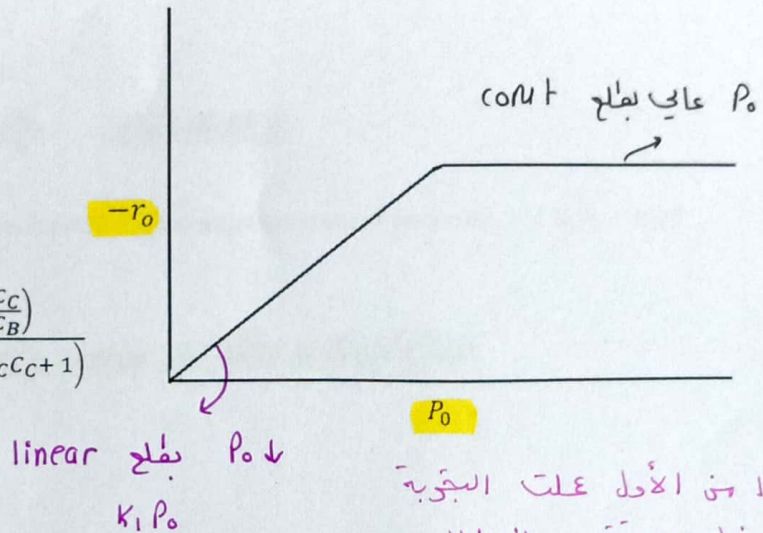
$$\Rightarrow -r_{ads} = \text{constant}$$

adar
 ask :: believe & recieve

When plotting the initial rate of reaction with initial pressure we get the shape

Case 3. Adsorption controlling

$$-r_{ads} = k_{Af} C_T \frac{\left(C_A - \frac{K_C}{K_A K_S K_B} \frac{C_C}{C_B} \right)}{\left(\frac{K_C C_C}{K_S K_B C_B} + K_B C_B + K_C C_C + 1 \right)}$$



* اذا من الأول علت التجوية
 وطلع خط مسطح معناها
 ads is cont من لوما استغللت على
 high P

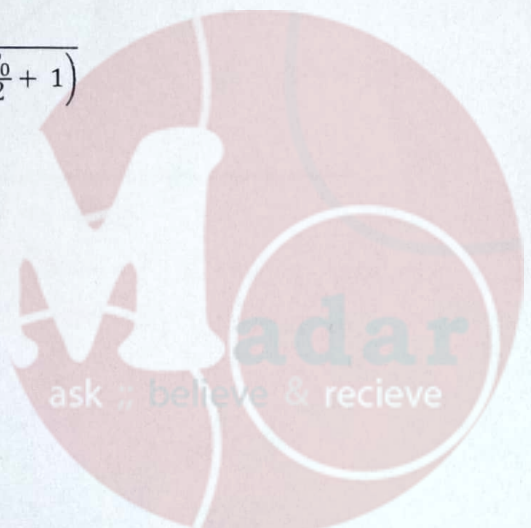
4. Case 4. Desorption controlling

$$-r_{Des.C} = k_{cf} C_T \frac{\left(K_S K_A K_B C_A C_B - \frac{C_C}{K_C} \right)}{\left(K_A C_A + K_B C_B + K_S K_A K_B C_A C_B + 1 \right)}$$

Assume initially there is no concentration of C, i.e. $C_{C0} = 0$ and $C_{A0} = C_{B0}$

$$-r_{Des.C} = k_{cf} C_T \frac{\left(K_S K_A K_B \frac{P_0}{2} \frac{P_0}{2} - 0 \right)}{\left(K_A \frac{P_0}{2} + K_B \frac{P_0}{2} + K_S K_A K_B \frac{P_0}{2} \frac{P_0}{2} + 1 \right)}$$

$$-r_o = \frac{K_1 P_o^2}{(1 + K_2 P_o + K_3 P_o^2)}$$



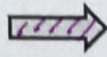
عند معادلة تربيعية في الختام

3 region عند

بدي أحدهم على الـ x-axis (low, interm, high)

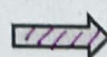
$$-r_0 = \frac{K_1 P_0^2}{(1 + K_2 P_0 + K_3 P_0^2)}$$

- ① At low pressure, P_0 the denominator in the expression above becomes $1 > K_2 P_0 + K_3 P_0^2$



$$-r_0 = K_1 P_0^2$$

- ② At intermediate pressure, P_0 the denominator in the expression above becomes $1 < K_2 P_0 + K_3 P_0^2$



$$-r_0 = \frac{K_1 P_0^2}{(K_2 P_0 + K_3 P_0^2)} = \frac{K_1 P_0}{(K_2 + K_3 P_0)}$$

$$-r_0 = \frac{K_1 P_0^2}{(1 + K_2 P_0 + K_3 P_0^2)}$$

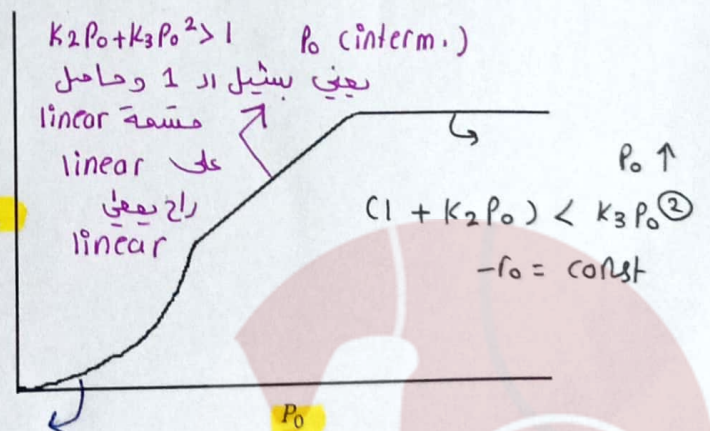
- ③ At high pressure, P_0 the denominator in the expression above becomes

$$1 + K_2 P_0 < K_3 P_0^2$$

and the rate becomes constant.



$$-r_0 = \text{constant}$$



$k_2 P_0$ & $k_3 P_0$ $\downarrow P_0$
معتلين مقارنة بال 1
التالي $-r_A = k_1 P_0^2$ معادلة
تربيعية

* مايت تشبه الـ rxn surface
2nd type يكن هون كد معين
بعده يختار const أوما هناك
قلت طالعة مألوح

د طلوع، انهم exp data و حد رنځل مشاكل حدود او 3 resis هاد داخل او. data و الوم
بنا نطلع موف او data مغان او resis الاوى هي او max transfer انتظار او ixn من او bulk
عاجي او او surface او data و اثنائية هي او diffusion.

* شروط الخصائص A ما يتصل لا

Catalysis

sur (x, n) des λ ads λ *

الحشاش على كان، إلها علاقة بجميعة ال

cat attraction ن reactant
cat bulk ن attraction ن reactant
cat bulk ن reactant

عبدی PBR حی cat واد reactant
حی یاد و مولین ad cat بیس ما بینظیل ل
نفسه واد catalytic rxn اما gas او liq یکار
major case
gas ل

Relation betw

Relation between mass transfer coefficient and reaction rate

* diffusion ليس في phase

gas-gas $\rightarrow$ لو رسيبت الزاوية عمو يبي بالزاوية الثانية خلال ثواني بسفها وهدا دليل انفا سرعة ال

$10^{-2}, 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ go Lvl, order of magnitude

2. $liq - liq$ ← لو عيب الغرفة هي وخطيب بالزاوية جبر اؤرت بياخذ اكر حواي ساعة ساعين ليوصل
mixing بياخذ وقت معناها ار Flux أيضا

للزوايا - الثانية - حسب اد mixing وفي حال ماضية mixing
solute ليعمل للزوايا الثانية الثاني order of magnitude اليها هو $10^{-5}, 10^{-7}, 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

3 solid-solid ← solid لو الغوطة كانت مجارة عنارظام ومطيتا قففة من solid آخر ما يتوصل

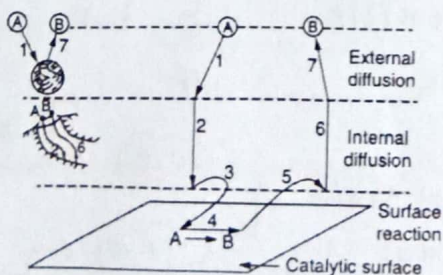
* معناها Factor يعني حجم أو Flux لها دارة solute للزلاوية الثانية أو diffusion على وجهاً

هذه نقطة الثانية هي عبارة عن جليحة اد media اليهودية ٥٥.

Resistances affecting catalytic reaction

This lecture focuses on introducing the effect of **external mass transfer**, resistant 1 from the list aside and see how external transport resistant affect rate of reaction

Let us assume mass transfer of a reactant to a simple catalyst particle where adsorption and desorption resistances are negligible. So here we have only two resistances # 1 and # 4 are valid from the list aside.

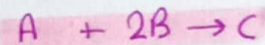


1. Mass transfer (diffusion) of the reactant(s) (e.g., species A) from the bulk fluid to the external surface of the catalyst pellet
2. Diffusion of the reactant from the pore mouth through the catalyst pores to the immediate vicinity of the internal catalytic surface
3. Adsorption of reactant A onto the catalyst surface
4. Reaction on the surface of the catalyst (e.g., A → B)
5. Desorption of the products (e.g., B) from the surface
6. Diffusion of the products from the interior of the pellet to the pore mouth at the external surface
7. Mass transfer of the products from the external pellet surface to the bulk fluid

* باد gas شوا media يلى يتفنج ad reactant يصل من نقطة لنقطة ثانية حتى يصل له surface of cat ، عندي عدة factor :-

← لغز من عندي منطقتين منفقة منها 100 طالب لابسين أحمر ومنطقة منها 10 طالب لابسين أخضر ، واحد من ad 10 بدو يمر من ad 100 راح ياخذ وقتاً أما لو كانوا 100 يعني نفس العدد راح ياخذ وقتاً أقل لأنه راح يدخل بعض ويخرج زي energy البتاي ad diffusion بجير بسهولة وهاد له علاقة باد Intermolecular diffusional Flux يعني البتاي موجودين معاه يدخلوه عجبانه

← البتاي يلى بفتح A تنقل له surface معناها فيه B موجود بتركيز عالية جداً و A بتركيز قليلة .



↓

كل 1 mol من A يحتاج 2 mol من B ليغطي C ، يعني كل 100 mol A بدريون معهم 200 mol من B معناها جدره ad A انه يمر من ad 200 ، ad B مايقول د C ، لا اذا القى مع ad A يعني في resis ، لو كان عندي equal ration $(A+B \rightarrow C)$ هون صادت القسمة 50% .

* لو كان عندي 10 molec من A يتفاعل مع 10 من B ليعطوا C وحالة ثانية عنا مليون A يتفاعلوا مع مليون B يعني تراكيز عالية من A و B ، معناها جدره A و B باهم يتخلو مع بعض ويتعلو على ad surface ضعيفة مقارنة باد 10 مع 10 يتلوا بسرعة .

← يعني يلى بفتح ad max trans :-

- ① هاد ad reactant كانت concentrated ولا اذا conc. بكون عندي resis ad max trans .
- ② ad ratio بين A و B حتى لو كان diluted كان ماي بفتح ad max trans ، انه يكون limited او انه بدو يعيق الحركة والتفاعل يحير بفتح ad rate of rxn بفتح .

← مع ليس بفتح dilution باد cat. rxn :-

باد cat. rxn بندخل inert gas او بنزج من ad product و recycle البتاي بعض ad cost ما كنا بفعل dilution ad rate او ad conv بكون عالي مقارنة مع ad highly conc. اذا كل هاد له علاقة باد max flux او ad max trans (bulk trans) ad surface of cat بفتح ad bulk max trans بكون as fast as possible .

max trans ← عندي sh كان

Function of Re & Sc

$$\text{Flux} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} + u_T y$$

← diffusion
← convection

max ← مشتركة بين ad
 ← heat trans *
 ← cond. ← velocity effect

ask :: believe & receive

$$\text{Flux} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} + N_T y$$

معنى يكون $C_A \approx 0$

① equimolar
 $N_T = N_A + N_B \rightarrow$ بالتالي $conv = 0$ نفس
 الحقيقة يعني الاتجاه بالتالي net يكون $zero$.

② diffusion thro. stag. يعني واحد منهم يكون $zero$.

③ أو عدي $ratio$ بينهم مثلاً A بتفاعل ليلي
 $0.5B$ net يكون محصلة للتفاعلين 0 .

* $\leq cat. rxn$ K_c $domenat$ عادة هو $conv.$ لأن عدي $Flow$ عالي، فيه $diff$ لكن تأثيره مهمل مقارنة
 مع تأثير $conv.$ معناها $Flux$ عنا بيب $conv$ و هاد كنا بنجو عنا sk ونطلع $max trans. coel.$

$$conv \rightarrow K \Delta C$$

$$K_c (C_A - C_{Ai})$$

C_A bulk surface of cat

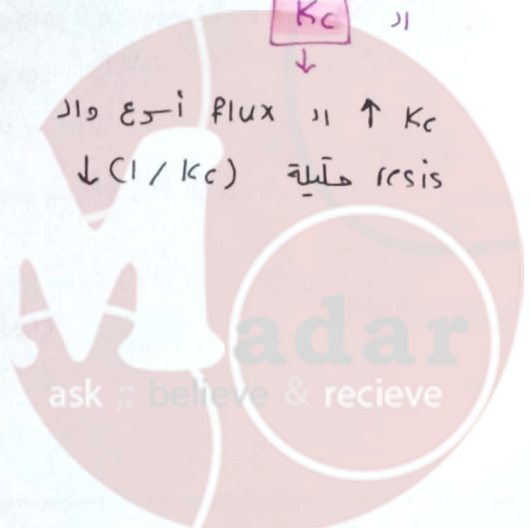
* عفا كان الفرق بين C_A و C_{Ai} أكبر كلما كان $max trans Flux$ سريع N_A كبيرة وكلما كانت حرارة احواد انها تنقل أكبر، إذا $conc$ في $bulk$ كان قريب من $conc$ على $surface$ $[C_{Ab} = C_{As}]$ $react.$ وقف التفاعل يعني لو بلسنا $100 mol/LB$ و $1 mol/LA$ معناها وقف التفاعل يعني وقف $Flux$ و هادي $normal$ ما بالاعلاقة $cat rxn$ لي بالو علاقة $cat rxn$ هو

$$K_c$$

حدرة A يصفي خلال B
 based on diff in mole size
 & conc of A & B

$K_c \uparrow$ $Flux$ أسرع واد
 $resis$ حلية $(1/K_c) \downarrow$

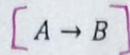
* الهدف من هاد $Topic$ أخوف كيف بي أحلي $resis$
 $(1/K)$ أملي ما حيتي 0 .



* كل ما كانت r_c سرعة التفاعل سريع وكلما كانت بطيئة معناها ما إجابة كافية من A على surface حتى يتحول B بالتالي r_c بطيئة ، r_{xn} صار بطيئة بشكل مباشر على r_c .

The mechanism here is assumed as

1. Transfer of A from the bulk to surface
2. Surface reaction takes place according to the reaction



Then the rate of mass transfer of the reactant from the bulk to the surface of the catalyst, r_c is govern by

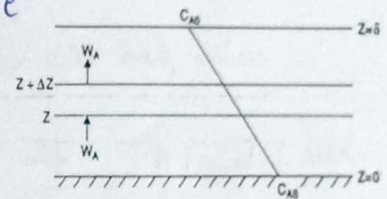
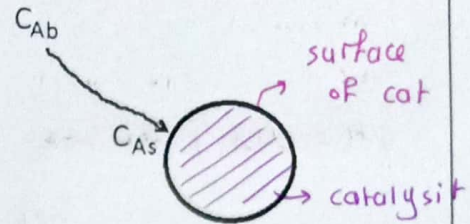
rate of rxn $r_c = k_c(C_{Ab} - C_{As})$ $\leftarrow$ يعني هاد من A r_c معدل انتقال A $\rightarrow$ Per unit time

Where k_c is the mass transfer coefficient, C_{Ab} is the bulk concentration of A and C_{As} is the surface concentration of A.

On the other hand, the rate of reaction on the surface r_s , assuming first order reaction is

$$r_s = k_s C_{As} \rightarrow 1^{st} \text{ order surface rxn}$$

Where k_s is the rate of reaction coefficient and C_{As} is the surface concentration of A



At steady state condition, the rate of mass transport of A is equal to the rate of reaction of that A at the surface, i.e.

reactant $r_c = r_s$ $\leftarrow$ هاد من سرعة A لننتقل من نقطة الى اخرى

$$k_c(C_{Ab} - C_{As}) = k_s C_{As}$$

Or . rxn $\leftarrow$ و ما لها علامة باد rxn

rate of rxn r_c $\leftarrow$ rate لبني انتقلت مكان حتى to disappear يتحول B

Rearranging the above relation to get

اد C_{As} ما يقدر أمسيها لكن بعترا أهين C_{Ab} هفتا الكفاءة لي فوق $(r_c = r_s)$ يقدر أعلى إعادة ترتيب دأطلع C_{As} based on C_{Ab}

Then the rate of reaction is written in term of the above equation as

$$r_s = k_s C_{As} = k_s C_{Ab} \frac{k_c}{k_c + k_s}$$

تقويين دإعادة ترتيب

The above equation is arranged to get

$$r_s = \frac{C_{Ab}}{\left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k_s}\right)}$$

resis $\leftarrow$ جفوع اد

* إذا ما فيه انتقال ما فيه تحول وإذا فيه انتقال سريع يعني تحول سريع

from $r_s = r_c$ $\leftarrow$ surface rxn $\leftarrow$ يعني كل لي انتقال تحول

* لو كان اد surface rxn سريع جدًا إذا كفاءة بالتالي ask

$$C_{As} = C_{Ab} \frac{k_c}{k_c + k_s}$$

$k_s \leftarrow$ هيا كبيرة مقارنة باد k_c بالتالي تحت

تأشها

① هاي معناها در surface rxn سریع و در max from بطني معناها در resis (1/k_s = 0) بتكون بس على در max from لانه بطني

Comparison between mass transfer and surface reaction constants

$$r_s = \frac{C_{Ab}}{\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k_s}}$$

1. If $k_s \gg k_c$ then, surface reaction is very fast and mass transfer is controlling ($C_{As} = 0$)
2. If $k_s \ll k_c$ then, mass transfer is very fast and surface reaction is controlling ($C_{As} = C_{Ab}$)
3. If $k_s \approx k_c$ then, both resistances are controlling

→ $r_s = k_c C_{Ab}$

→ $r_s = k_s C_{Ab}$

→ $r_s = \frac{C_{Ab}}{\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k_s}}$

بقدر املها
ads على
sur. rxn, des

2 resis لو كانا در

contro. لا بقدرا مل هاي How to minimize the effect of mass transfer resistance?

