• unit operation and unit process मे difference

unit operation मे mechanical change होता है जबकि unit process मे chemical change होता है।

Classification of Reaction, computed शब्द के आधार पर होता है।

जैसे - C = catalyst

O = order

m = malecularity

p = phase

t = thermal efficiency

d = direction (irreversible, reversible)

C.R.E

C.R.E.

CHAPTER-1

Introduction

प्रत्येक Industrial Chemical Process का उद्देश्य है कि यह दिये गये Raw material से एक अच्छी quality का product तैयार करे। Raw material से विभिन्न chemical तथा Physical treatment द्वारा Product form किये जाते है। Chemical Reaction Engg. मे हम chemical treatment मे होने वाली Reaction or step का अध्ययन करते है।

Definition :-

" Chemical Reaction Engg. is the synthesis off all the factors with the aim of property designing of a chemical reactor. "

Chemical engg. मे main activity किसी chemical reactor की designing करना है।

Scanned by CamScanner

Thermodynamics :-

Chemical Kinetics :-

Chemical Kinetics is a study of rates at which chemical reactions occur and the effect of parameters such as temperature, pressure and reactant concentration/composition on the reaction rates. The chemical kinetics provides us information about the reaction mechanism, speed of chemical reaction and type of rate equation that represents satisfactorilly a given chemical reaction.

" इसके अन्तर्गत हम chemical reaction के वेगो पर प्रभाव डालने वाले कारको जैसे - pressure, temp. and concentration आदि का अध्ययन करते है।

Chemical Kinetics हमे reaction की mechanism, reaction की speed and rate equation किस प्रकार की है। के बारे मे जानकारी देती है।

अतः हमे chemical ~~reaction~~ reactor की design के लिए Chemical Kinetics तथा thermodynamics की आवश्यकता है।

Scanned by CamScanner

2009.

Classification of Reactions :-

1. Classification according to the no. of Phase :-

इस base पर reaction दो प्रकार की होती है।

2011.

(a) Homogeneous Reaction :- Homogeneous Reaction मे सभी reacting material और product एक ही अवस्था मे होने चाहिए। चाहे वह liquid, gas या solid हो। यदि Reaction मे catalyst उपस्थित है तो वह भी उसी phase मे होने चाहिए। चाहे वह liquid, gas or solid ही हो।

Ex:-

(i) Nitrogen oxide का NO_2 मे आक्सीकरण एक गैसीय अवस्था की अभिक्रिया है।

$$NO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow NO_2\ (gas)$$

(ii) Organic acid व alcohol से ester का निर्माण एक liquid phase Reaction है।

$$C_2H_5OH + CH_3COOH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

2011,

(b) Hetrogeneous Reaction :- वे अभिक्रियाये जिनमे reactants, product और catalyst मे से कम से कम एक भिन्न phase मे होता है, Hetrogeneous Reaction कहलाती है। यह दो प्रकार की होती है।

(i) Two Phase / Binary System

(ii) Three Phase / Taretiary System

Ex:- (i) Burning of coal मे carbon तो solid state मे है। लेकिन $O_2 + CO_2$ gas phase मे है।

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

(ii) SO_2 के oxidation मे V_2O_5 catalyst होता है। SO_2, O_2 व product SO_3 gas है। जबकि

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{V_2O_5\ (s)} SO_3\ (g)$$

2. Classification according to the catalyst :-

इस base पर Reaction दो प्रकार की होती है।

(a) Catalyst Reaction :- वे अभिक्रियाये जिनमे उत्प्रेरक का प्रयोग अभिक्रिया की दर अथवा गति को परिवर्तित करने के लिए किया जाता है, Catalyst Reaction कहलाती है।

Scanned by CamScanner

Ex:- Hydrogenation of Ethylene.

Ethylene का Hydrogenation Ni catalyst की उपस्थिति मे करने पर ethane प्राप्त होता है।

$$C_2H_4 + H_2 \xrightarrow[\text{Heat}]{\text{Ni}} C_2H_6$$

(b) Non-Catalytic Reaction :- वे अभिक्रियाये जिनमे उत्प्रेरक का प्रयोग नही होता है, Non-catalytic Reaction कहलाती है।

Ex:- Oxidation of No

$$NO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow NO_2$$

3. Classification according to the order of Reaction :- इस आधार पर Reaction निम्न प्रकार के होते है -

2017,

(a) Zero Order Reaction :- ऐसी Reaction जिसमे reactant की सान्द्रता समय के साथ change नही होती है, Zero Order Reaction कहलाती है!