ولا هذيك در k_c و k_s و اد k_c بتكون بطنيات لاتباني در r_s بتكون

Function

* حق امل مسئله در max from لازم احواف در k_c كيفا بتغير و اسوف شو

② عذري انتحال در

react مقي در bulk سريع جدا وعلى در surface بطني $1/k_c = 0$

و هاد يي ببي اياه : لانه در k_c عاليه و ما حيه resis در bulk from لانه جيكنا اشكاله الرئيسيه بتكون على در surface ، جيكنا كيف خلكها بس لما بتكون المشكله في در bulk بتكون اعم

در Factor يي بتغيره اكبر ما يتي

بتكون اعم

Flow منها $\left[\begin{matrix} \uparrow D_{AB} \\ \downarrow dp \end{matrix} \right] \begin{matrix} k_c \uparrow \\ k_c \uparrow \end{matrix}$ ← بتلاقي معظم در rxn در Flow منها عالي يعني turbulent

← لو عذري laminar يعني بطني

$$2 = \frac{k_c dp}{D_{AB}} \rightarrow k_c = \frac{2 D_{AB}}{dp}$$

Calculation of mass transfer coefficient, k_c

We need correlations of Sherwood number in order to obtain the value of mass transfer coefficient, k_c at different operating conditions. Bellow is one of the correlations that can be used in this regards

$$Sh = \frac{k_c dp}{D_{AB}} = 2.0 + 0.6 Re^{0.5} Sc^{0.33}$$

laminar → turbulent

Re ↑ ، $d \uparrow$ ، $v \uparrow$ ، $\mu \downarrow$ ، $\rho \uparrow$

$$Re = \frac{\rho d v}{\mu}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}}$$

لما بتكون turbulent بتكون DAR مش بس معروفة - 2 في معناها $(+ 0.6 Re^{0.5})$ بالتابي در order of mag كيرة ليه جياج اشغل على در turbulent

Also, the J-factor method for packed bed applies for getting the mass transfer coefficient as

$$J_D = \frac{0.45 Re^{-0.402}}{\epsilon_b} = \frac{k_c \rho}{G} Sc^{0.33}$$

G = mass flux of a fluid, kg/m².s
 ϵ_b = bed porosity
 ρ = fluid density

Re بتغير 0.5 لهيك من حايك از يد در

Sh = Sherwood Number
 d_p = diameter of the catalyst pellet, m
 k_c = mass transfer coefficient, m/s
 D_{AB} = diffusion coefficient, m/s²
 Re = Reynold's number
 Sc = Schmidt number

Re ← بزيده بزياده در v يعني more mix يعني more turb k_c لاتباني $k_c \uparrow$ و عذري bulk لاتباني k_c resis k_c lex

($Re \downarrow$ ، $\mu \uparrow$) لهيك در liq در gas لان μ عاليه لهيك بتجنب بقل degard و كذب على حرارات عاليه بتقاع باد Re بالا ازا كنت جيو لان يعني در g يعني له سسكو و لا تشكي ماب در k_c

For extreme cases,

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D_{AB}} = 2.0 + 0.6 Re^{0.5} Sc^{0.33}$$

at low transport velocity, $Re = 0$ and $Sh = 2.0$ (Laminar Flow)

at high velocity, $Sh = 0.6 Re^{0.5} Sc^{0.33}$ (Turbulent flow)

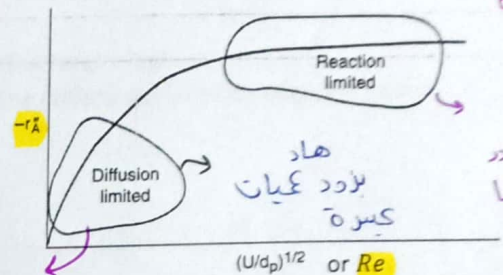
This leads to determine the rate of reaction as a function of Reynold's number as

low $Re \Rightarrow r_s = 2.0 \frac{D_{AB}}{d_p} C_{Ab}$

Intermediate $Re \Rightarrow r_s = \frac{D_{AB}}{d_p} (A + B Re^{0.3}) C_{Ab}$

To increase this rate (based on mass transfer resistance controlling), the **velocity** of the reactants toward the surface of the catalyst **should increase**

d_p = diameter of the spherical space where species A is located at the outer shell and the catalyst particle is located in the core of this space, m



laminar at low $Re \quad v \downarrow$

معناها ان diffusion كان factor يعني التفاعل من سطح bulk لسا، لما $Re \uparrow$ ابناي صافي مشكلة باد A ينتقل من اذ

له surface حلات المشكلة هو ان 1×10^4 فاعد يستوعب في راج

يجي عليه يعني حلات المشكلة باد surface .

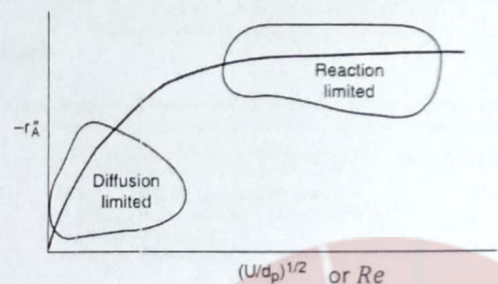
How reactants flowrate affecting yield and conversion of the catalytic reactions

To increase this rate (based on mass transfer resistance controlling), the **velocity** of the reactants toward the surface of the catalyst **should increase**

Decreasing the velocity (flowrate) of the reactants lead to having less reactants approaching to the surface of the catalyst at a given time, while the surface reaction is fast compared to external transport, this means less yield from this reaction.

Increasing the velocity (flowrate) of the reactants lead to having more reactants approaching to the surface of the catalyst at a given time than that is needed for the surface of the catalyst to convert to product (reaction limited). This leads to have more of unreacted material leaving with the products. This results in limited conversion for this reaction at a given time

Neither low flowrate not high value are preferable at a given reaction conditions $\Rightarrow$ flowrate should be optimized.

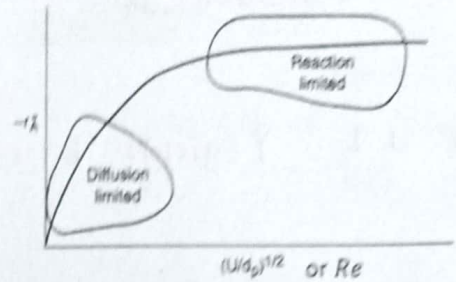


How reactants flowrate affecting yield and conversion of the catalytic reactions

To increase this rate (based on mass transfer resistance controlling), the velocity of the reactants toward the surface of the catalyst should increase

What about if the reactor feed having a high concentrated reactants with mass transfer limited?

As well as, the reaction stoichiometry is equal, and a well mixed reactants, this will having more collision of the reactant molecules and increasing their diffusion toward the surface of the catalyst (at low flowrate), hence minimizing the mass transfer limited resistance to increase conversion



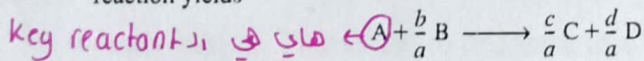
If the surface reaction resistance is limited (controlling) and the flowrate is high

In this case you need to dilute the reactants by inert material so the limited surface can accommodate the flux of these reactants per unit time

* ما ازيد اى Flow rate راح يكون عذري reactant أكثر على اى surface أكثر من جذرة اى surface على اى راح يكون عذري surface من سطح، لو حلت اى Flow rate اى surface يكون max from limited اى fresh يعني لا هاي ولا هاي منية ثابتة يعني يقول مثلاً حيث اى conv يكون سويح ٥٥

Mass Transfer-Limited Reactions in Packed Beds

A mole balance on the following generic mass transfer-limited reaction yields



$$\left[\text{Molar rate in} \right] - \left[\text{Molar rate out} \right] + \left[\text{Molar rate of generation} \right] = \left[\text{Molar rate of accumulation} \right]$$

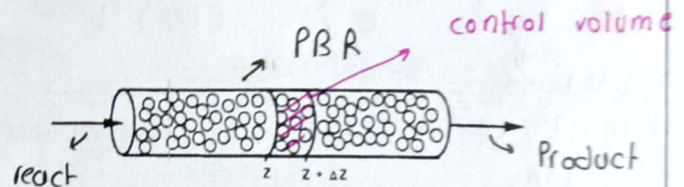
$$F_{Az}|_z - F_{Az}|_{z+\Delta z} + r_A'' a_c (A_c \Delta z) = [0] \rightarrow \text{ss cond.}$$

Or in differential form $-\frac{1}{A_c} \left(\frac{dF_{Az}}{dz} \right) + r_A'' a_c = 0$

$$\left[dF_{Az} = u A_c dC_{Az} \right]$$

$$-r = k_c (C_{Ab} - C_{As}) = k_c C_{Ab} \quad \text{For fast reaction}$$

rate of rxn
rate of mass trans
بين اى bulk
و اى surface



where r_A'' = rate of generation of A per unit of catalytic surface area, mol/s·m²
 a_c = external surface area of catalyst per volume of catalytic bed, m²/m³
 $a_c = \frac{\text{Volume of solid} \times \text{Surface area}}{\text{Volume of bed}} = (1 - \phi) \left[\frac{\pi d_p^2}{6} \right]$
 $= 6(1 - \phi)/d_p$ for packed beds, m²/m³
 ϕ = porosity of the bed (i.e., void fraction)¹⁰
 d_p = particle diameter, m
 A_c = cross-sectional area of tube containing the catalyst, m²

$$F_{Az} = Q C_{Az} \quad Q \text{ is the volumetric flowrate}$$

$$Q = u A_c$$

function of velocity

velocity بينا فربط اى
design equ

ask & believe & recieve

Substitute in the differential mass balance equation

rate of change of conc of surface at given z

$$\leftarrow \frac{-dC_{AZ}}{dz} - \frac{k_c C_{Ab} a_c}{u} = 0$$

And integrate from $C_{AZ} = 0$ to $C_{AZ} = C_{Ao}$ when z varies from 0 to final z

$$\frac{C_{Ab}}{C_{Ao}} = e^{-\frac{k_c a_c}{u} z}$$

Recall that the conversion is a function of initial and final concentration as

$$X = \frac{C_{Ao} - C_{Al}}{C_{Ao}}$$

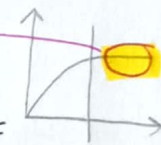
This leads an expression for conversion as a function of mass transfer coefficient, velocity of fluid in bed and length of that bed.

$$X = 1 - e^{-\frac{k_c a_c}{u} z}$$

نظرة عامة: إذا مضى $u \uparrow$ عتاد $u \uparrow$ البقي بي أرغ X معها $\leftarrow [u \downarrow, y \downarrow, u \uparrow, X \downarrow]$ وأنا بدي أرغ X و y بنغس الوقت لهيك ما بقدر أكلهم باد u حيث X و y يرتفعوا بنغس الوقت * حديش زيادة k_c مقابل u اذا الشئ بزييد مع بعض ما بزيرو بنغس اهدار.

اذا زدت u د $6m/s$ وار z اعلى من u مثلاً $16m$

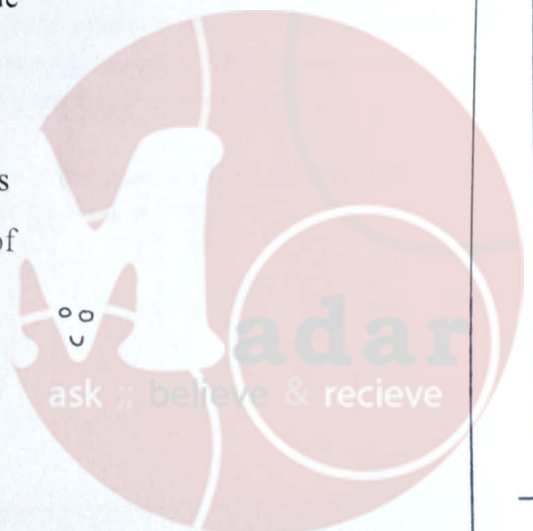
هنا الزيادة مع زيادة z ما بتأثر بالتالي
بحسب معاري على الفاضي
losing money from economic point view



Here our target is to have conversion as high as 100%,

$$X = 1 - e^{-\frac{k_c a_c}{u} z}$$

however, the increase in the expression $e^{-\frac{k_c a_c}{u} z}$ will decrease conversion. Therefore, to decrease this expression, we need to increase the numerator in this expression ($k_c a_c z$) and decrease u . However, decreasing the velocity of the flow of the reactants will decrease the yield of reaction. Moreover, increasing the value of z means increasing the length of the reactor, hence increasing the amount of catalyst being used. As a result, mass transfer coefficient must increase, surface area of the catalyst should increase, etc...



$$X = 1 - e^{-\frac{k_c a_c}{u} z}$$

term هاد
conver هو لي جلي
يقول عن ال 100

عشان اقل هاد
conv as min as possible
max بيكون

$$\rightarrow u \downarrow \quad Y(\text{yield}) \downarrow \quad X \downarrow \quad u \uparrow$$

$$\rightarrow u \downarrow \quad k_c a_c \uparrow$$

$$\downarrow \quad \downarrow$$

$$Y \downarrow \quad X \downarrow$$

* مشكلة تانية!

لهيك انا محتاج ازيد ال

(z) reactor

$$z \uparrow \quad X \uparrow \quad Y \uparrow$$

Flow rate
اذا ال Flow rate

$$u \uparrow, z \uparrow$$

to compensate this effect

$$* k_c \uparrow \quad e \uparrow \quad (1/e) \downarrow \quad X \uparrow$$

جلي جليها تزييد
هي زيادة ال u
(u ↑)

$$\rightarrow sh = \frac{k_c d_p}{\rho} = 2 + Re^{0.5} Sc^{0.33}$$

Function of u
so u ↑ k_c ↑

$$* u \uparrow \quad e \downarrow \quad (1/e) \uparrow \quad X \downarrow$$

بنلاص مرة بزييد ح ال u
وسرة يقل لهيك اناك نقول من ال u
الزيادة ال X هاد ليس له معنى

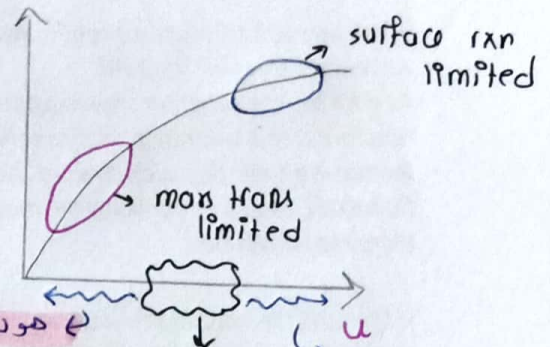
لهيك عشان تزييد ال e بدنا تزييد
ال Z لان ال k_c بزييد بزيادة
ال u لي بورها راج نقل ال X

* بقدر ازيد ال k_c بس كد معين لان زيادتها لأعلى صيفة

يقل ال X لهيك عنا optimum بدي او صلاها جدي ازيد ال Z
بزييد ال u من ناحية وبصلاها compensation من جهة ثانية لانك

$$u \rightarrow 10 \sim 100 \quad Z \rightarrow 100$$

ويفل (1/e) ثابت



هون ال u
هون ال X
يعني بدنا
اشي بيشم جيت ال
ال u و ال X
increases

$$[X \uparrow \rightarrow Z \uparrow]$$

Catalysis

Relation between mass transfer coefficient and reaction rate (continue)

ا د A بحر من خلال
ا د B بحر

max trans. limited
ads, des, sur. rxn

كلم
مربط

$C_{As} = 0$

سبح
جدا

Example

Example 14-1 Rapid Reaction on the Surface of a Catalyst

Calculate the molar flux, W_{Ar} , of reactant A to a single catalyst pellet 1 cm in diameter suspended in a large body of liquid B. The reactant is present in dilute concentrations, and the reaction is considered to take place instantaneously at the external pellet surface (i.e., $C_{As} = 0$). The bulk concentration of the reactant A is 1.0 M, and the free-stream liquid velocity past the sphere is 0.1 m/s. The kinematic viscosity (i.e., $\frac{\mu}{\rho}$) is 0.5 centistoke (cS; 1 centistoke = 10^{-6} m²/s), and the liquid diffusivity of A in B is $D_{AB} = 10^{-10}$ m²/s, at 300 K.

Solution

For dilute concentrations of the solute, the radial flux is

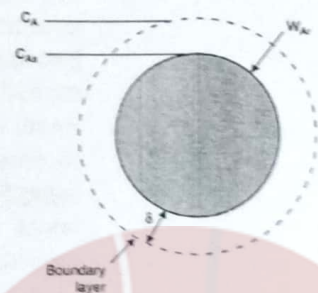
$$W_{Ar} = k_c(C_{Ab} - C_{As})$$

$C_{As} = 0$
معنى هاهي صارت

rate function of C_{Ab} only

(14-28)

Because reaction is assumed to occur instantaneously on the external surface of the pellet, $C_{As} = 0$. Also, C_{Ab} is given as 1 mol/dm³. The mass transfer coefficient for single spheres is calculated from the Frössling correlation



* ابتدا حسب از K_c برای نیاز محاسب
 از Re و Sc و Sh و W و محاسبه
 حسب از K_c و W و محاسبه

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D_{AB}} = 2 + 0.6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (14-41)$$

$$Re = \frac{\rho d_p U}{\mu} = \frac{d_p U}{\nu} = \frac{(0.01 \text{ m})(0.1 \text{ m/s})}{0.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}} = 2000$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} = \frac{5 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}}{10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}} = 5000$$

Substituting these values into Equation (14-40) gives us

$$Sh = 2 + 0.6(2000)^{1/2}(5000)^{1/3} = 460.7 \quad (E14-1.1)$$

$$k_c = \frac{D_{AB}}{d_p} Sh = \frac{10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}}{0.01 \text{ m}} \times 460.7 = 4.61 \times 10^{-6} \text{ m/s} \quad (E14-1.2)$$

$$C_{Ab} = 1.0 \text{ mol/dm}^3 = 10^3 \text{ mol/m}^3$$

Substituting for k_c and C_{Ab} in Equation (14-26), the molar flux to the surface is

$$W_{A_s} = (4.61 \times 10^{-6} \text{ m/s})(10^3 - 0) \text{ mol/m}^3 = 4.61 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s}$$

Because $W_{A_s} = -r_{A_s}''$, this rate is also the rate of reaction per unit surface area of catalyst.

$$-r_{A_s}'' = 0.0046 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} = 0.46 \text{ mol/dm}^2 \cdot \text{s}$$

$K_c \downarrow \rightarrow$ so flux of liq phase

* $10^{-2} \rightarrow$ gas

* 10^{-8} or more $\rightarrow$ solid

rate of mass Tran = rate of rxn
 لأن كل واحد انتقل قول

Example 14-2 Mass Transfer Effects in Maneuvering a Space Satellite

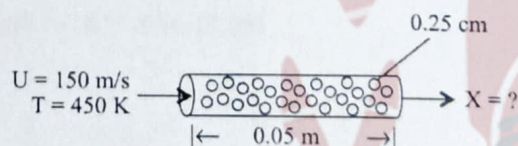
Hydrazine has been studied extensively for use in monopropellant thrusters for space flights of long duration. Thrusters are used for altitude control of communication satellites. Here, the decomposition of hydrazine over a packed bed of alumina-supported iridium catalyst is of interest.¹⁴ In a proposed study, a 2% hydrazine in 98% helium mixture is to be passed over a packed bed of cylindrical particles 0.25 cm in diameter and 0.5 cm in length at a gas-phase velocity of 150 m/s and a temperature of 450 K. The kinematic viscosity of helium at this temperature is $4.94 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. The hydrazine decomposition reaction is believed to be externally mass transfer-limited under these conditions. If the packed bed is 0.05 m in length, what conversion can be expected? Assume isothermal operation.

Additional information:

$$D_{AB} = 0.69 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} \text{ at } 298 \text{ K}$$

Bed porosity: 40%

Bed fluidity: 95.7%



ask :: believe & recieve

Solution

The following solution is detailed and a bit tedious, but it is important to know the details of how a mass transfer coefficient is calculated.