Ex:- $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$

in general rate of reaction

$$r = \frac{dx}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = K[A]^0$$

(b) First Order Reaction :- ऐसी reaction जिसकी अभिक्रिया की दर केवल एक molecular molecular के concentration पर depend करता है, First Order Reaction कहलाती है।

$$A \longrightarrow \text{Product}$$

Rate of reaction, $r = \frac{dx}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = K[A]$

where, K = Rate constant for first order reaction

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{C_0}{C}$$

where, C_0 = Initial concentration

C = After t time concentration

unit of K = $[\text{time}]^{-1}$

(C) Second Order Reaction :- ऐसी Reaction जिसका rate दो molecularity के concentration पर depend करता है, Second order Reaction कहलाती है।

$$A + B \longrightarrow \text{Product}$$

Rate of Reaction, $r = -\frac{d[A]}{dt} = -K[A][B]$

where. $K = \frac{1}{t}\left[\frac{2.303}{(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right]$

Scanned by CamScanner

unit of $K = \frac{litre}{Mole.Time}$

Ex:- Saponification of ester is a second order Reaction.

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

(C) Third Order Reaction :- ऐसी Reaction जिसका rate three molecular के concentration पर निर्भर करता है, Third Order Reaction कहलाती है।

$$3A \longrightarrow Product$$

Rate of reaction, $r = \frac{-d[A]}{dt} = K[A]^3$

Here $K = \frac{1}{2t}\left[\frac{x(2a-x)}{a^2-(a-x)^2}\right]$

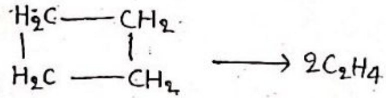
unit of $K = \left(\frac{mole}{liter}\right)^{-2} (sec)^{-1}$

Ex:- $2NO(g) + H_2(g) \longrightarrow N_2O(g) + H_2O(g)$

4. Classification According to the moleculacity:-

इस आधार पर Reaction तीन प्रकार की होती है।

(a) Mono or uni molecularity Reaction :- किसी रासायनिक अभिक्रिया की molecularity Reaction मे भाग लेने वाले अभिकारको की संख्या पर निर्भर करती है। यदि अभिक्रिया मे केवल एक अभिकारक हो तो यह mono molecularity Reaction कहलाती है। या uni molecular Reaction कहलाती है।

Ex:- 

(b) Bi Molecular Reaction :- ऐसा Reaction जिसमे अभिकारको की संख्या दो होती है, Bi molecular reaction कहलाती है।

Ex:- $2HT(g) \longrightarrow T_2(g) + H_2(g)$

(c) Tri Molecular Reaction :- ऐसी Reaction जिसमे अभिकारको की कुल संख्या तीन होती है, Tri molecular reaction कहलाती है।

Ex:- $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$

Scanned by CamScanner

Efficiency :- इस आधार पर Reaction निम्न प्रकार के होते है।

(a) Exothermic Reaction :- वे अभिक्रियाये जिनमे Reaction के दौरान Heat उत्पन्न होती है, exothermic reaction कहलाती है। इसमे ΔH का मान -ve होती है। CO तथा H_2 परस्पर संयोग करके Methanol का निर्माण करते है।

Ex:- इस अभिक्रिया के दौरान Heat उत्पन्न (Reject) होती है।

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{Cu} CH_3OH + Heat$$

(b) Endothermic Reaction :- वे अभिक्रियाये जिनमे Heat अवशोषित होती है, उष्माशोषी अभिक्रियाये कहलाती है। इसमे ΔH का मान +ve होता है।

Ex:- $$C_2H_5OH \xrightarrow{Al_2O_3} C_2H_4 + H_2O + Heat$$

6. Classification According to their direction :- इस आधार पर Reaction दो प्रकार की होती है -

डिशा मे ठीक उसी प्रकार से की जा सके, जिस प्रकार यह अग्र डिशा मे की जाती है, Reversible Reaction कहलाती है।

or

ऐसी Reaction जो दोनो दिशाओ मे होती है। अर्थात Reactant से product तथा उन्ही product से पुन: Reactant प्राप्त किये जा सकते है, Reversible Reaction कहलाती है।

Ex:- $$C_2H_5OH + CH_3COOH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Ethyle Acitate

(b) Irreversible Reaction :- वे Reaction जो परस्पर डिशा मे ठीक उसी प्रकार न की जा सके जिस प्रकार वे अग्र डिशा मे की जाती है, Irreversible Reaction कहलाती है।

or

ऐसी Reaction जो केवल एक ही डिशा मे होती है। अर्थात Reactant से केवल product प्राप्त हो जाता है परन्तु product से Reactant प्राप्त नही होता है, Irreversible Reaction कहलाती है।

Ex:- Nitration of Benzene is irreversible reaction

$$C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H^+} C_6H_5NO_2 + H_2O$$

Scanned by CamScanner

7. Classification According to their Rate :-

इस आधार पर Reaction दो प्रकार की होती हैं।

(a) Ionic or instantaneous Reaction :- इसमे अभिक्रियाये आयनो के मध्य होती हैं और इनको आयनिक अभिक्रियाए कहते हैं। ये अभिक्रियाये बहुत तीव्र गति से होती हैं और तीव्र हो जाती हैं।