Rearranging Equation (14-64) gives us

$$X = 1 - e^{-(k_c a_c / U)L} \quad (\text{E14-2.1})$$

(a) Using the Thoenes-Kramers correlation to calculate the mass transfer coefficient, k_c

1. First we find the volume-average particle diameter

correlation is $\leftarrow$ $d_p = \left(\frac{6V}{\pi} \right)^{1/3} = \left(6 \frac{\pi D^2 L}{\pi} \right)^{1/3}$ (E14-2.2)
 بحسب صيغة d_p
 عشان كسب

$$= [1.5(0.0025 \text{ m})^2(0.005 \text{ m})]^{1/3} = 3.61 \times 10^{-3} \text{ m}$$

2. Surface area per volume of bed

$a_c = 6 \left(\frac{1-0.4}{d_p} \right) = 6 \left(\frac{1-0.4}{3.61 \times 10^{-3} \text{ m}} \right) = 998 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (E14-2.3)

3. Mass transfer coefficient

$$\text{Re} = \frac{d_p U}{\nu} = \frac{(3.61 \times 10^{-3} \text{ m})(150 \text{ m/s})}{4.94 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}} = 10942$$

For cylindrical pellets

$$\gamma = \frac{2\pi r L_p + 2\pi r^2}{\pi d_p^2} = \frac{(2)(0.0025/2)(0.005) + (2)(0.0025/2)^2}{(3.61 \times 10^{-3})^2} = 1.20 \quad (\text{E14-2.4})$$

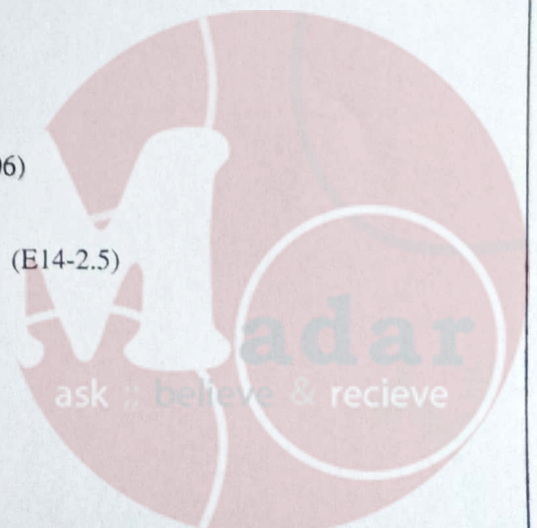
$$\text{Re}' = \frac{\text{Re}}{(1-\phi)\gamma} = \frac{10942}{(0.6)(1.2)} = 15173$$

Correcting the diffusivity to 450 K using Table 14-2 gives us

correlation $\leftarrow$ $D_{AB}(450 \text{ K}) = D_{AB}(298 \text{ K}) \times \left(\frac{450}{298} \right)^{1.75} = (0.69 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s})(2.06)$
 عشان اعرف D_{AB} و
 عشان حرارة D_{AB} و
 عشان D_{AB} و
 و T معروفات

$$D_{AB}(450 \text{ K}) = 1.42 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} \quad (\text{E14-2.5})$$

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D_{AB}} = \frac{4.94 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}}{1.42 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}} = 0.35$$



Substituting Re' and Sc into Equation (14-65) yields

$$Sh' = (15173.92)^{1/2} (0.35)^{1/3} = (123.18)(0.70) = 86.66 \quad (E14-2.6)$$

$$k_c = \frac{D_{AB}(1-\phi)}{d_p \phi} \gamma(Sh') = \left(\frac{1.42 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}}{3.61 \times 10^{-3} \text{ m}} \right) \left(\frac{1-0.4}{0.4} \right) \times (1.2)(86.66)$$

$$k_c = 6.15 \text{ m/s}$$

(E14-2.7)

The conversion is

$$X = 1 - \exp \left[-(6.15 \text{ m/s}) \left(\frac{998 \text{ m}^2/\text{m}^3}{150 \text{ m/s}} \right) (0.05 \text{ m}) \right] \quad (E14-2.8)$$

$$= 1 - 0.13 = 0.87$$

We find 87% conversion.

(b) Colburn J_D factor to calculate k_c . To find k_c , we first calculate the surface-area-average particle diameter.

For cylindrical pellets, the external surface area is

$$A = \pi d L_p + 2\pi \left(\frac{d^2}{4} \right) \quad (E14-2.9)$$

$$d_p = \sqrt{\frac{A}{\pi}} = \sqrt{\frac{\pi d L_p + 2\pi (d^2/4)}{\pi}} \quad (E14-2.10)$$

$$= \sqrt{(0.0025)(0.005) + \frac{(0.0025)^2}{2}} = 3.95 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$a_c = \frac{6(1-\phi)}{d_p} = 910.74 \text{ m}^2/\text{m}^3$$

$$Re = \frac{d_p U}{\nu} = \frac{(3.95 \times 10^{-3} \text{ m})(150 \text{ m/s})}{4.94 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}}$$

$$= 11996.04$$



$$\phi J_D = \frac{0.765}{\text{Re}^{0.82}} + \frac{0.365}{\text{Re}^{0.386}} \quad (14-69)$$

$$= \frac{0.765}{(11996)^{0.82}} + \frac{0.365}{(11996)^{0.386}} = 3.5 \times 10^{-4} + 9.7 \times 10^{-3} \quad (\text{E14-2.11})$$

$$= 0.010$$

$$J_D = \frac{0.010}{0.4} = 0.025 \quad (\text{E14-2.12})$$

$$\text{Sh} = \text{Sc}^{1/3} \text{Re}(J_D) \quad (\text{E14-2.13})$$

$$= (0.35)^{1/3} (11996) (0.025) = 212$$

$$k_c = \frac{D_{AB}}{d_p} \text{Sh} = \frac{1.42 \times 10^{-4}}{3.95 \times 10^{-3}} (212) = 7.63 \text{ m/s}$$

$$\text{Then } X = 1 - \exp \left[-(7.63 \text{ m/s}) \left(\frac{910 \text{ m}^2/\text{m}^3}{150 \text{ m/s}} \right) (0.05 \text{ m}) \right] \quad (\text{E14-2.14})$$

$$\approx 0.9$$

در series $z \uparrow$ $x \uparrow$
 75٪ z_2 و 25٪ $z_1 = 1$ روی 100٪
 use less catalyst 25 cm از z_2 کانت
 معنای

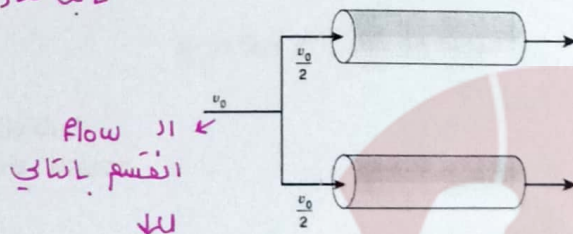
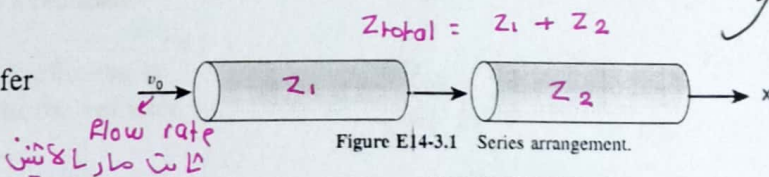
Effect of Parallel and Series arrangement on Mass Transfer-Limited Reactions in Packed Beds

Last section, we developed an expression that relates mass transfer resistance to conversion as shown below

$$X = 1 - e^{-\frac{k_c a_c}{u} z}$$

$$\text{or} \quad \ln \frac{1}{1-X} = \frac{k_c a_c}{U} L$$

What will happen to conversion of this column is connected with another similar column in series or a flow rate is split between two columns in parallel?



$X = 70\%$, $z_1 = 1$ Parallel

$X = 70\%$, $z_2 = 1$

ask // believe & review

Y ↑ → by having Parallel arrangement

* في بعض الحالات
بار series بار
Parallel راجع بعض
المثل :-

وإذا Flow راجع ينقسم لثلاثي U راجع تنقسم بعضي U بكل واحد
نقصت واد (X ↓) وإذا قلت لثلاثي بدي أزيد واد Z

① $F = 10 \text{ m}^3/\text{s}$ ماء دخلته في tube مقوره 10 cm و طولها 1 m هاد ربيته في tube لثلاثي بنفسه ، واد X طاح من واد 2 m ، 100% واد Y كان 60% ، ربيته Parallel مع بعض مع نفس واد length واد diameter واد $F = 10$ كاد طحت على 2 reactor واد Flow انقسم لـ (5, 5) لثلاثي U طحت للبعض عن أدلة مرة لثلاثي X طحت جنبه أزيد واد Z ليطلي واد conve لي أعطانا إياه واد series واد Y حباره doubled ، لملك بقل واد diameter لـ tube عشان أربح السرعة لوضعه الطبيعي

[$D \downarrow \rightarrow$ to maintain that (conve & yeild) $\uparrow$]
diameter ::

* بار design of PBR مش جنوري بلكش
بار diameter على كيفك مرات برك 2 in و تقارن
3 in و X

there is an optimum diameter & length to get max conv

[$\Delta P \uparrow$ $\mu \downarrow$]
 $\rightarrow$ at $T \uparrow$
لملك بنغسل إذا واد cat rxn
على حوارات عالية يترن gas
phase ::

hidden factor
X ↑ U ↑ D ↓ واد diameter (D) ←

Pressure بس بالحبال هاد بسبب
drop عالي ::

[$D \uparrow \downarrow$ $\Delta P \uparrow$ U ↓ bed ↑ ac ↓ X ↓]
Part

لملك لازم بنقل optimization بكل هاي

و Parameter لزوج لـ X & Y

D & Z & ac & ΔP Factor

For series arrangement, the case is easy. We can treat both columns as one column with total length equal the length of both reactors and directly use the equations derived above.

$$X = 1 - e^{-\frac{k_c a_c}{U} z}$$

$$\ln \frac{1}{1-X} = \frac{k_c a_c}{U} L$$

However, for parallel configuration, the case is different. To estimate the overall conversion, let us assume the conversion from two reactors in series is 0.865. Will this value increase or decrease for parallel arrangements?

$$\frac{\ln \frac{1}{1-X_2}}{\ln \frac{1}{1-X_1}} = \frac{k_{c2}}{k_{c1}} \left(\frac{L_2}{L_1} \right) \frac{U_1}{U_2}$$

Take the ratio of divided system to undivided system as

The surface area per unit volume a_c is the same for both systems.

From the conditions of the problem statement we know that

$$L_2 = \frac{1}{2} L_1, U_2 = \frac{1}{2} U_1, \text{ and } X_1 = 0.865$$

$$X_2 = ?$$

↪

series

$$\therefore (0.865 \downarrow \quad \uparrow \quad X_2 \uparrow)$$

↪ X_2 will increase

Previously, we had the relation of Sherwood Number at high value of Reynold's Number.

$$k_c = 0.6 \left(\frac{D_{AB}}{d_p} \right) \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3}$$

As shown here, the mass transfer coefficient is proportional with the square root of the velocity.
or

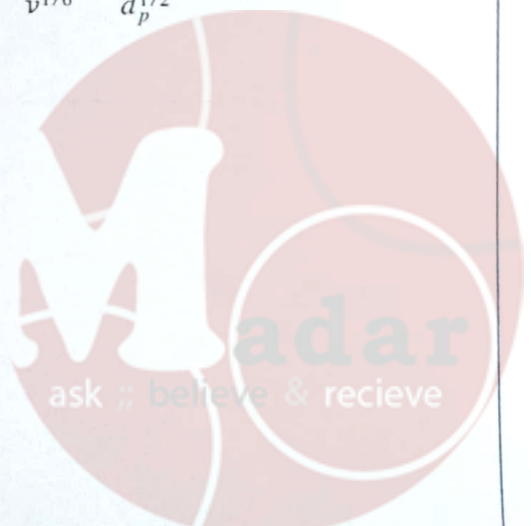
$$= 0.6 \left(\frac{D_{AB}}{d_p} \right) \left(\frac{U d_p}{\nu} \right)^{1/2} \left(\frac{\nu}{D_{AB}} \right)^{1/3}$$

$$k_c \propto U^{1/2}$$

$$k_c = 0.6 \times \frac{D_{AB}^{2/3}}{\nu^{1/6}} \times \frac{U^{1/2}}{d_p^{1/2}}$$

When the ratio of mass transfer for the divided columns to that in series is taken, then this relation becomes

$$\frac{k_{c2}}{k_{c1}} = \left(\frac{U_2}{U_1} \right)^{1/2}$$



Multiplying by the ratio of superficial velocities yields

$$\frac{U_1}{U_2} \left(\frac{k_{c2}}{k_{c1}} \right) = \left(\frac{U_1}{U_2} \right)^{1/2}$$

$$\frac{\ln \frac{1}{1-X_2}}{\ln \frac{1}{1-X_1}} = \frac{k_{c2}}{k_{c1}} \left(\frac{L_2}{L_1} \right) \frac{U_1}{U_2}$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{1}{1-X_2} &= \left(\ln \frac{1}{1-X_1} \right) \frac{L_2}{L_1} \left(\frac{U_1}{U_2} \right)^{1/2} \\ &= \left(\ln \frac{1}{1-0.865} \right) \left[\frac{\frac{1}{2} L_1}{L_1} \left(\frac{U_1}{\frac{1}{2} U_1} \right)^{1/2} \right] \\ &= 2.00 \left(\frac{1}{2} \right) \sqrt{2} = 1.414 \end{aligned}$$

Solving for X_2 gives us

$$X_2 = 0.76$$

↳ at fixed diameter
هي أعلى من حبة ال
series

Analysis and conclusion:

We see that although the divided arrangement will have the advantage of a smaller pressure drop across the bed, it is a bad idea in terms of conversion. Recall that the series arrangement gave $X = 0.865$; the parallel arrangement gave $X = 0.76$. Therefore ($X_2 < X_1$).



center $C_A(r) > C_{As}$ ← إذا كان $x = 100\%$ نزلنا لـ zero يعني كله تحول، على أي حال لا center
 إذا امار $adsor$ و تحول $surface rxn$ و هاد تحول $product$ دمل 100 ، 10% تحول حبل
 90% انتعوا ليه $C_{As} > C_A$.

Topic 3.8 Diffusion and chemical reaction inside a porous catalyst particle

* أي cat. particle ليفرم، انها spherical part. راج بعير
 bulk transp. و react من C_{As} نقل لـ surface
 C_{As} و كان يحسها و external diff و C_{As} بعير، انها
 diffusion لنقل لـ center و

Objectives

✓ Types of diffusions inside the porous particles

✓ Diffusion and Reaction in a Single Catalyst Pellet

* على كل جزء في و Pore على $infin$ ، no
 من و Flux يكون based على و number of
 Pores الموجودة و كانا و Particle صلبة
 (origid) في الزحام و Flux بيادي zero
 كانا و Particle مفتوحة open زيا الاستفح
 على و Flux كان متساوي و متوزع أما، إذا كانا و
 متساوية و diffusion coeff غير متساوي .

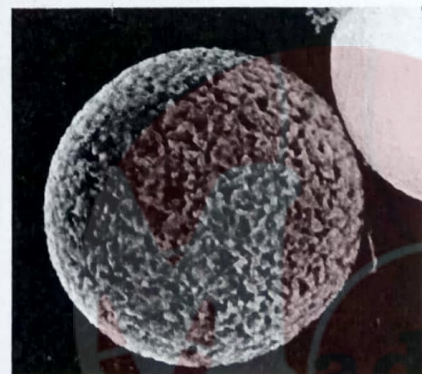
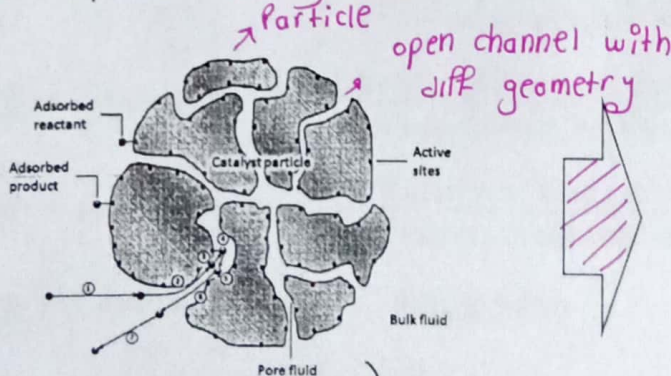
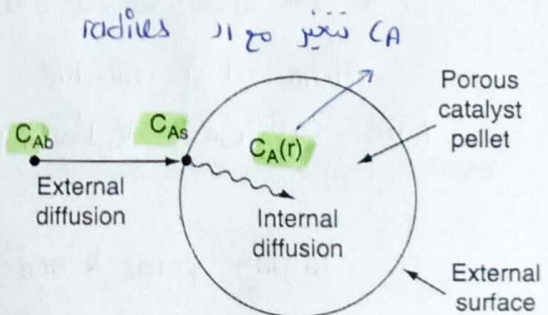
Particle و في بعير، انها $x = 100\%$ بلش
 و C_{As} مثلاً 100 بتغل تنافس
 معني توصل لـ zero إذا $x = 100\%$
 و معني نقل لـ 60% إذا $x = 40\%$ لباتي
 نقصان و C_{As} من و surface لـ center
 له علاقة بعدة شئ جزء منها تحول و Particle
 based on surface rxn

D_{AB} ← هي Function of r كنا نحسها
 من correlation لباتي و D بشكل متنا

تتاثر بـ r و Pore لباتي إذا كنا r diff لـ Pore (من و Particle)
 معناها عني حجم مختلفة لـ D_{AB} ، إذا بي أدرس و internal diff أي D_{AB} اسفل .
 نجح رجون و De (effectiveness) بـ نشي و D_{AB} اسف .

Definitions

The reactant, A, diffuses from the external surface into and through the pores within the pellet, $C_{As} > C_A(r)$, with reaction taking place only on the catalytic surface of the pores.



معناها و Flux لـ react.
 من متساوي داخل و Particle بعير

و Pore و Flux منها على

$$N_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dr}$$

هاد و Flux بعير من
 Pore و Pore و Pore
 و Flux منها على لأه ماضه
 resis بيضا المخرجة و Flux حبل .

* ار Flux يعني من كل النواحي و CAB كانت 1000 جارت based على ار
 $max\ trans = 100$ $CAS = 100$ عندي $resis$ عالية لا $max\ trans$ هاي ار 100 تنقل
 بشكل مختلف شو لي يكونها >

هل عندي قنطرة في ار pore ، عناصر حنينة وبلش يزيد بعدين رجع هل و ار 100 بدعم يرو
 مرة وحدة لبطا راح بحير سرة متايعو من ار $constriction$ (الخنق) في حمار ، لما يوحند
 نفس ار $mdec$ برو بحير له ads بدو يرتاح حنير بحير rxn surface في منطقة
 حمار فيها rxn عالي ومنطقة $diff$ عالي وهكذا .

** rate of channeling rxn across the spherical particle is not
 uniform, not homo ☹

← احدى اسباب أن ار $conve$ ما يتون 100% هو انه بحير $delay$ ☹

* بنفعم ار catalyst بناءً على 2 factors :-

- 1 حسب حذرة ار heavy metal الموجودة على ار surface لغول A و B .
- 2 based على ار support نفسه هو ار zeolite أو ار Alum to accomidate the reactant
 rate بتقاسها وبتفاعليها وبتطاعها بنفس ار rate

* مغزوفن لما بنفعم يتون ار catalyst ← highly porous & uniform

زي الاسفنج → geo

☹



Types of diffusion inside pores

The image is a composite of a graph and three diagrams illustrating diffusion mechanisms in porous media.

Graph:

- Y-axis:** Diffusivity (D in $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). The scale is logarithmic, ranging from 10^{-14} to 1 .
- X-axis:** Pore radius (nm). The scale is logarithmic, ranging from 0.1 to 10000 .
- Regions:**
 - Molecular diffusion:** Occurs at high pore radii (above approximately 1000 nm) and high diffusivity (above $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).
 - Knudsen diffusion:** Occurs at intermediate pore radii (between approximately 10 and 1000 nm) and intermediate diffusivity (between 10^{-8} and $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).
 - Single-file diffusion:** Occurs at low pore radii (below approximately 10 nm) and low diffusivity (below $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Diagrams:

- Molecular diffusion:** A cylinder with large pores. Molecules (represented by black dots) move freely through the pores, indicated by multiple arrows showing random motion.
- Knudsen diffusion:** A cylinder with smaller pores. Molecules move in a zig-zag pattern, reflecting off the pore walls. The arrows show the path of a molecule as it bounces.
- Single-file diffusion:** A cylinder with very small pores. Molecules are too large to pass through the pores individually. Instead, they move in a coordinated, file-like fashion, where one molecule must move out for another to move in. The diagram shows a single molecule's path as a long, straight arrow.

very small molecule or pore

بَدَل و بَدَل و رَا هَا اِيْ اِيْ
بَدَلْهَا لِيْ عِنْدَ مَجَال
بَدَلْ بَدَلْ وَ سَقَال .

large or small

مَدَنِي

longest particle with respect to shortest

Knudsen diff

diff pore

diff

950, 1 mole عتده

هذرة يفسى $\rightarrow$ ، $\rightarrow$ خط باد
surface ونسعى حق يعر .

Effective diffusivity

the relation between the effective diffusivity D_e to the bulk diffusivity D_{AB} is defined by

$\phi_p = 1$ $\sigma_c \& \bar{\tau} = 1$
 so $D_c = D_{AB}$

$$\tau = \text{tortuosity} = \frac{\text{Actual distance a molecule travels between two points}}{\text{Shortest distance between those two points}} \quad (\text{typical} \sim 3.0)$$

$$\phi_p = \text{pellet porosity} = \frac{\text{Volume of void space}}{\text{Total volume (voids and solids)}}$$

σ_c = Constriction factor (typical ~ 0.8)

الغضروف هاد
يؤثر على ال Flux
طافية
Pore زي ار
mortar ستون

(typical $\sim 0.4-0.45$)

Actual >> Short.

بالنبي I كبرية سليمان
↓ De قبل من سجدوا
actual = shortest
من تأخر زيادة ال I
ask ; believe & recieve

مع CAS أو CACR بلشت، zero
معناها أي شيء زيادة يكون
use less of a spherical

CA as a func of r
diam. $\propto r$
عليه .

n order $\leftarrow A \rightarrow B$

← هاد بجر عن
يحي تفاعل

$$r'' = \frac{k C_A^n}{[1 + k_A C_A + k_B C_B]}$$

(Reaction rate per unit area of pore surface)

* داخل اور Particle ماحقہ
پس فی حالہ اور Pore کانت کیرہ

للتبسيط شلنا
الحمام

$$-r'' = \frac{k C_A^n}{[1 + k_A C_A + k_B C_B]} \quad \left[\begin{array}{l} \text{can be} \\ \text{simplified to} \end{array} \right]$$

$$r'' = -k C_A^n$$

$$-\frac{d}{dr}(4\pi r^2 N_A) + 4\pi r^2 A_i r'' = 0$$


$$N_A = -D_e \frac{dC_A}{dr}$$

Substitute the molar flux in the differential mass equation

$$\frac{d}{dr} (4\pi r^2 D_e \frac{dC_A}{dr}) + 4\pi r^2 A_i r'' = 0$$

2nd order
or
2 Round
condition

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} + \frac{A_i}{D_e} r'' = 0$$

Including the rate expression in the above differential equation:

$$\left[\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} - \frac{A_i}{D_e} k C_A^n = 0 \right]$$

Boundary condition
عادة جدد ال
condition من نقطة البداية
ونقطة النهاية

B.C.1 @ $r = 0 \Rightarrow \frac{dC_A}{dr} = 0$

In reality, there is no molar flux of reactants at the center of the particle (if the particle is geometrically heterogeneous)



B.C.2 @ $r = R \Rightarrow [C_A = C_{As}]$

$r = R$ البداية
 $r = 0$ النهاية

surface

بطل عسلي تغير لا
conc مع ال r ماحية حركية

ideal con هاد ال $dC_A/dr = 0$ ، $N_A = 0$ ال

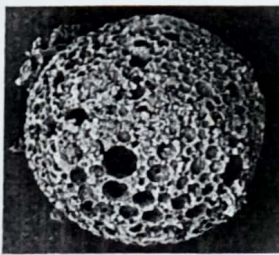
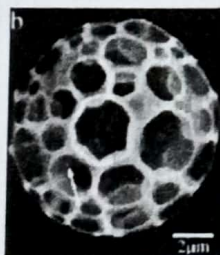
Will this boundary condition be valid for geometrically heterogeneous surfaces?

B.C.1:

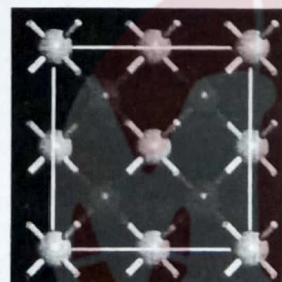
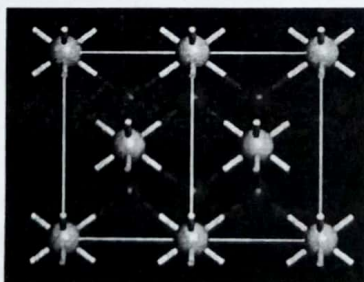
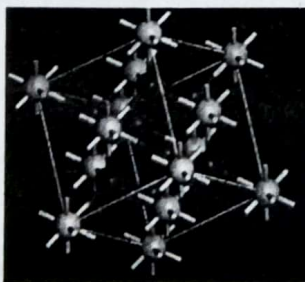
@ $r = 0$



$$\frac{dC_A}{dr} = 0$$



The bellow images illustrate different views of the molecular structure of Zirconia (ZrO_2)



ask :: believe & recieve

To simplify solution of the differential mass balance equation, the dimensionless parameters are employed

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} - \frac{A_i}{D_e} k C_A^n = 0$$

$$\phi = \frac{C_A}{C_{As}}$$

$$\lambda = \frac{r}{R}$$



$$\frac{dC_A}{dr} = C_{As} \frac{d\phi}{dr}$$

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} = C_{As} \frac{d^2 \phi}{dr^2}$$

The above equation becomes

$$C_{As} \frac{d^2 \phi}{dr^2} + \frac{2 C_{As}}{r} \frac{d\phi}{dr} - \frac{k A_i}{D_e} C_{As}^n \phi^n = 0$$

However, we need to have the boundary conditions varies from 0 to 1 rather than from 0 to C_{As} in order to facilitate the solution.

As C_A varies with r then the dimensionless parameter ϕ will be varied with λ , i.e.

$$C_{As} \frac{d^2 \phi}{dr^2} + \frac{2 C_{As}}{r} \frac{d\phi}{dr} - \frac{k A_i}{D_e} C_{As}^n \phi^n = 0$$

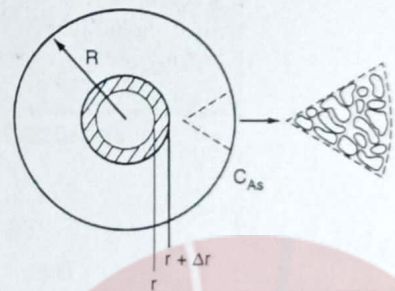
$$C_A = C_A(r) \quad \phi = \frac{C_A}{C_{As}}$$

$$\lambda = \frac{r}{R}$$



$$\phi = \phi(\lambda)$$

$$\lambda = \lambda(r)$$



chain rule

$$\textcircled{1} \frac{d\phi}{dr} = \left(\frac{d\phi}{d\lambda} \right) \left(\frac{d\lambda}{dr} \right) = \left(\frac{d\phi}{d\lambda} \right) \frac{1}{R}$$

$$\textcircled{2} \frac{d^2 \phi}{dr^2} = \frac{d}{dr} \left(\frac{d\phi}{dr} \right) = \frac{d}{dr} \left(\frac{d\phi}{d\lambda} \frac{d\lambda}{dr} \right) = \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{d\phi}{d\lambda} \right) \right] \left(\frac{d\lambda}{dr} \right) + \left(\frac{d\phi}{d\lambda} \right) \frac{d^2 \lambda}{dr^2}$$

المشتقة الثانية

$$= \left[\frac{d}{d\lambda} \frac{d\lambda}{dr} \left(\frac{d\phi}{d\lambda} \right) \right] \left(\frac{d\lambda}{dr} \right) + \left(\frac{d\phi}{d\lambda} \right) \frac{d^2 \lambda}{dr^2} = \left[\frac{d}{d\lambda} \left(\frac{d\phi}{d\lambda} \right) \right] \left(\frac{d\lambda}{dr} \right)^2 + \left(\frac{d\phi}{d\lambda} \right) \frac{d^2 \lambda}{dr^2}$$

$$= \frac{d^2 \phi}{d\lambda^2} \left(\frac{d\lambda}{dr} \right)^2 + \left(\frac{d\phi}{d\lambda} \right) \frac{d^2 \lambda}{dr^2}$$

$$\phi = \frac{C_A}{C_{As}}$$

$$\lambda = \frac{r}{R}$$



$$\phi = \phi(\lambda)$$

$$\lambda = \lambda(r)$$

$$C_{As} \frac{d^2 \phi}{dr^2} + \frac{2 C_{As}}{r} \frac{d\phi}{dr} - \frac{k A_i}{D_e} C_{As}^n \phi^n = 0$$

$$\frac{d\phi}{dr} = \left(\frac{d\phi}{d\lambda} \right) \left(\frac{d\lambda}{dr} \right) \Rightarrow \frac{d\lambda}{dr} = \frac{1}{R} \quad \& \quad \frac{d^2 \lambda}{dr^2} = 0$$

$$\frac{d^2 \phi}{dr^2} = \frac{d^2 \phi}{d\lambda^2} \left(\frac{d\lambda}{dr} \right)^2 + \left(\frac{d\phi}{d\lambda} \right) \frac{d^2 \lambda}{dr^2} = \frac{1}{R^2} \frac{d^2 \phi}{d\lambda^2}$$

Substitute in the above equation

$$\frac{1}{R^2} \frac{d^2 \phi}{d\lambda^2} + \frac{2}{\lambda R} \frac{d\phi}{d\lambda} - \frac{k A_i}{D_e} C_{As}^{n-1} \phi^n = 0$$

$$\begin{cases} \text{B.C.1 @ } \lambda = 0 \Rightarrow \frac{d\phi}{d\lambda} = 0 \\ \text{B.C.2 @ } \lambda = 1 \Rightarrow \phi = 1 \end{cases}$$

Flux ↓ , diff ↓ , surface rxn ↑ , ϕ ↑ *
 له معناها ان Particle عبارة عن solid (rigid)

* ϕ ↓ يكون totally open بس ان surface resis مش ملحق على اد بهاي اكارية السط
 Flux بي يجي لاهي ولا في كويسة معناها بي انا بسم .
 surface rxn اصل ان pole مفتوحة
 100% diff react. بس مش ملارة
 rxn لتق ملاد Product

The pore surface area per unit volume of catalyst, A_i can be expressed in term of pore surface area per unit mass of catalyst, S_A and particle density, ρ_p according

$$A_i = S_A \rho_p$$

The dimensionless differential mass balance equation above becomes

$$\frac{1}{R^2} \frac{d^2 \phi}{d\lambda^2} + \frac{2}{\lambda R} \frac{d\phi}{d\lambda} - \frac{k S_A \rho_p R^2 C_{As}^{n-1}}{D_e} \phi^n = 0$$

$$\frac{d^2 \phi}{d\lambda^2} + \frac{2}{\lambda} \frac{d\phi}{d\lambda} - \frac{k S_A \rho_p R^2 C_{As}^{n-1}}{D_e} \phi^n = 0$$

← إعادة ترتيب

← ترتيب أسهل لكل

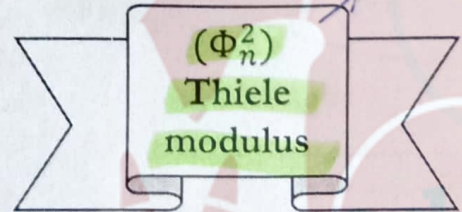
Let $\Phi_n^2 = \frac{k S_A \rho_p R^2 C_{As}^{n-1}}{D_e}$

← order of rxn

rate of surface rxn with respect to rate of diff within the particle

$$= \frac{\text{rate of surface reaction}}{\text{rate of surface diffusion}}$$

surface rxn



لتقدر تحسبه حسب اد order rxn

ask : believe & recieve

The Thiele Modulus, Φ_1^2 , for different geometries (1st order reaction)

Sphere

$$\Phi_1 = (R/3) \sqrt{k_1'' S_a \rho_c / D_e} = \frac{R}{3} \sqrt{k_1 / D_e}$$

Cylinder

$$\Phi_1 = (R/2) \sqrt{k_1'' S_a \rho_c / D_e} = \frac{R}{2} \sqrt{k_1 / D_e}$$

Slab

$$\Phi_1 = L \sqrt{k_1'' S_a \rho_c / D_e} = L \sqrt{k_1 / D_e}$$

* Case 2 :-

$$\Phi_n^2 = k S_A \rho R^2 C_A^{n-1}$$

$D_e \uparrow \rightarrow$

مفتوحة

Particle پس از

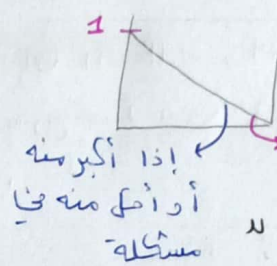
surface مثل مآدر بهر طرف از

react. A لغوه د B

ideal case

$$C_A = C_{A_s}$$

→ optimum case in design



در conc چلی
بزرگ و پس در چلی
center اُختن
چون کلی از A حول

The dimensionless differential mass balance equation

$$\frac{d^2\phi}{d\lambda^2} + \frac{2}{\lambda} \frac{d\phi}{d\lambda} - \Phi_n^2 \phi^n = 0 \quad \begin{cases} \text{B.C.1 @ } \lambda = 0 \rightarrow \frac{d\phi}{d\lambda} = 0 \\ \text{B.C.2 @ } \lambda = 1 \rightarrow \phi = 1 \end{cases}$$

Thiele modulus

$$\Phi_n^2 = \frac{k S_A \rho_p R^2 C_{A_s}^{n-1}}{D_e}$$

To solve the above equation, consider the following cases:

ما استفاده می‌کنیم از volume الزامه آنست که ما در diffusion
ابتدای از diff که کان بقیه و عمل پس از Particle تم از rxn به چلی

■ Case 1: Φ_n^2 is large $\gg 30$ → ما یک عمل بیعی سرعتی را کنترل

→ Fast surface reaction (Diffusion is controlling)

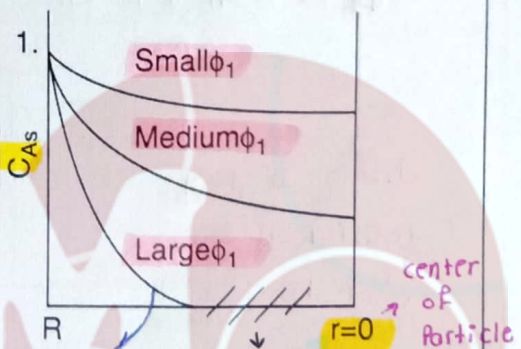
■ Case 2: Φ_n^2 is small $\ll 5$

سرعتی از rxn
to consumed

→ (Surface reaction is controlling)

■ Case 3: $5 < \Phi_n^2 < 30$

→ (Both diffusion and surface reaction is controlling)



در rxn تم
بسی چون چلی ما یو عمل د
volume ما استفاده
rxn مانه ما عیدی

کلیا اخترب هاد از
curve د r=0 کلیا کان
ایموب د ideal case

ads / ads ما عدي surf rxn عدي ببي KCA

Special case 1: The reaction is irreversible first order

Thiele modulus

$$\Phi_n^2 = \frac{k s_A \rho_p R^2 C_{As}^{n-1}}{D_e}$$

$$\frac{d^2\phi}{d\lambda^2} + \frac{2}{\lambda} \frac{d\phi}{d\lambda} - \Phi_n^2 \phi^n = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{B.C.1 @ } \lambda = 0 \Rightarrow \frac{d\phi}{d\lambda} = 0 \\ \text{B.C.2 @ } \lambda = 1 \Rightarrow \phi = 1 \end{array} \right.$$

The solution

$$\phi = \frac{A}{\lambda} \cosh \Phi \lambda + \frac{B}{\lambda} \sinh \Phi \lambda$$

$$\phi = \frac{B}{\lambda} \sinh \Phi \lambda$$

$$\phi = \frac{\sinh(\Phi \lambda)}{\lambda \sinh \Phi}$$

$$\frac{d\phi}{d\lambda} = \frac{A}{\lambda \Phi} \sinh \Phi \lambda + \frac{B}{\lambda \Phi} \cosh \Phi \lambda$$

$$\text{B.C.1 @ } \lambda = 0 \Rightarrow \frac{d\phi}{d\lambda} = 0$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sinh x}{x} = 1 \Rightarrow A = 0$$

$$\text{B.C.2 @ } \lambda = 1 \Rightarrow \phi = 1$$

$$1 = \frac{B}{1} \sinh \Phi \Rightarrow B = \frac{1}{\sinh \Phi}$$

مطلبت هاي
كمادته بنا
B.C
حتم A و B

B.C.s

Diffusion effect with different rates of reactions

Thiele module

$$\Phi_n^2 = \frac{k s_A \rho_p R^2 C_{As}^{n-1}}{D_e}$$

First order reaction $A \rightarrow B$

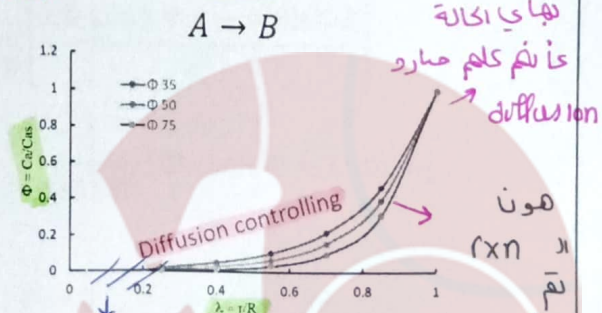
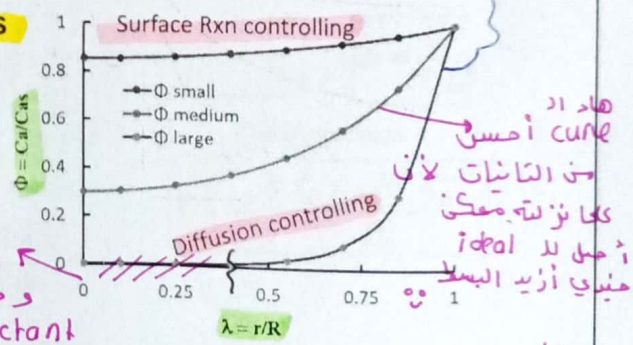
$$\phi = \frac{\sinh(\Phi \lambda)}{\lambda \sinh \Phi} \Rightarrow C_A = \frac{C_{As} R \sinh(\Phi \frac{r}{R})}{r \sinh \Phi}$$

Second order reaction $2A \rightarrow B$

$$\phi = \frac{e^{\sqrt{\Phi}(-1+\lambda)}(-1+\sqrt{\Phi}\lambda)}{(-1+\sqrt{\Phi})\lambda^2}$$

Being the reaction is 2nd order (fast enough)
diffusion is the only controlling resistance

$\lambda = 0$ $r = 0$ 55% تقريباً
Particle rxn active و effectiveness



2A → B
reactant
مقياس التفاعل

بدا نشوف شو
order
Para. على ا
د cata.

effectiveness
Part. لا نه
و مقلها
reactant

نهاي الحالة
عاشم كلم صارو
diffusion

هون
rxn
تق

مقياس
100%

* 2nd order rxn →

* ملاحظه کنید که در order عالی در rxn بدون هیچ مانعی مسئله تبعیه و در yield سریع بالاتر می آید در molar flow حتی بخاری در surface rxn ، در Particle بستوب 1000 mole در 2nd و در 1st بستوب 50 mol ، در 100 mole منظم 60 پس منتهی و نفاذ و فیلتر پس مسئله عبارت از diffusion بالاتر از order of magnitude < order of magnitude of diff of surface rxn

* کلاً در order بهتر comparable بین در diff و در surface rxn بهیچ تفاوتی معنایی ندارد order سریع جداً در diffusion بالاتر لازم آید در Porosity و cata

← در cat. در Porosity بین در (2-50) nm أقل من هیک micro رخنه macro ، در cat بهاد در range کلاً اختراست در 2 کلاً کات در Particle

dense و در (Porosity ↓) نکل در (surface Area ↑) ، مثلاً انصاف در Porosity به اکثر من انصاف می آید که در عین مسئله در diffusion معنای بی استعلا و حتی در surface rxn بهیچ تفاوتی معنایی ندارد در Particle بهیچ مانعاً مسئله در surface rxn لیس در surface rxn کان بجایی ، احیاناً بنسب در cat من الاطه عشان شروع التفاعل ، اذ التفاعل کان سریع است و مخیر استعلا cata عادی بسعلا ای نوع بقل در surface area و بزی در Porosity اما اذ در surface rxn کان Factor بی أقل در Pore و ازی در surface area in order to have more exposed reactant