Ex:- $Na^+ + Cl^- + Ag^+ + NO_3^- \longrightarrow AgCl + NaNO_3$

(b) Molecular or Slow Reaction :- वे reactions जो अणुओं के मध्य होती हैं तथा जिसके पूर्ण होने मे अधिक समय लगता हैं और इनके वेग को नापा जा सकता है।

Ex:- $CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$

8. Classification According to the mechanism:-

इस आधार पर Reaction दो प्रकार की होती हैं।

(a) Elementry Reaction :- वे reaction जो प्रत्यक्ष रुप से Reaction की Stoichiometry पर निर्भर करती हैं। Elementry Reaction कहलाती हैं।

Ex:- $C_2H_5OH + CH_3COOH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$

for elementry Reaction

$aA + bB \longrightarrow rR$

(b) Non-elementry Reaction :- वे reaction जिनके rate of reaction, reaction Stoichiometry पर निर्भर ~~करती हैं~~ नही करती हैं, Non-elementry Reaction कहलाती हैं।

Ex:- $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$

rate of reaction

$$r_{HBr} = \frac{K_1[H_2][Br_2]^{1/2}}{K_2[HBr]}$$

Rate of Chemical Reaction :- इससे Reaction को हम विभिन्न तरीको से define कर सकते हैं। Homogeneous system मे rate of reaction को reacting fluid के unit volume के आधार पर परिभाषित कर सकते हैं।

$$\text{अभिक्रिया की दर} = \frac{\text{किसी पदार्थ की मात्रा मे परिवर्तन}}{\text{अभिक्रिया मे लगा समय}}$$

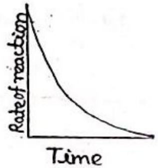
Rate of reaction, समय के साथ घटता हैं क्योंकि reaction के बाद reactant की concentration घटती हैं।

Scanned by CamScanner

Ex:- $A \longrightarrow B$

Rate of reaction = $\dfrac{\text{Decrease in conc of A}}{\text{Time taken}}$

$= \dfrac{-\Delta A}{\Delta t}$



Rate of reaction = $\dfrac{\text{Increased in conc of B}}{\text{Time taken}}$

$= \dfrac{\Delta B}{\Delta t}$

The –ve sign in above eqn shows that the conc of A decreases.

2012, 2009,

Variables affecting the rate of Reaction :-

(i) Nature of reactant and product.

(ii) Concentration of reactant.

(iii) Temperature of a system.

(iv) Pressure of a system.

(v) Nature of catalyst if present.

(vi) Surface area of reactant.

(vii) Rates of heat and mass transfer.

Homogeneous system मे temp., pressure, concentration, composition आदि variable rate of reaction को प्रभावित करते है। जबकि Hetrogeneous system मे heat and mass transfer भी rate of reaction को प्रभावित करते है।

(i) **Nature of reactant and Product :-** Reaction की दर reactant और product के nature द्वारा प्रभावित होती है। Reaction की दर Reactant के Bond टूटने व बनने पर depend करता है।

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

Reaction मे NO के Bond टूटने से NO_2 के नये Bond बनते है।

(ii) **Concentration of Reactant :-** जैसे-जैसे reactant का concentration बढ़ता है, rate of reaction भी उसी के अनुसार बढ़ता है।

$$A + B \longrightarrow \text{Product}$$

concentration = $\dfrac{\text{No. of mole}}{\text{Volume}} = \dfrac{\text{wt./atomic wt.}}{\text{Volume}}$

उपरोक्त समीकरण मे यदि A का concentration दो गुना कर दिया जाये तो Rate of reaction

Scanned by CamScanner

भी दो गुना हो जायेगा। Reactant के ~~concentration~~ concentration बढ़ाने से दिये गये volume मे Particles की संख्या बढ़ जायेगी। जिससे molecular की collision rate (   ) बढ़ जायेगा। परिणाम स्वरूप rate of reaction भी बढ़ जायेगा।

(iii) Temperature of a system :- Temp. बढ़ाने से rate of reaction बहुत अधिक बढ़ता है। Exothermic Reaction के लिए Reaction की दर घटती है जबकि Endothermic Reaction के लिए Reaction की दर बढ़ जाती है।

(iv) Pressure of a system :- किसी निश्चित volume और temp. पर यदि Pressure बढ़ाया जाता है तो Reaction की दर बढ़ जाती है।

(v) Surface area of reactant :- Homogeneous Reaction के लिए case मे Reaction की दर phase के बीच contact area के समानुपाती होता है। यदि Reaction के particle का size घटता है तो surface area बढ़ जाता है। इसलिए Reaction की दर particle के size पर भी निर्भर करती है।