بی ازی البسط

surface rxn

control

∞

$$\Phi_n^2 = \frac{k_s A_p R^2 C_{As}^{n-1}}{De}$$

① بی ازی k بالاتر لازم آید در T

② در (SA) ↑ بکن عی حساب در Porosity

③ ص ماها تاثیر ما بغيرها

④ (R) ↑ در radius به در major effect

معنای حقیقت particle بهای در material

to flux بوا در Particle معنای حقیقت

در within period of time diff و در R کلاً

حقیقت کلاً کان در diff حقیقت

⑤ در CAS بی حال 1st ص ماها تاثیر 1st = 1

اما بی در 2nd بؤثر

* لو در diff

هو در control

عکی هاد اکی

The Internal Effectiveness Factor

The relation between the actual overall rate of reaction and the ideal rate when the whole surface is opened is the Internal Effectiveness Factor

ratio بين الـ actual rate with respect to ideal rate of rxn

$$\eta = \frac{\text{Actual overall rate of reaction}}{\text{Rate of reaction that would result if entire interior surface were exposed to the external pellet surface conditions } C_{As}, T_s} = \frac{-r_A}{-r_{As}}$$

The whole overall rate (ideal) is $r_{As} = r_A'' A_i V_p$ $\left(\frac{\text{Rxn rate}}{\text{pore area}} \right) \left(\frac{\text{pore area}}{\text{particle volume}} \right) (\text{particle volume})$

For 1st order reaction: $r_{As} = (k C_{As})(S_A \rho_p) \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)$

The actual rate (real) is $r_A = \left(D_e \frac{dC_A}{dr} \right) |_{r=R} (4\pi R^2)$

Whole flux that gets reacted

في انتقل من نقطة لنقطة في بقول هاد
 Flux based على الـ diff حديش حار
 وهاد Function لـ diff بخاية $r=R$ على الـ
 Particle و external surface مجرد ما يوصله بقول هاد الـ rate

هو rate of rxn في وحل بقول عشان هيك بار Real الـ rate

rate of rxn هو نفسه الـ rate by diffusion

Writing the flux in dimensionless form

ع بي اقولها

كلها بـ λ

$$\left(\frac{dC_A}{dr} \right) |_{r=R} = \frac{C_{As}}{R} \left(\frac{d\phi}{d\lambda} \right) |_{\lambda=1}$$

For 1st order reaction:

$$\phi = \frac{C_A}{C_{As}} = \frac{\sinh \Phi \lambda}{\lambda \sinh \Phi}$$

The derivative of ϕ with respect to λ is:

$$\frac{d\phi}{d\lambda} = \frac{1}{\sinh \Phi} \left[\frac{\lambda \Phi \cosh \Phi \lambda - \sinh \Phi \lambda}{\lambda^2} \right]$$

The flux at $r = R$:

$$\left(\frac{dC_A}{dr} \right) |_{r=R} = \frac{C_{As}}{R} \left(\frac{d\phi}{d\lambda} \right) |_{\lambda=1} = \frac{C_{As}}{R} \frac{1}{\sinh \Phi} [\Phi \cosh \Phi - \sinh \Phi]$$

$$\left(\frac{dC_A}{dr} \right) |_{r=R} = \frac{C_{As}}{R} [\Phi \coth \Phi - 1]$$

$$\lambda = \frac{r}{R}$$

$$\phi = \frac{C_A}{C_{As}}$$

Thiele modulus

$$\Phi_n^2 = \frac{k S_A \rho_p R^2 C_{As}^{n-1}}{D_e}$$

The actual rate (real) is

$$r_A = \left(D_e \frac{dC_A}{dr} \right) \Big|_{r=R} (4\pi R^2)$$

$$r_A = (4\pi R^2) D_e \frac{C_{As}}{R} [\Phi \coth \Phi - 1]$$

$$r_A = (4\pi R) D_e C_{As} [\Phi \coth \Phi - 1]$$

$$\left(\frac{dC_A}{dr} \right) \Big|_{r=R} = \frac{C_{As}}{R} [\Phi \coth \Phi - 1]$$

The ideal rate (1st order Rxn):

$$r_{As} = (k C_{As})(s_A \rho_p) \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)$$

$$\eta = \frac{\text{Actual overall rate of reaction}}{\text{Rate of reaction that would result if entire interior surface were exposed to the external pellet surface conditions } C_{As}, T_s} = \frac{-r_A}{-r_{As}}$$

$$\eta = \frac{(4\pi R) C_{As} [\Phi \coth \Phi - 1]}{(k C_{As})(s_A \rho_p) \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right)} = \frac{3 [\Phi \coth \Phi - 1]}{\frac{k s_A \rho_p R^2}{D_e}}$$

Thiele modulus for 1st order Rxn

$$\Phi_1^2 = \frac{k s_A \rho_p R^2 C_{As}^{n-1}}{D_e} \rightarrow 1$$



$$\eta = \frac{3 [\Phi \coth \Phi - 1]}{\Phi_1^2} \neq$$

مثلاً > 100 > فلو وعتا طبيعة التفاعل ideal حول 20
و دخل هنا 20 (in reality) معناها Real = ideal & كلما زاد

driving Force كلما conc زاد لما يزيد ال react يتروح ال product حسب Le-Chatelier
هنا لو بيس لوجود 20 و دخلو دمعور من ideal حول 20 معور من حول 15 لأن
ما فيه driving force شغلا ما كان 100 ال driving F بينها مابين ال 20 كبيرة يعني
شغلا عالي على ال surface جبرها قوتل لدرجة ال 100% diff ال

Case 1: Surface reaction controlling (Φ_n^2 is small)

البسط أمل
من اكمام

$$\eta = \frac{r_A}{r_{As}} \rightarrow 1$$

(D_e is large,
 $k, R, s_A \rho_p$ are small)

$$\eta = \frac{3 [\Phi \coth \Phi - 1]}{\Phi_1^2}$$

$$\Phi_1^2 = \frac{k s_A \rho_p R^2 C_{As}^{n-1}}{D_e}$$

Case 2: Diffusion controlling (Φ_n^2 is Large)

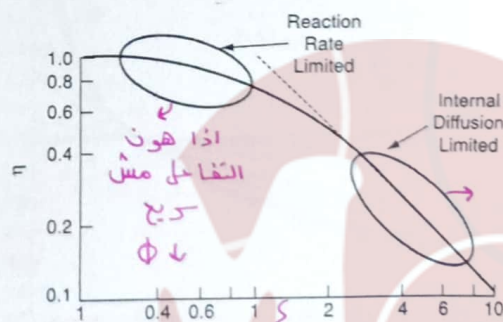
surface
مفتوحة
totally

$$\eta = \frac{r_A}{r_{As}} \rightarrow 0$$

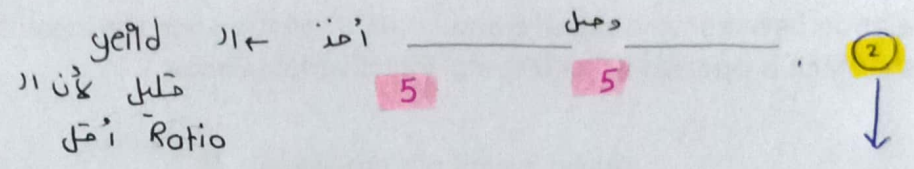
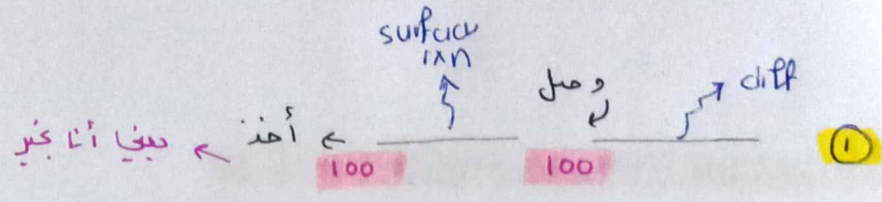
(D_e is small,
 $k, R, s_A \rho_p$ are large)

Increasing η is attained by:

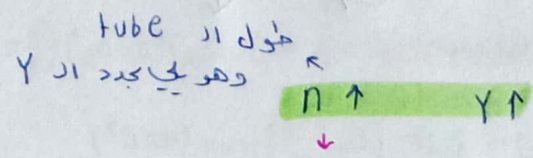
- Increasing D_e
- Decreasing k, s_A, ρ_p , and R



عشان أصل المسئلة بأخذ ال
بيتم و يكون أجب ال
rxn rate limited



هون ڪٿان اُچي ۾ ۲ ٻڙيد
 بچل ۾ Parallel بقل ۾ length
 ۾ reactor بدل مائڪرون واحد جو ٻيل ڪندي
 اڪثر ۾ واحد مٽار



اڌا زادت اڪثر ۾ ٻڙيد ۾ جڳا جه
 راج پوٽر ۾ ۲ x ۾ ۾ ۾ Flow
 توزع ۾ اڪثر ۾ tube ۾ ۵۰



The Internal Effectiveness Factor, η , for different rates of reactions

Thiele modulus, ϕ_s

Zero order

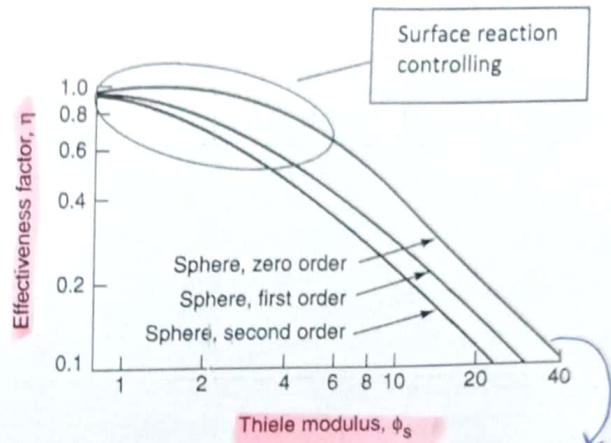
$$\phi_{s0} = R \sqrt{k_0'' S_a \rho_c / D_e C_{A0}} = R \sqrt{k_0 / D_e C_{A0}}$$

First order

$$\phi_{s1} = R \sqrt{k_1'' S_a \rho_c / D_e} = R \sqrt{k_1 / D_e}$$

Second order

$$\phi_{s2} = R \sqrt{k_2'' S_a \rho_c C_{A0} / D_e} = R \sqrt{k_2 C_{A0} / D_e}$$



Increasing the order of reaction will decrease the region where surface reaction is controlling

* كلما زاد order كلما قل effect
في surface rxn

كلما كان order زي صفت
أو أكثر هيا يتكون أسود
لأنه يوفّر مساحة مؤثرة
بسرعة عالية diff.

لو كان gas و cat مع الزمن الـ Particle بغير الـ wear out يعني بيلشت بـ cat الـ Particle تبعه كبيرة Fresh يعني بيلشت بغير اكبة، بس أنا كنت معهم الـ cat على الـ r الأولى لما كان Fresh هسا قلت معناها على الـ Para. يعني اشتعلت عليها في البداية ثم بيلت بابتاي يعني new η مسبب الـ volume الجديد

The Internal Effectiveness Factor, η , for variation of volume during reaction

إذا كانت 0 معناها liq

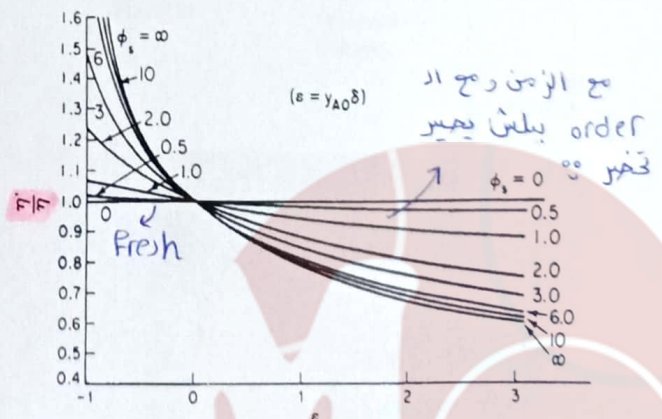
When there is volume change, $\varepsilon: (y_{A0} \delta) \neq 0$, we use a correction factor to account for this change. The correction is obtained from a plot of the ratio of effective factors

Function of time
of time
volume function
of time
لأن الـ
Function of time
of time

$\eta' = \frac{\text{Factor in the presence of volume change}}{\text{Factor in the absence of volume change}}$

For large values of the Thiele modulus, the effectiveness factor as a function of reaction order and its corresponding Thiele Modulus is

$$\eta = \left(\frac{2}{n+1} \right)^{1/2} \frac{3}{\phi_n} = \left(\frac{2}{n+1} \right)^{1/2} \frac{3}{R} \sqrt{\frac{D_e}{k_n}} C_{As}^{(1-n)/2}$$



Effectiveness factor ratios for first-order kinetics on spherical catalyst pellets for various values of the Thiele modulus of a sphere

ask :: believe & recieve

Catalysis

Freis
effect
دنا كجفلم بع بعين و فندرس ا
external
→

Overall effectiveness factor

← ما كنا نحكي عن ا internal eff
نسبة لا ideal في حال كذا
actual في مسنة
react في كانت في ا bulk وحملت لا surface
وأحييت C_{As}

This lecture presents the effect of external mass transfer resistant, internal mass transfer resistant and surface reaction resistant. The overall effectiveness factor combines these resistances and provides insight of their effects on the catalyst activity.

Overall effectiveness factor, Ω , represents the ratio of actual overall rate of reaction to the rate of reaction if the entire surface is exposed to the bulk concentration of the reactant. It is different from the internal effectiveness factor, η as this relates the actual rate to the rate if the surface is exposed to surface concentration, C_{As} but not C_{Ab}

Resistances affecting catalytic reaction

1. Mass transfer (diffusion) of the reactant(s) (e.g., species A) from the bulk fluid to the external surface of the catalyst pellet
2. Diffusion of the reactant from the pore mouth through the catalyst pores to the immediate vicinity of the internal catalytic surface
3. Adsorption of reactant A onto the catalyst surface
4. Reaction on the surface of the catalyst (e.g., A B)
5. Desorption of the products (e.g., B) from the surface
6. Diffusion of the products from the interior of the pellet to the pore mouth at the external surface
7. Mass transfer of the products from the external pellet surface to the bulk fluid



external effect rate
شؤ تأثره على rate

ideal یعنی در bulk
و مثل در surface و تفاعل

in reality ← من 100 عشی 70 بوصولو

مشکل در bulk con و 30 قبل نتیجه الا سوال در

surface surface اما در internal 100

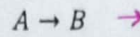
کا نو بقدره قادر نیطو کلمه على در surface

The overall effectiveness factor Ω is written as:

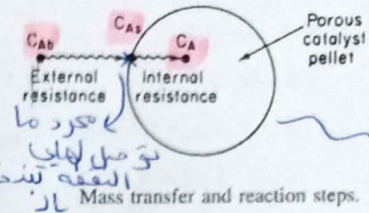
← قد بین مقایسه
actual rate
مقایسه
ideal مع

$$\Omega = \frac{\text{Actual rate of reaction}}{\text{Ideal rate if surface concentration is equal to the bulk concentration}}$$

Consider the reaction takes place according to the reaction



للبيسيف بدنا نجتر ال
ads, des
مشاكل واد
rate
surface related
rxn
1st order



The external flux of A to the surface is

Particle size
Flux
بدا نجتر عنها واد

$$N_A = k_c(C_{Ab} - C_{As})$$

Where k_c is the mass transfer coefficient, C_{Ab} is the bulk concentration of A and C_{As} is the surface concentration of A. The molar rate of external transport, W_A is

$$W_A = N_A a_c \Delta V$$

← total area

Where ΔV is the differential volume and a_c is the external surface area per volume

Flux من A
max trans flux
conver و diff بين واد
Flow لأن عشي

Particle
من CAb تنقل در
وادر CAs بقول واد CA حسب
diff واد CA بقول
Product حسب واد rxn surface
وادر CA بحسب إليها ads, rxn sur
بعدین بحسب إليها des و ترجع back

external surface

نقر عليها واد rxn

surface نفسه

Part من الرخام القطر لها 2cm

$$A_{\text{external}} = 4\pi r^2$$

$$= 4 \times 3.14 \times 1 = 12 \text{ cm}^2$$

حاصل جمع
int واد int بين واد
ext بقول واد

The net total reaction rate on and within the catalyst particle is

dominant

$$W_A = -r_A'' \times (\text{external area} + \text{internal area}) \text{ of the particle}$$

← يلي بيحي من برة هو واد

molar flow rate

$$W_A = -r_A''(a_c \Delta V + S_a \rho_b \Delta V)$$

Where S_a is the pore surface area per unit mass, ρ_b is the bulk density.

But internal surface area of the catalyst particle is much greater than its external surface area. Therefore,

$$S_a \rho_b \gg a_c$$

Then,

من واد bulk
surface الداخلية

$$W_A = -r_A''(S_a \rho_b \Delta V)$$

real rate of rxn

But

$$-r_A'' = \eta k_s C_{As}$$

Where from internal effectiveness factor class we had

$$\eta = \frac{r_A'' - \text{actual}}{k_s C_{As}} \rightarrow \text{ideal } C_{Ab} = C_{As}$$

1st order

ask : believe & recieve

Combine the rate of external molar rate with that of reaction rate as

(All bulk external transport rate) = $\eta \times$ (That gets reacted ideally)

$$[k_c a_c \Delta V (C_{Ab} - C_{As}) = \eta S_a \rho_b \Delta V k_1 C_{As}] \rightarrow \text{هائي اكماد نه بجمع}$$

Where k_1 is the actual rate constant. Rearranging the above relation to get

اذا $C_{As} = C_{Ab}$ او k_c كات $\uparrow$ يعني

سرعة الانتفال لا react. من او bulk
و surface عالية جدا

The actual rate of reaction

$$-r_A'' = \eta k_1 C_{As} = \frac{\eta k_1 k_c a_c C_{Ab}}{k_c a_c + k_1 \eta S_a \rho_b}$$

بلعني من هائي اكماد نه اعرف
تركيز او Real C_{As}
لي يغير على او k_c ولا نها
ماتغير او احيثها راج اعير عليها
او C_{Ab}

However, the diffusion effect appears in the internal diffusion factor (internal effectiveness factor η) as

$$\eta = \frac{3 [\phi \coth \phi - 1]}{\phi^2}$$

$\eta = 1 \rightarrow$ صا حيه diff
resis بس لي يوتر هو او
surface rxn وهي و هميتها $\rightarrow$ لي يتول
لي لي بجي عليها لي ماتقول $\rightarrow$

Where the Thiele Module was

$$\phi^2 = \frac{k_1 S_a \rho_b R C_{As}}{D_e (C_{As} - 0)/R}$$

rate of rxn
based on
But bulk $-r_{Ab}'' = k_1 C_{Ab}$

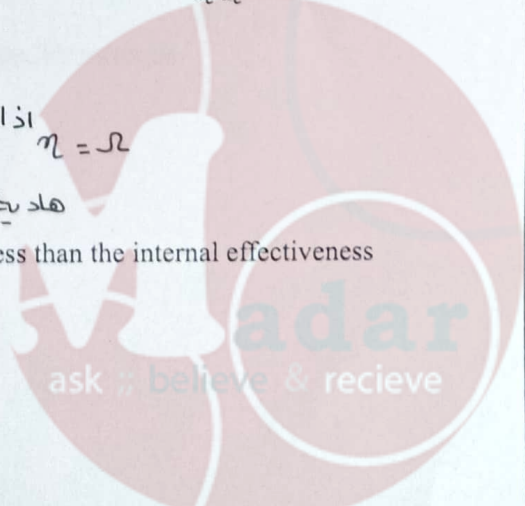
if the whole conc on surface is C_{Ab}
او internal كان C_{As}

Therefore, $-r_{A-actual}'' = \frac{\eta k_c a_c}{k_c a_c + \eta k_1 S_a \rho_b} (-r_{Ab}'')$ or $-r_{A-actual}'' = \frac{\eta}{1 + \frac{\eta k_1 S_a \rho_b}{k_c a_c}} (-r_{Ab}'')$

Then, the overall effectiveness factor Ω is:

$$\Omega = \frac{-r_{A-actual}''}{-r_{Ab}''} = \frac{\eta}{1 + \left(\frac{\eta k_1 S_a \rho_b}{k_c a_c} \right)} \rightarrow \text{اذا بي}$$

This equation indicates that the overall effectiveness factor Ω is always less than the internal effectiveness factor η due to the effect of external mass transport resistance.