(vi) Nature of catalyst If present :- Catalyst की उपस्थिति मे Reaction की दर प्रभावित होती है।

(vii) Effect of Radiation :- कुछ निश्चित Radiation के photo के absorption से कुछ निश्चित Reaction की दर बढ़ जाती है। इस प्रकार के Reactions photo chemical Reaction कहलाते है।

Difference between Reaction order and Molecularity :-

Reaction Order	Molecularity
1. किसी रासायनिक अभिक्रिया के सान्द्रता के घातो का योग Reaction order कहलाता है।	1. किसी रासायनिक अभिक्रिया मे भाग लेने वाले अणुओ की संख्या को molecularity कहते है
2. यह experimental ज्ञात करते है।	2. यह देखकर पता चल सकता है।
3. यह हमेशा पूर्ण संख्या होता है।	3. यह भिन्न भी हो सकता है।
4. $2HI = H_2 + I_2$, second order का है।	4. $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, चार अणु भाग लेते है।
5. यह zero, first, second, third etc होता है।	5. यह unimolecular, Bi molecular, tri molecular etc होता है।

Scanned by CamScanner

2007,

Differential Method of Analysis data :- यह Method rate eqn के साथ directly deals करता है।

Procedure for analysis of the complete rate eqn by differential Method.

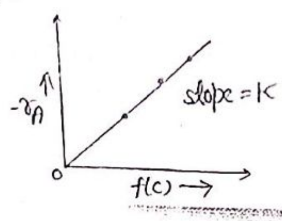
1. माना कोई Rate equation है। Rate eqn को निम्न प्रकार लिख सकते है -

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = Kf(c)$$

2. Collected data के द्वारा concentration v/s time मे एक graph plot खीचना।
3. इस data के द्वारा एक smoth curve खीचना।
4. Curve पर suitably concentrations values से drawing tangents के द्वारा इस curves पर slope को determine करना।

(5) Evaluate f(c) for each of the selected concentrations.

6. Plot a graph of $\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$ i.e. $-r_A$ v/s $f(c)$



7. यदि curve एक straight line मे प्राप्त होता है तो लिया गया Rate equation सही है। यदि curve straight line प्राप्त नही हो तो Rate equation के मान को change करके दूसरे rate equation को try करते है।

Scanned by CamScanner

CHAPTER-2

Homogeneous Reactions

Homogeneous Reaction :- ऐसी Reaction जिसमे Reactant product तथा catalyst (यदि उपस्थित हो) एक अवस्था मे होते हैं, Homogeneous Reaction कहलाते हैं।

Ex:- $\underset{(g)}{2NO} + \underset{(g)}{H_2} \longrightarrow \underset{(g)}{N_2O} + \underset{(g)}{H_2O}$

Homogeneous Reaction का rate of reaction element A के लिए,

$$r_A = \frac{1}{V}\left(\frac{dN_A}{dt}\right)$$

$$r_A = \frac{\text{mole of A which disappearing}}{\text{volume of liquid} \times \text{time}}$$ (A के mole जो नष्ट हो रहे हो)

Concentration dependent term of a Rate Equation:-

for many reaction और one Particular elementry reaction के लिए rate of reaction concentration dependent term and temperature के गुणनफल के बराबर होता है।

$r_i = f_1(\text{temp}) \times f_2 \cdot \text{conc dependent}$

$r_i = K \cdot C_A$ जहाँ $K = K_0 e^{-E/RT}$

conc dependent term of rate equation मे term constant माना जाता है। अतः $r_i = K f_2$ (

Scanned by CamScanner

or

निम्न irreversible Reaction पर विचार करने पर

$$aA + bB \longrightarrow rR + rS$$

A एक अभिकारक है जो अभिक्रिया के उत्पाद मे उपस्थित नहीं है।

a, r, b गणना के लिए Base का कार्य करते हैं। अनुपस्थित अभिकारक A की दर $(-r_A)$ इसके temp. और संगठन पर निर्भर करती है। कई Reactions मे इसे Reaction species के concentration के गुणनफल के समरूप रूप मे लिख सकते हैं।

$$-r_A = K \cdot F(C_A, C_B, \ldots)$$

where, $-r_A$ = rate of reaction with respect to 'A'

F : $C_A; C_B$ का गणितीय फलन है।

जहाँ $C_A, C_B \ldots$ A और B की concentration है।

परन्तु Kinetics से ज्ञात होता है कि अभिक्रिया की दर मुख्यत: अभिकारकों की सान्द्रताओं पर depend करती है।

जैसे $-r_A = K\, C_A^{nA} \cdot C_B^{CB} \ldots$

where K : Kinetics rate constant nA, nB अभिकारक A, B की सान्द्रताओं की घातें हैं जिस पर अभिक्रिया की दर depend करती है। यह

आपश्यक नही है कि

$$n_A = a$$
$$n_B = b$$

" यह बीजगणितीय समीकरण जो $(-r_A)$ और अभिक्रिया मे भाग लेने वाले species की सान्द्रताओ के बीच सम्बन्ध प्रकट करता है। Kinetic expression, rate law or rate equation कहलाती है।

अतः Rate law, reaction की दर और सान्द्रता मे सम्बन्ध प्रकट करता है।

2012, 2009,
Single Reaction :- जब एक single staichiometric equation or single Rate equation द्वारा reaction की progress प्रदर्शित की जाती है तो उसे single reaction कहते है।

Ex:- A + B ⟶ Product

2012, 2009
Multiple Reaction :- जब किसी Reaction की progress को प्रदर्शित करने के लिए एक से ज्यादा staichiometric equation प्रयोग किये जाते है तो उसे multiple Reaction or Complex Reaction कहते है।

~~ये दो प्रकार की होती है:-~~

~~(i) Series Reaction (ii) Parallel Reaction~~

~~(i) Series Reaction :-~~

or

जब एक से अधिक staichiometric eq^n किसी reaction के परिवर्तन को प्रदर्शित करती है तब इसमे एक या एक से अधिक Kinetic expression की आवश्यकता होती है (Reaction मे उपस्थित component के composition को बदलने के लिए) तो इस प्रकार के reaction multiple reaction कहलाती है।

Multiple reaction दो प्रकार की होती है।

(i) Series Reaction

(ii) Parallel Reaction

2009, 2008,
(I) Series Reaction :- सामान्यतः एक 1^{st} order series reaction इस प्रकार है।

$$A \xrightarrow{K_1} R \xrightarrow{K_2} S$$

A, R और S के rate equation लिखने पर

$$-(r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = K_1 C_A \quad \text{—(I)}$$

$$-(r_R) = -\frac{dC_R}{dt} = K_1 C_R - K_2 C_R \quad \text{—(II)}$$

$$-(r_S) = -\frac{dC_S}{dt} = K_2 C_S \quad \text{---- (III)}$$

where, K_1 and K_2 = Rate constant

C_A, C_R, C_S = conc of A, R and S

Scanned by CamScanner

Let, (C_{A_0}) be the initial conc of A

$$-\frac{dC_A}{dt} = K_1 C_A$$

on integrating $= \int_{C_{A_0}}^{C_A} -\frac{dC_A}{dt} = \int_{C_{A_0}}^{C_A} K_1 C_A$

$$= -\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A}$$

यह procedure केवल light की उपस्थिति मे होता है जब light को रोककर reaction को रोका जा सकता है।

$$= \int_0^{t} K_1 dt$$

$$= -\log \frac{C_A}{C_{A_0}}$$

$$= K_1 t$$

$$\boxed{C_A = C_{A_0} e^{-K_1 t}}$$

अत: जब कोई अभिकारक एक product मे और वह उत्पाद आधिक हूर further एक उत्पाद मे change होता है, तो इस प्रकार की reaction, series Reaction कहलाती है।

Ex:- $A \longrightarrow B \longrightarrow C$

2009, 2008.

(ii) **Parallel Reaction :-** जब एक अभिकारक की दो अलग-अलग उत्पादो मे दो अलग अलग Reaction के द्वारा change होता है। तो इस प्रकार की reaction Parallel Reaction कहलाती है।

Ex:- $A \xrightarrow{K_1} B$, $A \xrightarrow{K_2} C$

or

Parallel Reaction मे reactant दो भागो मे बँट कर product का निर्माण करता है या दो विभिन्न अभिक्रिया द्वारा Product Produce करता है। इसे competing Reaction भी कहते है।

$$A \xrightarrow{K_1} R, \quad A \xrightarrow{K_2} S$$

Ex:- $C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow C_2H_4O$

$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$

2010, 2009, 2008, 2007,

Elementry Reaction :- ऐसी Reaction जिसमे original Reactant से final product का निर्माण केवल एक step मे होता है, Elementry Reaction कहलाती है।

or

ऐसे Reaction जिसमे अभिक्रिया की दर stoichiometric equation के समतुल्य होता है। Elementry Reaction कहलाती है।

Elementry Reaction के लिए प्रत्येक Reactant का order stoichiometric coefficient के बराबर होता है। इस प्रकार की Reaction मे order molecularity के बराबर होता है। Elementry Reaction का order तीन से ज्यादा नही होता है।