$\eta = 1$ $\Omega = 1$ *
 external overall η Ω η Ω
 internal internal η Ω η Ω
 overall η Ω η Ω

Relation between Ω and η

ext $\eta = 100\%$ $\Omega = 80\%$ $\eta \leq \Omega$
 internal η Ω η Ω
 80 η Ω η Ω

Special cases

- If $\Omega = \eta$ this indicates there is no resistance to external mass transport
- The internal effectiveness factor is $\eta \leq 1$ therefore, $\Omega \leq 1$

* η Ω η Ω
 η Ω η Ω
 η Ω η Ω

* η Ω η Ω
 η Ω η Ω
 η Ω η Ω

* η Ω η Ω

* η Ω η Ω
 η Ω η Ω
 η Ω η Ω

① η Ω η Ω

Poras η Ω η Ω

② η Ω η Ω
 nano η Ω η Ω
 I have to optimize η Ω η Ω

Estimation of Diffusion- and Reaction-Limited Regimes

The following criteria are used to determine the rate limited step(s) for the catalytic reactions

1. Weisz-Prater Criterion for Internal Diffusion

Internal
diff
resis
لا

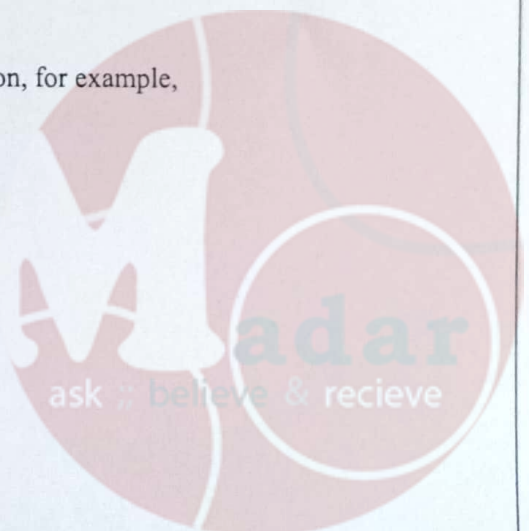
This Weisz-Prater Criterion is used to measure the observed rate of reaction to determine if the internal diffusion is the limiting step.

Recall the equation of internal effectiveness factor for first order reaction, for example,

$$\eta = \frac{3}{\phi_1^2} (\phi_1 \coth \phi_1 - 1)$$

Rearrange this equation

$$\eta \phi_1^2 = 3(\phi_1 \coth \phi_1 - 1)$$



The left-hand side of the above equation is the Weisz-Prater parameter:

$$\eta\phi_1^2 = 3(\phi_1 \coth\phi_1 - 1)$$

$$C_{WP} = \eta \times \phi_1^2 = \frac{\text{Observed (actual) reaction rate}}{\text{Reaction rate evaluated at } C_{As}} \times \frac{\text{Reaction rate evaluated at } C_{As}}{\text{A diffusion rate}} = \frac{\text{Actual reaction rate}}{\text{A diffusion rate}}$$

نعتبر أحدها $\eta = \frac{-r'_A(\text{obs})}{-r'_{As}}$ and $\phi_1^2 = \frac{-r'_{As} S_a \rho_c R^2}{D_e C_{As}} = \frac{-r'_{As} \rho_c R^2}{D_e C_{As}}$

Recall that $\eta = \frac{-r'_A(\text{obs})}{-r'_{As}}$ and $\phi_1^2 = \frac{-r'_{As} S_a \rho_c R^2}{D_e C_{As}} = \frac{-r'_{As} \rho_c R^2}{D_e C_{As}}$

إذا هاد ϕ_1^2 حليل or diff حليل

$$C_{WP} = \eta\phi_1^2 = \frac{-r'_A(\text{obs}) \rho_c R^2}{D_e C_{As}}$$

Case (1): if $C_{WP} \ll 1$



there are no diffusion limitations and consequently no concentration gradient exists within the pellet

اكتاف كبير
التي ما عني
مشكلة بادر diff

Case (2): if $C_{WP} \gg 1$



there is internal diffusion that limits the reaction severely

والمشكلة بتكون بار
surface an
رأي في
طانية

2. Mears' Criterion for External Diffusion

The Mears criterion uses the measured rate of reaction to learn if mass transfer from the bulk gas phase to the catalyst surface can be neglected. Mears proposed that when

$$\frac{-r'_A \rho_b R n}{k_c C_{Ab}} < 0.15$$

ما عني

external issue

Then external mass transfer effects can be neglected

where n = reaction order

R = catalyst particle radius, m

ρ_b = bulk density of catalyst bed, kg/m³
= $(1 - \phi)\rho_c$ (ϕ = porosity)

ρ_c = solid density of catalyst, kg/m³

C_{Ab} = bulk reactant concentration, mol/dm³

k_c = mass transfer coefficient, m/s



For non-isothermal system Mears also proposed that the bulk fluid temperature, T , will be virtually the same as the temperature at the external surface of the pellet when

$$\left| \frac{-\Delta H_{Rx} (-r'_A) \rho_b R E}{h T^2 R_g} \right| < 0.15$$

where h = heat transfer coefficient between gas and pellet, $\text{kJ/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K}$
 R_g = gas constant, $8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$
 ΔH_{Rx} = heat of reaction, kJ/mol
 E = activation energy, kJ/kmol

بہی اختیار cat اسی طرح size معین
 جیٹ ۱۰ internal resi ٹکون معلوم
 ↗

Example: Estimating Thiele Modulus and Effectiveness Factor

The first-order reaction $A \longrightarrow B$ was carried out over two different-sized pellets. The results of two experimental runs made under identical conditions are as given in Table below.

1. Estimate the Thiele modulus and effectiveness factor for each pellet.
2. How small should the pellets be made to virtually eliminate all internal diffusion resistance?

TABLE E12-3.1 DATA FROM A SPINNING BASKET REACTOR†

	Measured Rate (obs) (mol/g cat · s) × 10 ⁵	Pellet Radius (m)
Run 1	3.0	0.01
Run 2	15.0	0.001

Solution

$$\frac{-r'_A (\text{obs}) R^2 \rho_c}{D_e C_{As}} = \eta \phi_1^2 = 3(\phi_1 \coth \phi_1 - 1)$$

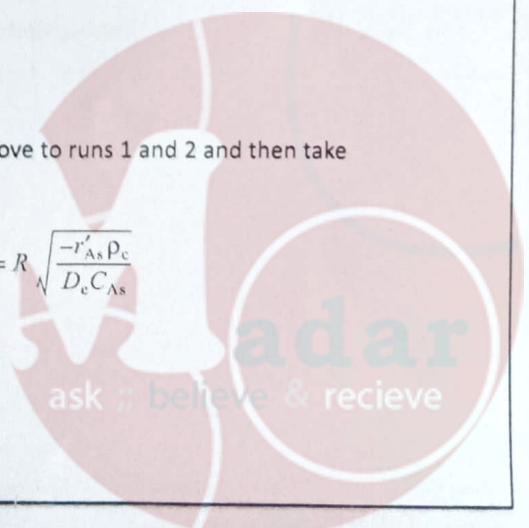
Letting the subscripts 1 and 2 refer to runs 1 and 2, we apply the equation above to runs 1 and 2 and then take the ratio to obtain

$$\frac{-r'_{A2} R_2^2}{-r'_{A1} R_1^2} = \frac{\phi_{12} \coth \phi_{12} - 1}{\phi_{11} \coth \phi_{11} - 1}$$

The Thiele modulus is

$$\phi_1 = R \sqrt{\frac{-r'_{As} \rho_c}{D_e C_{As}}}$$

نسبت
 rate ۱
 الی و الی



Taking the ratio of the Thiele moduli for runs 1 and 2, we obtain

$$\frac{\phi_{11}}{\phi_{12}} = \frac{R_1}{R_2} \quad \Rightarrow \quad \phi_{11} = \frac{R_1}{R_2} \phi_{12} = \frac{0.01 \text{ m}}{0.001 \text{ m}} \phi_{12} = 10\phi_{12}$$

Substituting for ϕ_{11} and evaluating $-r'_A$ and R for runs 1 and 2 gives us

حللنا المعادلة
معادلة ϕ_{12}

$$\left(\frac{15 \times 10^{-5}}{3 \times 10^{-5}} \right) \frac{(0.001)^2}{(0.01)^2} = \frac{\phi_{12} \coth \phi_{12} - 1}{10\phi_{12} \coth (10\phi_{12}) - 1} \quad \Rightarrow \quad 0.05 = \frac{\phi_{12} \coth \phi_{12} - 1}{10\phi_{12} \coth (10\phi_{12}) - 1}$$

Solving the obtained Equation yields $\phi_{12} = 1.65$ for $R_2 = 0.001 \text{ m}$

Then $\phi_{11} = 10\phi_{12} = 16.5$ for $R_1 = 0.01 \text{ m}$

The corresponding effectiveness factors are

For R_2 : $\eta_2 = \frac{3(\phi_{12} \coth \phi_{12} - 1)}{\phi_{12}^2} = \frac{3(1.65 \coth 1.65 - 1)}{(1.65)^2} = 0.856$

For R_1 : $\eta_1 = \frac{3(16.5 \coth 16.5 - 1)}{(16.5)^2} = \frac{3}{16.5} = 0.182$

diff resis $R \uparrow$ صار عدي

(b) Next we calculate the particle radius needed to virtually eliminate internal diffusion control (say, $\eta = 0.95$):

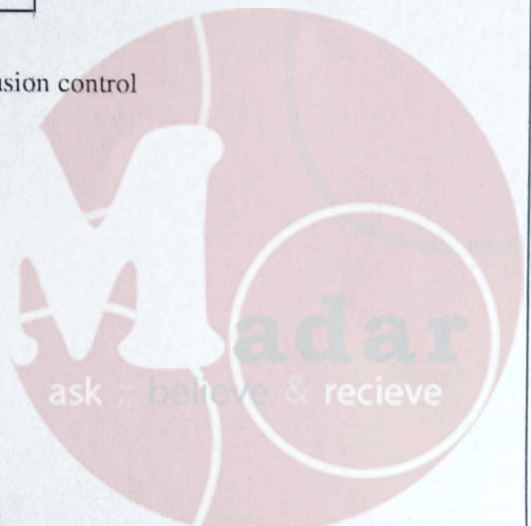
$$0.95 = \frac{3(\phi_{13} \coth \phi_{13} - 1)}{\phi_{13}^2}$$

Solution to the above Equation yields $\phi_{13} = 0.9$:

$$R_3 = R_1 \frac{\phi_{13}}{\phi_{11}} = (0.01) \left(\frac{0.9}{16.5} \right) = 5.5 \times 10^{-4} \text{ m}$$

A particle size of 0.55 mm is necessary to virtually eliminate diffusion control (i.e., $\eta = 0.95$).

على كانت $\eta \geq 0.95$
اد diff resis بطل ايها
تأثير تحت اد 95%
بيلش تأثيرها



* شو لي خليا نسيجي :-

①

← اناهيغ شغال مية اكمية وجامين ار cat ورجاء حبار disturbona على هاد الكمنج ، انقطع
لا Flow على هاد ار cat بعدين رجاء ار Flow مرة ثانية ، لما يتقطع ار cat نفس نقد
لما بعدين رجاء ار Flow يعني منقطع على انكس مرة ثانية لي بعدي ، عليه انكس هاي على
بعض بعين Prexuredrop عالي وقود من ار cat particle بتسكي هاي لما تسكي بتدمل باد Pores
ار cat اذا كانت Fine powder ، اذا دخلت وسكوت العروق منها هاي ما
خلفها ، ار cavity لي كانت active حبارت مش active هاد واحد من ار app

Catalysis

②

← برنجو حبار disturbona على الكمنج ، كان ار cat شغال على حارة 650°C حارة ارفعت اكرارة 900°C
او ترلت 300°C يعني حبار disturbona ند Temp ، لما نخرج ار cata وحدة ار teq اها

Catalyst deactivation

← ار cata بجملة

losses ند activity مع

الزمن ، ار cat في البداية يكون

fresh cat فعالتيه 100% based على ار

surface area العاليية في البداية لكن مع الزمن

هاي ار active surface بتبني ار C_v او C_t لي

ار C_v جزد منها هاي راج صيل تركيزها يعني جزد

من هاي ار surface حبارا لها blockage نو

سكوت ، شو لي خليا نسيجي نو

* برنجو ار pressure بجمل damage لا cat

اذا رجاء رفته ار P ، حسب ار ideal gas

زيادة ار P له علاقة بزيادة ار T صيل زيادة ار

damage بجمل P

concentrations ، اذا دخلت ار reactant على تركيز عالي ، في علاقة طردية بين ار P واد P يعني زيادة ار

concentrations بزياد ار P ، اذا برنجو بجمل damage ، صيل كثير من ار rxn يكون ار feed داخل diluted ، نيش نو

لو كان عيني ار rxn د exo و chahig ودخلت تركيز عالي من ار reactant رجاء وهو exo ماراح نقدر نتحكم

بكرارة راج توفخ مرة وحدة ابالي علنا damage لا cat لهيك بنجل ار reactant على concentrations معين

Deactivation of catalyst is a loss of catalyst activity with time due to three main reasons: sintering, fouling and poisoning.

(1) Sintering

Sintering is closing or narrowing of the catalyst pores due to crystal growth that takes place inside the catalyst particle due to accidental or long period of exposure at high temperature. This will decrease the surface area of the catalyst. Also, the catalyst atoms move across the surface and agglomerate. This leads to permanent damage

crystal structure

بجمها بعين

deformation

with increase

Temp.

lose active surface area

هاي كانت Fresh cat at $t=0$ حارها ذاب جزد منها على بعض

Top view

Side view

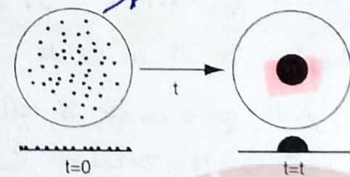
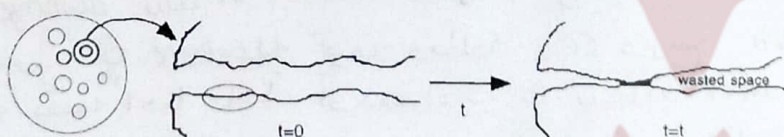


Figure 10-24 Decay by sintering: agglomeration of deposited metal sites; loss of reactive surface area.



Decay by sintering: pore closure; loss of reactive surface area.

برنجو حبارت dead يعني ما بنقدر نستخدم هاي ار surface A اكثر بوصل د spent cata يعني ما بنقدر نستعمله نو ، هل نقدر اعمله نو ؟
يعني ارفع ار activity ، بجملة regeneration
بنقل عليه NaOH بجملة leaching د part
of silica لانه ار silica هي لي بتروب ابالي
نقدر نتروب جزد منها ونفتح ار pore

* لي حسيانهم قبل كانت زيادة α ، T ، P ، conc ، H^+ لو عملنا العكس وقلنا H^+ :-

← عادةً لا تستخدم cat في rxn of org. materials لأنها سريعة جدًا
ما يحتاج cat ← (highly irr. rxn) ، لميك أو سألونا عنها aq sol'n مشو نوعه و cat استخدم
بشكلهم ما يستخدم cat ٥٥ ، قلت الحرارة وعندي org rxn على حرارة معينة و org react. يتفاعل مع بعض بنكر الرابطة بينهم عند هذي الحرارة على و surface لا cat يتكون عندي
product جديدة على حرارة 650°C مثلاً ، لو نزلت الحرارة و 300°C جزء من A تكسرت
و جزء ما تكسر أو جزء من A تحولت بـ B و product ، بينما الباقي ما تحولت ، دعنا نأخذ dec
و conversion يؤثر على activity و cat يعني إذا ما حصلت x=100% جزء من A و unreacted
material راح يعمل damage و cat ، كيف؟ ٥٥! لما A يتكون داخل كاله و ما فيه اشي activate ٥٥
مع هاد A ليحول و C اذا و A بتعقم بالتالي حمار pure carbon هاد و pure carbon يعمل على و
surface يعني (تقليل الحرارة يكون carbon هاد و carbon يعمل damage و لا cat) ، يعني عندي
optimum T لازم أشغل عليها و cat. حتى يكون فعال ١٠٠% .

← أنواع ثمانية من ads و deactivation و non-elem rxn و intermediate كان عندي
ads و des و surface rxn و of react. و product هنو انا des و 3 resis و بتعت انا des
لو كانت انا resis و انا product عالية يعني مشدداً يعني يطلع عايب او يطلع ببطء يعني blockade
لهذا انا surface مع الزمن هاد انا surface راح يكون مسطح و product لهيك (we have to
min. the resis) يعني اذا جود هنا حد ، انا surface كانت مقسمة 100% جزء منها 20%
كان انا مقطعة بفعل 80% لي صلت هاي انا activity و cat .

= **كان نوع** ، لتؤمن هنا reactant تفاعلت مباشرة مع cat زي sulfur containing compound هاي ايها activity عالية على ال surface يعني بحسب ال kemisorp. اذا دخلت مع ال reactant ايها activity عالية تفاعل مع ال surface وتكون من Alumina silica ، ال surface كانت Alumina silica عليها S وهاد ال S ماخذ active site صار damage يعني يتحلل (Poisoning) ، داغاما نضع Poisoning تندي ال sulfur) ، في الجول البري ال sulfur و ال oxygen في المجموعة السادسة يعني الذرة ال O او ال S عليها 8 إلكترونات ال O لما تفاعل مع ال H ليطي بي ال H عنده ذرة وال O عليه 8 مؤهدة مع الإلكترونات ال O تربط مع ال H رعي ذرشي H الثاني جيل من ال O ، الإلكترونات معناته ال O بتدريون active bonds وهاتين electronegativity عالية ال O و ال S تحت بعضاني الجول البري مليا ليس ال O ما يعمل damage بينما ال sulfur يعمل damage ، عادة لما يتون على carbon يتكون ه موال ال cat بغير ال Pure O عليه بحرمة وبطلحه CO₂ ويرجع Fresh مرة ثانية بينما ال S ، طبعة ال support نفسه احنا عايناه أو صغناه ب O بينما ال sulfur بجل على ال O اهلي ال S عليه electron density عالية الثاني يعمل damage لهيك المجموعة الخامسة واسادة اذا كانوا بواكون عالية يعملو damage ال cat .

* عنا كثر أسياء سهل deactivation ، إحنا هون لاندرس
3 أنواع :- وكيف اد activity بتغير From moth P.V
وبس .

* Separating variables and integrating yields

$$\int_0^X \frac{dX_d}{1-X_d} = k \int_0^t \frac{dt}{1+k_d t} \longrightarrow \left[\ln \frac{1}{1-X_d} = \frac{k}{k_d} \ln(1+k_d t) \right] \neq$$

Solving for the conversion X_d at any time t , we find that

$$X_d = 1 - \frac{1}{(1+k_d t)^{k/k_d}}$$

له هاد هواد conversion

لا deactivation جان هيك zero

at $t=0$ $X_d=0$

the analytical solution **without decay**

$$\ln \frac{1}{1-X} = kt$$

له بدون decay هاد ا exp. لي بنغرمه

Pores عبارة عن كربون تقخم داخل ال

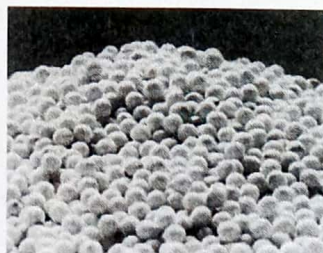
لا cat لو هورت عليه pure O على

2. Fouling

حوارات عالية
برمجه fresh

حوارات عالية بس
مستوى لدرجة تقفل
damage في
limit

Fouling or coking occurs at the surface of the catalyst as a results of long term reaction of the organics on the surface of the catalyst which lead to decomposition of carbon particles inside the catalyst pores. This leads to temporary damage



(a) Fresh catalyst



(b) Spent catalyst

Figure 10-26 Decay by coking. (Photos courtesy of Engelhard catalyst, copyright by Michael Gaffney Photographer, Mendham, NJ.)