Scanned by CamScanner

Elementry Reaction का order एक पूर्णांक संख्या है।

for irreversible elementry ~~equation~~ Reaction

$$aA + bB \longrightarrow rR$$

The rate equation is

$$-r_A = KC_A^a C_B^b$$

Ex:- $H_2O_2 + H_2 \longrightarrow 2H_2O$

2010, 2009, 2008, 2007

Non-Elementry Reaction :- ऐसी Reaction जिसमे ~~Reactant~~ Product का formation original reactant से कई steps मे होता है। Non-elementry Reaction कहलाती है

or

ऐसे Reaction जिसमे rate equation staichiometric equation के समतुल्य नही होता है। Non-elementry Reaction कहलाती है।

$$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$$

The Rate equation is -

$$r_{HBr} = \frac{K_1 [H_2] [Br_2]^{1/2}}{K_2 \left[\frac{HBr}{HBr_2}\right]}$$

Non-elementry reaction मे order of reaction staichiometric coefficient के बीच कोई सीधा सम्बन्ध नहीं होता है। Parallel व series reaction Non-elementry Reaction है।

for non-elementry equation

$$aA + bB \longrightarrow rR$$

The rate equation is

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

where α, β are orders with respect to A & B

& $\alpha \neq a$, & $\beta \neq b$

Difference Between Elementry and Non-Elementry Reaction

S.N	Elementry Reaction	Non-Elementry Reaction
1.	यह single step Reaction है।	यह multistep reaction है।
2.	यह Nature से simple है।	यह Nature से जटिल है।
3.	Elementry Reaction मे order reactant staichiometric coefficient के बराबर है।	Non-elementry Reaction मे order, staichiometric coefficient से भिन्न होती है।
4.	Elementry Reaction का order एक पूर्णांक संख्या है।	इसका order एक भिन्नात्मक संख्या है।
5.	$H_2O_2 + H_2 \longrightarrow 2H_2O$	$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$

Scanned by CamScanner

2007,

Kinetic View of equilibrium for elementry Reaction:-

Consider the elementry reversible Reaction

$$A + B \rightleftharpoons R + S$$

अग्र अभिक्रिया द्वारा R बनने की दर

$$r_R \text{ forward} = K_1 C_A C_B$$

पश्च अभिक्रिया द्वारा R की disappear होने की दर

$$-r_R \text{ forward} + r_R \text{ reverse} = 0$$

$$K_1 C_A C_B - K_2 C_R C_S = 0$$

$$K_1 C_A C_B = K_2 C_R C_S$$

$$K_c = \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_R C_S}{C_A C_B}$$

But at equilibrium ⇒ $\boxed{K_c = \frac{K_1}{K_2}}$

Chemical Kinetics के view से system equilibrium मे होगा। यदि सभी अग्र व पश्च elementry reaction के परिवर्तन की दर समान हो।

2011, 2010, 2008, 2007,

Molecularity of Reaction:-

Total No. of molecules जो Reaction मे भाग लेते है, Molecularity कहलाती है। किसी Reaction की molecularity एक, दो या कभी-कभी तीन भी हो सकती है।

or

रासायनिक परिवर्तन मे भाग लेने वाले अणुओ की min संख्या को molecularity कहते है और अभिक्रिया मे भाग लेने वाले अणुओ की संख्या के आधार पर unimolecular, Bimolecular, आदि कहते है।

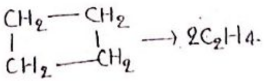
यदि एक mole भाग ले तो unimolecular
दो " " " " Bimolecular
तीन " " " " Trimolecular

1. Reaction की molecularity एक धन पूर्णांक संख्या है। यह कभी शून्य नही होती है।
2. यह एक Theoretical quantity है।

Ex:- H_2O_2 के अपघटन मे इसका कम से कम एक अणु भाग लेता है। अतः इसकी molecularity एक है।

$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

Unimolecular Reaction:-



Bimolecular Reaction :-

$$2HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

Trimolecular Reaction :-

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

2011, 2010, 2008, 2007,

Order of Reaction :- अभिक्रिया मे भाग लेने वाले अभिकारको की rate equation मे घातो का योग order of reaction कहलाती है।

$$-r_A = KC_AC_B^2$$

order of reaction = 2+1 = 3

or

अभिक्रिया मे प्रयुक्त reactant के concn के घातो के योग को order of reaction कहते है।

for Bimolecular Reaction

$$\frac{1}{2}A + B \longrightarrow R$$

यदि component A के सापेक्ष rate of reaction

$$-r_A = KC_A^{1/2}C_B^1$$

then order of reaction = $\frac{1}{2} + 1 = 1.5$

order of reaction का निर्धारण आणविकता से नही किया जा सकता है। यह एक प्रयोगात्मक संख्या है जो प्रयोगशाला मे उपस्थित Experiments Kinetics data से प्राप्त होती है।

केवल elementry reaction के order of reaction को molecularity की सहायता से ज्ञात किया जा सकता है। क्योंकि elementry reaction के rate को staichiometric Reaction के रूप मे सीधे ज्ञात किया जा सकता है।

Ex:- $2NaCl \longrightarrow 2Na + Cl_2$ (IInd order)

$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$ (Ist order)

Difference between Molecularity and order of Reaction:-

S.N.	Molecularity	Order of Reaction
1.	अभिक्रिया मे उपस्थित reactants के मोलो, atoms, Ions की संख्या को molecularity कहते है।	अभिकारको की concentration के घातो के योग को order of reaction कहते है।
2.	यह एक Theoretical quantity है जो Experimental data को भी satisfy करती है।	यह केवल Experimental quantity है।
3.	यह कभी शून्य नही हो सकती है।	यह शून्य या भिन्नात्मक संख्या भी हो सकती है।
4.	इस आधार पर Reaction निम्न प्रकार की होती है - (a) Zero order of reaction (b) First " " (c) Second " " (d) Third " "	इस आधार पर Reaction निम्न प्रकार के है - (a) Uni/mono molecular (b) Bimolecular (c) Trimolecular

Scanned by CamScanner

2011,
Rate Constant (K) :- किसी भी रासायनिक Reaction का rate constant reaction के rate की माप है। जबकि सभी अभिकारक का concentration unit है।

Hence we know that

Rate of reaction = K.(function of conc. of reactants)

यदि अभिकारक की सान्द्रता 1 हो, तब

Rate of reaction = K.1 = K —(1)

Here, K = Rate constant or specific rate constant

अत: Rate constant को निम्न प्रकार से define कर सकते है।

Rate Constant K, Rate of Reaction के बराबर होता है।

Rate constant K temp. पर depend करता है तथा temp. बढ़ने के साथ इसका मान बढ़ता है तथा K का मान concentration तथा time की unit पर भी निर्भर करता है।

यदि हम concentration के लिए mole/liter तथा समय के लिए second का प्रयोग करे, तब

$$\text{Unit of } K = \frac{\text{mole/liter.sec}}{(\text{mole/liter})^n}$$

$$= (\text{mole/liter})^{1-n} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Scanned by CamScanner

2010,
Rate of Reaction :- Reaction के Rate को जिस तरह से show करते है। उसे Rate of Reaction कहते है।

Homogeneous system के लिए volume पर depend.

~~2012~~, 2010,
Represation of A Reaction Rate :- Rate of Reaction को प्रदर्शित करने के कई method है। जैसे - Homogeneous system के case मे reacting fluid को unit volume base पर लेते है। जबकि fluid व solid के case मे solid को unit mass के base पर लेते है। etc.

माना एक irreversible reaction निम्न प्रकार से है -

$$aA + bB \longrightarrow rR$$

उपरोक्त अभिक्रिया मे A तथा B तो R को Produce करने के लिए disapper हो रहे है।

The rate of reaction with respect to reactant A

$$-r_A = \frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{No of moles of A disappearing}}{(\text{volume of fluid}) \times \text{time}}$$

$$= \frac{\text{mole}}{\text{liter.sec}}$$

Here, N_A = mole of reactant A

for constant volume reaction system v is constant

$$-r_A = -\frac{d(N_A/V)}{dt} \qquad \text{here } C_A = \frac{N_A}{V}$$

$$\Rightarrow \quad -r_A = -\frac{dC_A}{dt}$$

The rate of reaction with respect to reactant B

$$-r_B = -\frac{1}{V}\frac{dN_B}{dt} = -\frac{dC_B}{dt}$$

The Negative sign in case of A & B indicates that the concentration of reactant is decreasing with time.

The rate of reaction with respect to R

$$r_R = \frac{1}{V}\frac{dN_R}{dt} = \frac{dC_R}{dt}$$

The relation between the rate of reaction is-

$$\boxed{\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_R}{r}}$$

for the reaction

$$A + 3B \longrightarrow 2R$$

from the stoichiometry of a element

$$\frac{-r_A}{1} = \frac{-r_B}{B} = \frac{r_R}{2}$$

B के disappear होने की दर A के disappear होने की दर के दुगने के बराबर है।

Temperature Dependant term of A Rate equation:-

कई अभिक्रियाओं के लिए मुख्यत: elementry reaction के लिए rate of reaction, concentration dependant term तथा temperature dependant term के गुणनफल के बराबर होता है।

$$\boxed{r = F_1(\text{temp.}) \cdot F_2(\text{composition})}$$

Temperature dependancy from thermodynamics :-

The elementry reversible reaction is

$$A \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} R \qquad \Delta H_R$$

By want half reaction for temp. dependancy

$$\boxed{\frac{d\ln K}{dt} = \frac{\Delta H_r}{RT^2}} \quad \text{— (I)}$$

where, K = equilibrium constant

ΔH_r = Standard Enthalpy charge at equilibrium

$$K = K_c = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[R]}{[A]} \quad \text{— (II)} \qquad K = \frac{K_1}{K_2}$$

from equation (I) & (II)

$$\frac{d\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right)}{dt} = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad \text{— (III)}$$