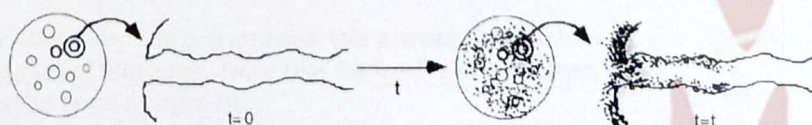


Figure 10-25 Schematic of decay by coking; loss of reactive surface area.

بطل يحسب
ads, ليس!
حينها لندن force
لما تقف كمية من ا
carbon potential
لا attraction بطل بالكي
ما يجي عليه & ads ask

The amount of coke on the surface after a time t has been found to obey the following empirical relationship

$$C_c = At^n$$

where C_C is the concentration of carbon on the surface (g/m^2) and n and A are fouling parameters, which can be functions of the feed rate.

- * Different functionalities between the activity and amount of coke on the surface have been observed. One commonly used form is

$$a = \frac{1}{k_{ck} C_{C+1}}$$

or, in terms of time, we combine Equations above

9. 1. Cc Lösung $\hookrightarrow$

$$a = \frac{1}{k_{Ck} A^{p_l n p} + 1} = \frac{1}{1 + k' l^m}$$

$$[m = np]$$

* اور damage و sintering
اکثر سے اور fouling .

→ معنی
ہمیلنا نکل
استفادہ زیادہ
sintering

تغیر من
طبیعی اد Mat
interaction و
ح اد cat ، نوعی
acetelen حملی سطح
من Alumina مشارکی methan
حملی اد surface Alumina
اد acetelen تغیر اکثر long chain
H C عن اد short chain

sulfer " H_2S containing comp

3. Poisoning

❖ Irreversible chemisorption of the reactant(s) on the surface of the active site. Example of sulfur containing compounds that leads to H_2S .

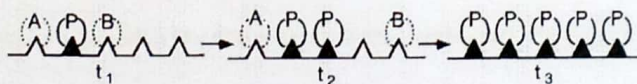


Figure 10-27 Decay by poisoning.

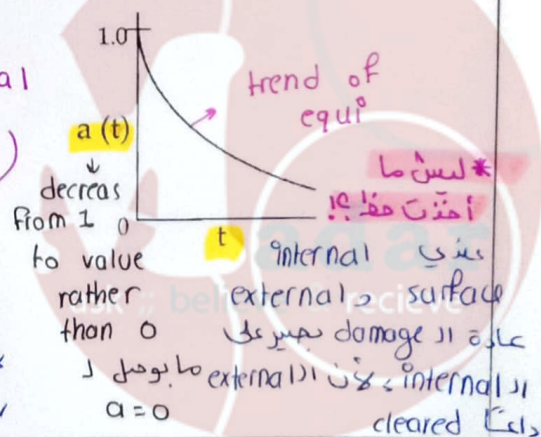
* Let the activity of the catalyst denoted by a and is varied with time, i.e. $a = f(t)$

$$* a = \frac{\text{rate of deactivated catalyst}}{\text{rate of fresh catalyst}} = \frac{r_d}{r_o} \rightarrow \text{initial}$$

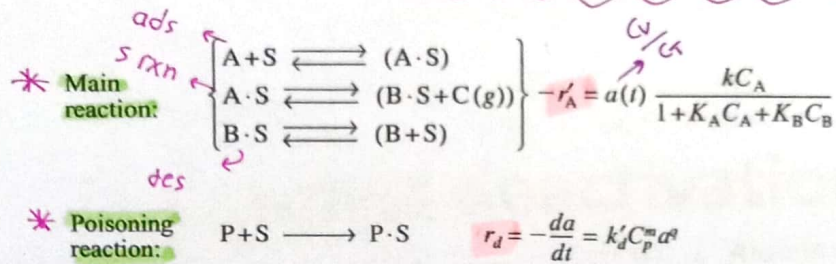
* From the concept of adsorption you learned, this activity is a function of vacant sites to that of total sites. Note that for freshly new catalyst, the vacant site is the same as total site;

$$* \quad a = \frac{C_v}{C_p}$$

Initially $C_T = C_V$
 لأنه Fresh سكون مع الزمن أو
 $C_V = 0$ نقل عن C_T لنقل المرحلة أو



* For the case of an impurity, P, in the feed stream, such as sulfur, for example, in the reaction sequence



* The rate of removal of the poison, $r_{P \cdot S}$, from the reactant gas stream onto the catalyst sites is proportional to the number of sites that are un-poisoned ($C_{t0} - C_{P \cdot S}$) and the concentration of poison in the gas phase is C_P then

$$r_{P \cdot S} = k_d (C_{t0} - C_{P \cdot S}) C_P$$

initial $\rightarrow$ الحاضر مع الرصاص

where $C_{P \cdot S}$ is the concentration of poisoned sites and C_{t0} is the total number of sites initially available.

$$-\frac{dC_t}{dt} = \frac{dC_{P \cdot S}}{dt} = r_{P \cdot S} = k_d (C_{t0} - C_{P \cdot S}) C_P$$

* Dividing through by C_{t0} and letting f be the fraction of the total number of sites that have been poisoned yields

$$\frac{df}{dt} = k_d (1 - f) C_P$$

* The fraction of sites available for adsorption $(1 - f)$ is essentially the activity $a(t)$. Consequently, the equation above becomes

$$-\frac{da}{dt} = a(t) k_d C_P$$



راج فیز بین انواع های
 انتفاعلات و کیف
 حیث و کل واحد شی
 resis بی توثر فیه
 °°

Topic 4. Introduction to Noncatalytic Heterogeneous Reactions

له الفرق بین هاد Topic رلیا جمل اینه هون
 cat بتخل بسرع التفاعل و بتفاعل حیثی التین
 هاد بتفاعل و هاد ما بتفاعل یؤثر بالتفاعل

Objectives

- ✓ Difference between homogeneous and heterogeneous reaction

* راج ندسی ال
 rxn hetro بتواعها : °°

مثلا عذی gas قاعد بتفاعل بریا کشن 1 °° کنا بتغیرها
 one phase کانت elem.
 A و B کانو با gas phase و تفاعل مع بعض ال A و B کانو با one phase یعنی الیوم gas مع liq
 بدهم یبتاعل مع بعض ال S و Liq و S و G بدهم یبتاعل مع بعض یعنی عذی 3 phase (g, l, s)
 بین هود ال 3 راج یحیر تفاعل ، هاد التفاعل based علی combination بیهم ال 3 هو hetro rxn
 و non-catalytic ما منه catalyst .

* all non cata. two phase rxn

* راج عذی اکثر من resis

are non-elementary °°

هاد non-elementary °°

بتعال cat کنت ال rate
 بتغیر نوع ال cat. بسرع ال rate
 contacting بسرع ال rate

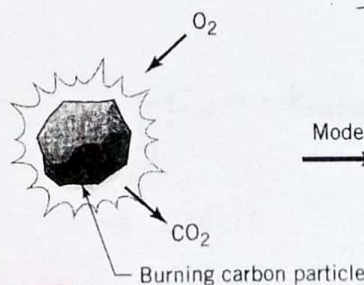
مثلا بسی اعل حبابون ال reactant الأول هو الزيت (org phase) هاد یبتاعل مع NaOH (strong base)
 تفاعل مع بعض بعض الحبابون الثاني عذی 2 phase واحد (aq) والثاني (aq) هاد العلیة
 ما یحکمها بسی طبیعة ال rxn فی ریا کشن 1 سرعة التفاعل کانت بتعتمد ال activation E هون فی خلافة
 ال E بیهم لیكون الحبابون حیه E بسی هاد ال E من بسی ال resis الوحیدة rate or rxn control ، that
 لوجیت الزيت و الکیم و خلطهم ب shear mixing سوبهم زی ال emulsion
 هو ال rxn راج لیكون ریح و لا لوجیت ال NaOH مع ال oil و هاد ال rxn

Definitions

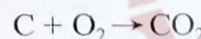
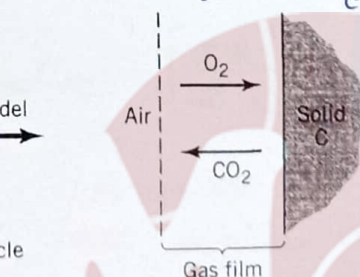
Heterogeneous reactions involves two or more phases of contacting between reactants. They differ from those of homogeneous reactions by:

1. Rate expression (Nonelementary)
2. The type of contacting patterns for two-phase system

Burning a particle of charcoal required oxygen to diffuse through the gas film to reach the surface of the particle



Model



non-elem
 عنا اکثر من
 E فی اکثر
 react من

* لو هاد الزيت و الحبابون حیه ب CSTR
 ال PFR با CSTR التفاعل أوسع لأن
 ال Perfect mixing لیک طبیعة ال contacting
 بتلعب دور کبیر فی ال conversion °°

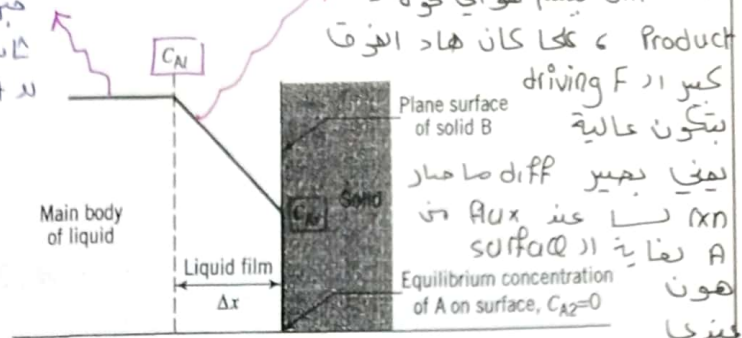
ask :: believe & recieve

← لغز من بی اعلی obs لا ammonia او H_2S بی اقله از H_2S و sulfuric acid او SO_3 بعلله showering باکی و یقول H_2SO_4 و از contact بین SO_3 و H_2O هاد 2 phase rxn بقدر اجیب و ای و از gas و اعلیه یمر و من خلالها از اعلی لی shower و ادمل از gas و من خلالها اعلی شوی و عکس مغوت از particle size لا water و صارت good contact بین از gas و از water یعنی از surface A لوحه من از reactant زادت لحاده یی از ص لها اعلی ، لوکان Liq مع gas بزید از surface A لا Liq ، لوکان و $S \& L$ بزید از surface A لا rigid المصبة (S) ، اذا $S \& L$ بی ازیه للتنتین پس از S اکثر یعنی طبیعه از geo. تلعب دور کبر با از non-cat. rxn و اکبر مثال علی هذا از piece of charcoal جیب جبهه 1 cm از د بطنها و وزنھا 1 g و طختھا لجات معیرة و ا پس از د بطنھم حل د 1 mm و غرضھم لا 0 از rate للمصار اسرع لأموار 0 توزع علیھم کلھم أما الثانیة از external surface کان Factor (عکس مغوت از particle از surface A بزید)

ب) لو السکرة کانت highly
 of contact بلعب دور کبر
 porous السریة للتفاعل تعویثا بتكون نفس الاشیء



لكن يوجد ماد A وحمل لا border حمار له diff
التي ار conc يتبعه بقل لأنه بقل يتحول
Product يعني ار CAL بقل ليوصل لا CAS
ار diff بينهم هو اي قول
Product ، كلما كان هاد الفرق
كبر ar driving F
يتكون عالية
يعني بجير diff صا حمار
لا عند rxn
بفاية ار surface
هون
ما عندي
diff. عندي بس. conv.

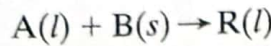


ار A مايتكون في ار قلا يتكون عندي Film
جاي على ار solid يتكون Film صيغر هاد ار Film
قبل ما يوصل CA يعني مايتكون في ار bulk ار C يتكون
ثابت لأنه ما ما حتر ب في ال particle
لا reactant اشافي

Example

OVERALL RATE FOR A LINEAR PROCESS

Dilute A diffuses through a stagnant liquid film onto a plane surface, S, consisting of B, reacts there to produce R which diffuses back into the mainstream



* By diffusion, the flux of A to the surface is:

هنا assumption

* Reaction is **first order** with respect to A, so based on unit surface

$$r''_{A1} = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = - \frac{1}{\Delta x} (C_{Ai} - C_{As}) = k_l (C_{Ai} - C_{As})$$

cm/s

max transfer coell according to the film theory $\frac{D}{\Delta x} = k_l$

$$r''_{A2} = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k'' C_A$$

ار rate هو معدل تغير

لا مع الزمن هه شو ايا في ار قلا
على ار surface هو لي تفاعل

اذا حمار Flux من جهة
معناها حمار تفاعل من جهة
ثانية (لي انتقل حول هه) التفاعل
على ار surface لا solid

ار C في ار bulk بيدر ايمتسه لكن ار C على
ار surface (CAs) ما بيدر ايمتسه معناها بي ادور
على expr. CAs لا

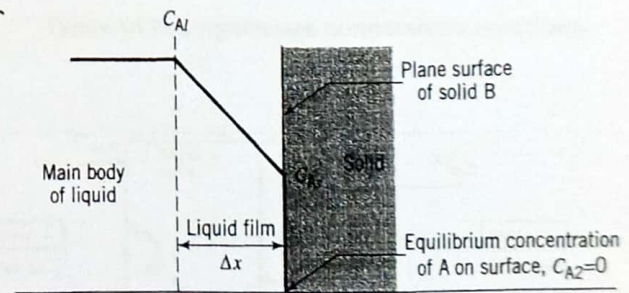
* عندي 2 resis وحدة related
لا max trans و ثانية related
لا k'' rxn const
لا k1 coe

* At steady state the flow rate to the surface is equal to the reaction rate at the surface

$$r''_{A1} = r''_{A2} \text{ at the surface}$$

$$k_l (C_{Ai} - C_{As}) = k'' C_{As}$$

$$C_{As} = \frac{k_l}{k_l + k''} C_{Ai}$$



$$r''_{A1} = r''_{A2} = r''_A = - \frac{1}{\frac{1}{k_l} + \frac{1}{k''}} C_{Ai} = -k_{\text{overall}} C_{Ai}$$

Function of conc at the bulk & 2 resis (k_l, k'')
2 resis
معناها non-elem.

↑ k1 و لغز من ار max trans كان
معناها ماني مشكلة باء max
transfer يعني كل لي في ار bulk
واصل وما تفاعل معناها (1/k1=0)
التي RA = k' CAi

in the * اذا ار k1 و ار k'' كانو
2 resis same order of mag
الهم 50% من ار effect معانها ار 50%
related ر k و 50% لا k1 وهي ار
worst case هه

ار رعت 1 resis وهاد هو target
اي اقل ار resis عشان اختر احكم فيها
لي هي max trans resis لكن ار k بيدر شي انكم فيها الا بخرارة هه

Types of Hetrogeneous noncatalytic reactions

1 Gas-Liquid Reactions

* Absorption and chemical reaction of gas by solution

↳ 2 phase rxn

showing the gas entering from the bottom and the liquid being sprayed from the top. The gas is unreacted at the top and reacts as it moves down.

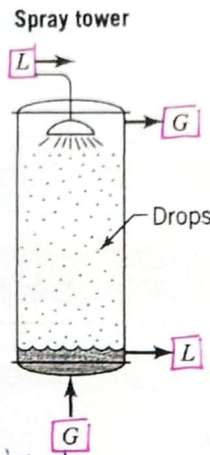


Table 23.1 Absorption Systems with Chemical Reaction^a

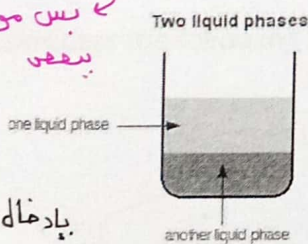
Solute Gas	Reagent
CO ₂	Carbonates
CO ₂	Hydroxides
CO ₂	Ethanolamines
CO	Cuprous amine complexes
CO	Cuprous ammonium chloride
SO ₂	Ca(OH) ₂
SO ₂	Ozone-H ₂ O
SO ₂	HCrO ₄
SO ₂	KOH
Cl ₂	H ₂ O
Cl ₂	FeCl ₂
H ₂ S	Ethanolamines
H ₂ S	Fe(OH) ₃
SO ₃	H ₂ SO ₄
C ₂ H ₄	KOH
C ₂ H ₄	Trialkyl phosphates
Olefins	Cuprous ammonium complexes
NO	FeSO ₄
NO	Ca(OH) ₂
NO	H ₂ SO ₄
NO ₂	H ₂ O

^a Adapted from Teller (1960).

لي يمتص
منهم اذ
solute gas

2 Liquid-Liquid reactions

بمن مودايات
hetro



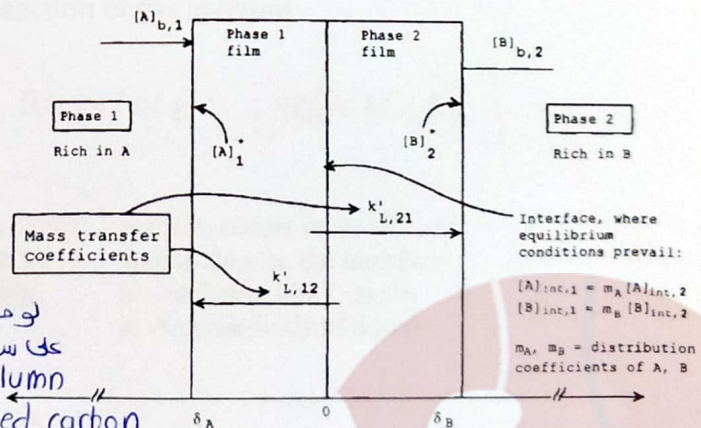
Hydrolysis and saponification of esters and fats.

Sulfonation and nitration of aromatic compounds

مطينا
sulfur atom
على ال
surface

لومفنية
على سطح
column
activated carbon

Types of Hetrogeneous noncatalytic reactions



* Dispersion phenomena such as the coalescence and breakage of droplets, drop size distribution, and phase inversion will affect both conversion and selectivity

Particle
معلقة

انت بتغيرهم
مخترع
لي شغال فيه
انت وشطارتك

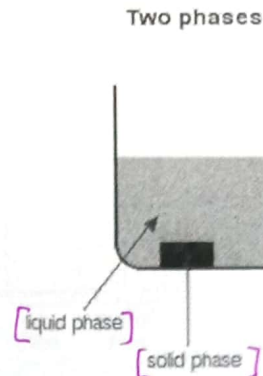
good oxid. agent
على مؤل بسبب
او O واد H بخره
sulfur و بخل ال

Fluid-solid reactions

(L or g)

Solid-liquid reactions can be classified into three categories depending on the solubility of the solid in the liquid:

1. **Highly soluble** (mass transfer considerations are not important, the reaction rate can be expressed exclusively in terms of its chemical kinetics)
2. **Slightly soluble** (the rate of dissolution becomes an important factor and must be considered in the formulation of rate equations.)
3. **Insoluble** (the reaction occurs exclusively in the solid phase)



مفظة من solid رميها
بـ liq دتم
rxn

2

داعاً وأنداً
Function
max tram

* عندى many factor

لوحيث salt ورميه بـ solution إذا
ما حركته النفاخل لا يتم بسوية

* جبيعة اـ s - Fluid ، الهاعلاقة بار

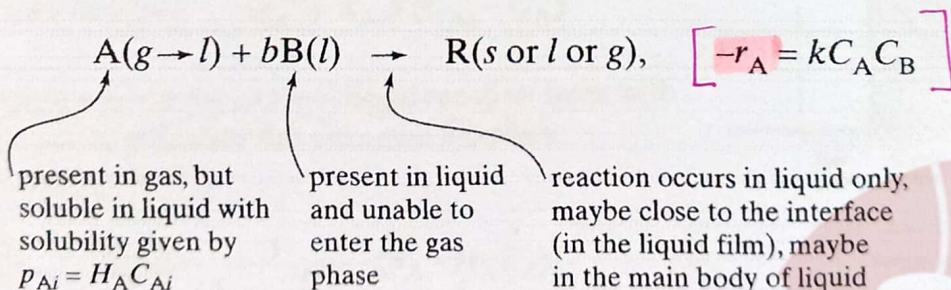
* solubility لـ s داخل اـ solution

* لوحيث pellet من اـ NaOH أو مفظة Na

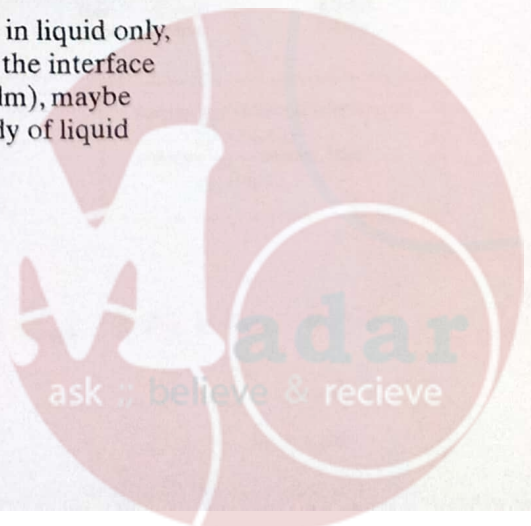
صخرة ورميها بالمى البداية ما يصير اشي لكن
مجرد ما حسي بالمى ويصير contact بنفق لوحيث اـ Na
ومفطتها لنفق صخرة ونزتها في المى يصير fast aggre
rxn في البداية أخذت وقت لأن اـ contact قليل
لأنى اـ resis كانت عالية لهيك ما صار تفاعل بس مجرد
ما K صارت اكبر اـ resis بنقل ويصير التفاعل

Fluid-Fluid Reactions: Kinetics

Considers the following second-order reaction of gas in liquid



$$-r_{Al} = -\frac{1}{V_l} \frac{dN_A}{dt}$$



يعتمد على ال solubility
مدى قابلية الغاز

Absorption of gas A then reacted

There are two resistances in series, of the gas film and of the liquid film

1 For the gas film

$$r_A'' = k_{Ag} (p_A - p_{Ai})$$

عبرتها عن p_A
مدى C_A لأنها gas

Assume equilibrium at interface, or
 $p_{Ai} = H_{Ai} C_{Ai}$
and take H_{Ai} = constant, thus
 $p_{Ai} = H_A C_{Ai}$

عبرتها عن p_A
مدى C_A لأنها gas

$$r_A''' = k_{Ag} a (p_A - p_{Ai})$$

surface A Per unit v
[$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}}$]
[$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \text{ contactor} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}}$]

2 For the liquid film

$$r_A'' = k_{Al} (C_{Ai} - C_A)$$

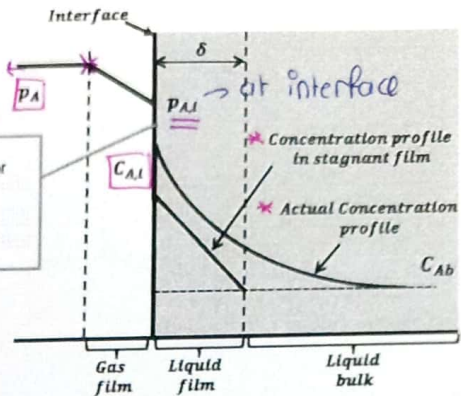
$$\left[\frac{\text{m}^3 \text{ liquid}}{\text{m}^2 \text{ surface} \cdot \text{s}} \right]$$

$$-r_A''' = \frac{k_{Al} a}{m} (C_{Ai} - C_A)$$

$$\left[\frac{\text{m}^3 \text{ liquid}}{\text{m}^3 \text{ contactor} \cdot \text{s}} \right]$$

diff of gas within 3 resis
bulk و A و diff و the film
و حدتيه صا abso

Fluid-Fluid Reactions: Kinetics



دعائي على ال interface
ما بقدر احسبهم و بس بقدر احسب ال bulk

* Henry's law $p_{Ai} = H_A C_{Ai}$

1 The gas film rate

$$r_A''' = k_{Ag} a (p_A - p_{Ai})$$

2 The liquid film rate

$$-r_A''' = k_{Al} a (C_{Ai} - C_A)$$

Combining both above gas and liquid reaction rates with Henry's law to eliminate the unknown interface conditions p_{Ai} and C_{Ai}

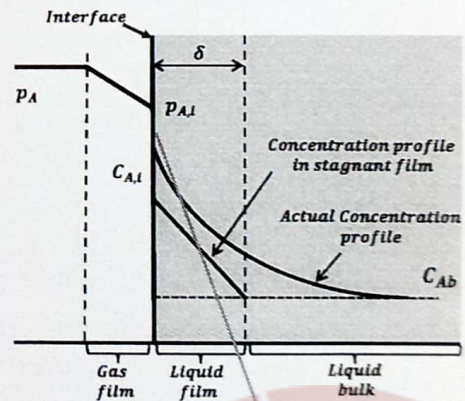
$$-r_A''' = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag} a} + \frac{H_A}{k_{Al} a}} (p_A - H_A C_A)$$

Pa · m³ liquid / mol

$$\frac{1}{\frac{1}{k_L} + \frac{H}{k_G}} = \frac{k_L}{k_L + H k_G} = \frac{k_G k_L}{k_L + H k_G}$$

لن توحيه مقامات و

اذا زادت
بالوسط الكاف
نزيه كان



Assume equilibrium at interface, or
 $p_{Ai} = H_{Ai} C_{Ai}$
and take H_{Ai} = constant, thus
 $p_{Ai} = H_A C_{Ai}$

الهاتمة
بال identity
k Ag k AL & H A
هدف اني ازيد
هول ال 3 كان
أصغر ال resis تكون
مكينة و

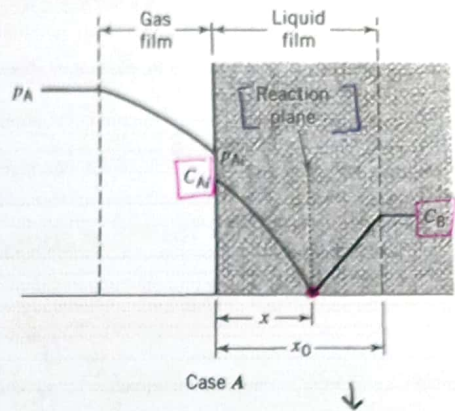
Flux limited معنای محدود شدن
 در A و B عالی جدا
 → در rxn کان سریع دار
 limiting reactant B

Case A: Instantaneous reaction with low C_B

The general rate equation

$$-r_A''' = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag}a} + \frac{H_A}{k_{Al}aE} + \frac{H_A}{kC_{Bf}l}} P_A$$

gas film resistance
liquid film resistance
liquid bulk resistance



E: liquid film enhancement factor

$$E = \frac{\text{rate of take up of A when reaction occurs}}{\text{rate of take up of A for straight mass transfer}} \quad \text{same } C_{Ai}, C_A, C_{Bi}, C_B \text{ in the two cases}$$

The value of E is always greater or equal to one

در gas بکون جای فی در bulk
 لیصلی در Film و بیلش یقل و یقل لیصل
 در interface هاد بعلل jump در C_{Ai}
 based Henry او حسب solubility
 $C_B > C_A$ های در C_{Ai} بیلش تنقل بار
 body در B و کلا انتقلت اکثر کلا حل التریز
 در کلا حوالت در Product جدید و برهوا B یستول در
 Product معنای A و B التین بقلو الیوملو در zero
 و یطاح new product

* ادا در B کان limiting

معناها در A کان attacking more
 یعنی در B راح تنزل در zero بسریه
 وهای نفقه در contact بین التین لوادر
 B کان بتراکیز عالی راح بعلل shift و در
 A راح بقل sharply



Topic 4. Noncatalytic Heterogeneous Fluid-Solid Reactions

Objectives

- ✓ Reaction kinetics
- ✓ Reactor Design

حکماً جمل عن resis
هل نفسهم موجودين هونا ولا
لا؟! أو أي جزء من هونا
resis بأثره على الـ rate في هونا هونا

Definitions

- * Heterogeneous reactions between fluid (gas or liquid) and solid lead to three different types of products:

[g or liq]

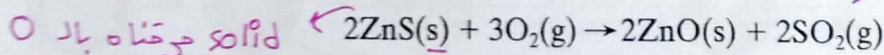
A(fluid) + bB(solid) → fluid products

← يتفاعل على
3 أنواع وكل نوع kinetic
يداد rxn
→ solid products

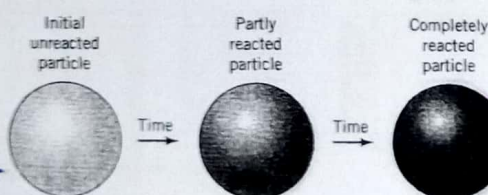
→ fluid and solid products

Examples:

1. Oxidation of sulfide ores to yield the metal oxides



solid حوضه بار
sulfur حل او هل او
zinc oxide وطلع
يعني أعطانا solid product



[Final particle is hard, firm, and unchanged in size]

آخر التفاعل
ماي كلها حار
ZnO

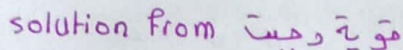
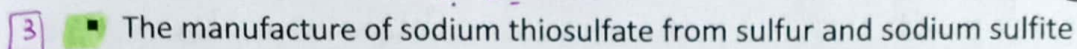
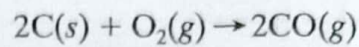
diff & flux

size ما تتغير

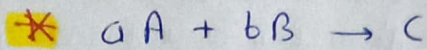
بس فيه resis لأنه صا حار
الغول لو ما فيه resis
بجسر diff ل O لفافية ask
ما تسيل كذا ZnS وكل حله ZnO هادي نفسها

diff resis الوجود في ال catalytic وعندي flux عشان يجبر الانتقال معناها عندي resis ads و des
عندي عشان surface rxn يعني عندي 5 صا حله

2 ■ Burning charcoal to produce carbon dioxide and carbon monoxide



* شبيبة الورد وال driving
Flux Force حدود يوتر على اد
وال stoic cal يوتر ٣٠
b & K & Ca9



$$\frac{1}{a} r_A = \frac{1}{b} r_B$$

$$\frac{1}{a} \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} \rightarrow \frac{dN_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dN_B}{dt} \rightarrow dN_B = b dN_A$$

لو حستق على volume

$$\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt}$$

number of mole
Flux
بسي ان بي
بالتاي بقسم على اد
وطلع عني Flux

معدل تغير اد Flux لـ A
ياي معدل تغير اد Flux لـ B



The decrease in volume or radius of unreacted core accompanying the disappearance of dN_B moles of solid reactant as

بني اسحق السنته لا
لا انها متغيرة

مسكنا هاي
عومنا عمادة

$$-dN_B = -b dN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c$$

r_c radius of core

(r_c) shrinkage

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = bk_g C_{Ag}$$

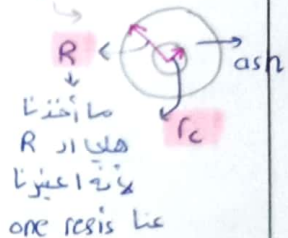
بي هو لي راج ينقص
مع التفاعل

k_g is the mass transfer coefficient between fluid and particle

مكامل
للعلامة
لي فوق

$$-\frac{\rho_B}{R^2} \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c = bk_g C_{Ag} \int_0^t dt$$

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right]$$



Let the time for complete conversion of a particle be τ . Then by taking $r_c = 0$

بي طلع
Time هو

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}}$$

The radius of unreacted core in terms of fractional time for complete conversion is obtained by

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3$$

one resis
بي هو
diff is
controlling
بلشنا ب R كبيرة
وانهنا ب R متغيرة (r_c)

الازم ليعتقل او
Particle لا Radius
من R و r_c
at any initially

complete rxn
 $r_c = 0$
* التفاعل له
علاقة ب
أكبر ولها علاقة ب R

oxygen تركيزه عالي راج يعني التفاعل

بسرعة - و كذا كانت كبيرة يعني ماخيه
time لازم يكون كبير

conversions rxn يعني
أكثر شو يجبره

This can be written in terms of fractional conversion by

$$1 - X_B = \left(\frac{\text{volume of unreacted core}}{\text{total volume of particle}} \right) = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R} \right)^3$$

Therefore

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 = X_B$$

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right]$$

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}}$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3$$

if $r_c = 0$
complete rxn
 $t = \tau$
if $R = r_c$
 $\frac{t}{\tau} = 0$

unreacted initial

$$X_B = \frac{N_{B0} - N_B}{N_{B0}}$$

* قدش و conver
الازم ل Particle جمعها
volume 1cm³ يقل 0.5cm³
نزل 50% (volume قل للنفس)
هاد لا يعني انه راد radius قل (لنفس)

$$X_B N_{B0} = N_{B0} - N_B$$

$$N_B = N_{B0} - N_{B0} X_B \rightarrow N_B = N_{B0} (1 - X_B)$$

unreacted initial

adar believe relieve

$$\frac{V}{V_0} = 0.5 = \left(\frac{r_c}{R} \right)^3$$

$$r_c = (0.5)^{1/3} R$$

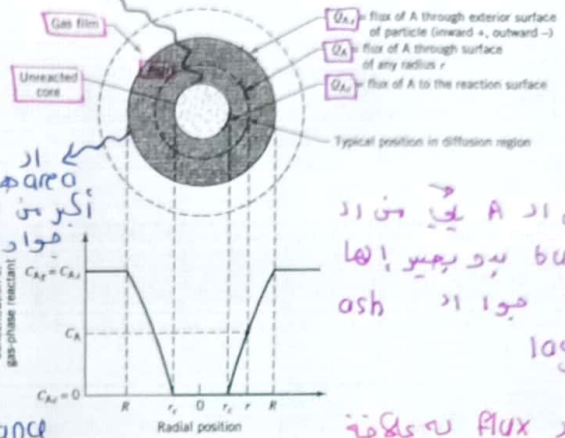
$$X_B = 0.5$$

* Diffusion Through the ash layer

Both reactant A and the boundary of the unreacted core move inward toward the center of the particle. The shrinkage of the unreacted core is slower than the flow rate of A toward the unreacted core by a factor of about 1000, which is roughly the ratio of densities of solid to gas. Therefore, the concentration gradient of A in the ash layer at any time, that the unreacted core is stationary

number of mole
النسبة لها في
المساحة

Shrinking-Core Model (SCM)



$$\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi R^2 Q_{As} = 4\pi r_c^2 Q_{Ac} = [\text{constant}]$$

Flux
rate of change of mole with time
لو حست area على
بعضي Flux

$$\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 \mathcal{D}_e \frac{dC_A}{dr} = \text{constant}$$

conv Flux
diff Flux
const at any distance

$$\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi \mathcal{D}_e \int_{C_{Ag}=C_{As}}^{C_{Ac}=0} dC_A$$

على A يعني من اد
bulk
ash
Flux
layer
* اد Flux له علاقة
بقدري عدد الجزيئات
في وصوله الى
surface

اد Flux على اد
Particle per unit
area is constant

$$\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi \mathcal{D}_e \int_{C_{Ag}=C_{As}}^{C_{Ac}=0} dC_A$$

totally disappear
surface

$$-dN_B = -b dN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi \rho_B r_c^2 dr_c$$

عوضناهم
ببعضي كما ملنا
هو

$$-\rho_B \int_{r_c=R}^{r_c=0} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) r_c^2 dr_c = b \mathcal{D}_e C_{Ag} \int_0^t dt$$

complete rxn

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6b \mathcal{D}_e C_{Ag}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \right]$$

For the complete conversion of a particle, $r_c = 0$, and the time required is

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6b \mathcal{D}_e C_{Ag}}$$

عادة اخذ
at any
given radius
with respect
to
complete
rxn

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R}\right)^3$$

$$1 - X_B = \left(\frac{\text{volume of unreacted core}}{\text{total volume of particle}} \right) = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3$$

Time
اد
بعضي نقابا لنقل من R
الاعلاقة بهي
المعادلة ع اما $\frac{t}{\tau}$ علاقة R او X_B

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$$

adask :: believe & receive
كيف اد
تجرب
هتد

* Chemical Reaction Controls (1st order)

Since the progress of the reaction is unaffected by the presence of any ash layer, the rate is proportional to the available surface of unreacted core.

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = bk''C_{Ag}$$

$$-dN_B = -4\pi \rho_B r_c^2 dr_c$$

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bk''C_{Ag}$$

$$-\rho_B \int_R^{r_c} dr_c = bk''C_{Ag} \int_0^t dt$$

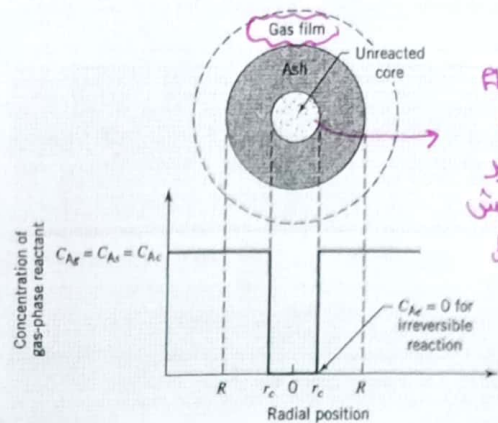
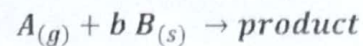
$$t = \frac{\rho_B}{bk''C_{Ag}} (R - r_c)$$

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk''C_{Ag}}$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$$

* إذا كان resis شفافة مع بعض هياي أسود حالة

Shrinking-Core Model (SCM)



كل اذ Aux
ليس يعمل
لغون بحسب
مشكلة مش
قادر يتفاعل
100%

* كيف صارت هيت؟

$$R \times \frac{\rho_B}{bk''C_{Ag}} \quad \frac{(R - r_c)}{R}$$

Shrinking-Core Model (SCM): All resistances are included

$$t_{\text{total}} = t_{\text{film alone}} + t_{\text{ash alone}} + t_{\text{reaction alone}}$$

Similarly, for complete conversion

$$\tau_{\text{total}} = \tau_{\text{film alone}} + \tau_{\text{ash alone}} + \tau_{\text{reaction alone}}$$

$$-\frac{1}{S_{ex}} \frac{dN_B}{dt} = \frac{bC_A}{\frac{1}{k_g} + \frac{R(R - r_c)}{r_c \mathcal{D}_e} + \frac{R^2}{r_c^2 k''}}$$

$$\frac{dr_c}{dt} = \frac{bC_A/\rho_B}{\frac{r_c^2}{R^2 k_g} + \frac{(R - r_c)r_c}{R \mathcal{D}_e} + \frac{1}{k''}}$$

* For mass transfer of a component of mole fraction y in a fluid to free-falling solids

$$* \frac{k_g d_p y}{\mathcal{D}} = 2 + 0.6(\text{Sc})^{1/3}(\text{Re})^{1/2} = 2 + 0.6 \left(\frac{\mu}{\rho \mathcal{D}} \right)^{1/3} \left(\frac{d_p u \rho}{\mu} \right)^{1/2}$$

sh number

ask :: believe & recieve

Table 25.1 Conversion-Time Expressions for Various Shapes of Particles, Shrinking-Core Model

	Film Diffusion Controls	Ash Diffusion Controls	Reaction Controls
Flat plate $X_B = 1 - \frac{1}{L}$ $L = \text{half thickness}$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_b L}{bk_s C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B^2$ $\tau = \frac{\rho_b L^2}{2bk_s C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_b L}{bk^* C_{Ag}}$
Cylinder $X_B = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^2$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_b R}{2bk_s C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = X_B + (1 - X_B) \ln(1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_b R^2}{4bk_s C_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_b R}{bk^* C_{Ag}}$
Sphere $X_B = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_b R}{3bk_s C_{Ag}}$	(11) $\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$ (10) $\tau = \frac{\rho_b R^2}{6bk_s C_{Ag}}$	(18) $\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ (23) (17) $\tau = \frac{\rho_b R}{bk^* C_{Ag}}$ (22)
Small particle Stokes regime	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$ (30) $\tau = \frac{\rho_b R_0^2}{2bk_s C_{Ag}}$ (29)	Not applicable	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_b R_0}{bk^* C_{Ag}}$
Large particle ($u = \text{constant}$)	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ (31) $\tau = (\text{const}) \frac{R_0^{3/2}}{C_{Ag}}$	Not applicable	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_b R}{bk^* C_{Ag}}$

Constant Size Particles

Shrinking Sphere

هناك 3
ملاحظات

← شغلنا كان
على spherical
بس على شكل
ب معادلة
٥٥

* ال geo يتلعب دور كبير في أي resis
تكون controlling.