Scanned by CamScanner

$$\frac{d\ln K_1}{dt} - \frac{d\ln K_2}{dt} = \frac{\Delta H_r}{RT^2}$$

by integral equation No. (iii)

$$\int \frac{d\ln(K_1/K_2)}{dt} = \int \frac{\Delta H_r}{RT^2}\,dt$$

$$\ln(K_1/K_2) = \frac{\Delta H_r}{R}\left[-\frac{1}{T}\right]_{T_1}^{T_2}$$

$$\boxed{\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = -\frac{\Delta H_r}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]}$$

2012, 2011, 2010, 2007,

Temp dependancy from Arhenius law:-

Chemical Reaction मे reactant आपस मे अभिक्रिया करके नये product बनाते है। Reactant को आपस मे अभिक्रिया कराने के लिए सबसे पहले उनके मध्य उपस्थित Bonds को तोड़ना आवश्यक होता है। Reactant मे उपस्थित Bonds को तोड़ने के लिए ~~उनके~~ उन्हें कुछ energy प्रदान की जाती है। जिसे Activation energy कहते है।

Activation energy की lower value उस rate पर higher होती है। जिस पर Reaction सम्पन्न होती है तथा Higher value of activation energy उस Rate पर lower होती है जिस पर reaction सम्पन्न होता है।

Scanned by CamScanner

सामान्यतः elementry reaction के temp. dependance rate constant K को ~~equation~~ निम्न equation द्वारा represent किया जा सकता है।

$$\boxed{K = K_0 e^{-E/RT}} \quad \text{—— (1)}$$

where, K = Rate constant

K_0 = Frequency factor

R : Universal gas constant = 8.314 J/mole

E : Activation energy

T = Absolute temp.

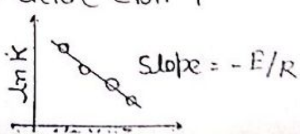
eqn (1) is called Arrhenius equation or Arrhenius law. Activation energy की गणना reaction को भिन्न-भिन्न temp. पर सम्पन्न कराकर की जाती है।

taking the natural log of eqn (1)

$$\log K = \log K_0 + \log e^{-E/RT}$$

$$\log K = \log K_0 - E/RT \quad \text{—— (ii)}$$

यदि log K तथा $\frac{1}{T}$ के बीच graph plot किया जाए तो एक straight line प्राप्त होगी। जिसका slope $-E/R$ के बराबर होगा।



माना T_1 ताप पर rate constant K_1 तथा T_2 ताप पर rate constant K_2 है। तो Activation energy की गणना निम्न प्रकार से ज्ञात की जा सकती है।

$$\log K_1 = \log K_0 - E/RT_1 \quad \text{— (iii)}$$

$$\log K_2 = \log K_0 - E/RT_2 \quad \text{— (iv)}$$

from eq^n (iii) and (iv)

$$\log K_2 - \log K_1 = E/RT_1 - E/RT_2$$

$$\boxed{\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]} \quad \text{— (v)}$$

यदि component depending of rate of reaction ज्ञात नही है। लेकिन rate of reaction और temp. data ज्ञात हो तो E की गणना r तथा $\frac{1}{T}$ के मध्य graph से ज्ञात की जा सकती है।

Thumb rule के अनुसार Reaction की दर ताप के 10°C बढ़ने पर दुगुनी हो जाती है। यह केवल कुछ के specific combination के लिए सत्य है।

Rate of reaction in given by

$$\boxed{r = K C_A^{\alpha} \cdot C_B^{\beta}}$$

Because $K = K_0 e^{-E/RT}$

$$\Rightarrow \boxed{r = K_0' e^{-E/RT} \cdot C_A^{\alpha} \cdot C_B^{\beta}}$$

concentration के constant होने पर $C_A^{\alpha} \cdot C_B^{\beta}$ का मान भी constant होगा। माना K_0', K_0 के स्थान पर नया factor है तब

$$\boxed{r = K_0' \cdot e^{-E/RT}} \quad \text{— (vi)}$$

taking the natural log of eq^n (vi)

$$\log r = \log K_0' + \log e^{-E/RT}$$

$$\boxed{\log r = \log K_0' - \frac{E}{R}\left[\frac{1}{T}\right]}$$

उपरोक्त समीकरण से स्पष्ट है $\log r$ व $1/T$ के बीच graph एक सीधी रेखा मे होगा जिसका slope $-E/R$ होगा।

यदि differential temp. T_1 & T_2 पर rate of reaction r_1 & r_2 हो तो

$$\boxed{\log \frac{r_2}{r_1} = -\frac{E}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]}$$

unit of activation energy = $\frac{\text{cal}}{\text{mole}}$ or $\frac{\text{Jule}}{\text{mole}}$

Scanned by CamScanner

2012

Temperature dependancy from Collision Theory :-

Collision theory इस संकल्पना पर आधारित है कि पहले molecular react करते है तथा molecular collision के आधार पर क्रिया करते है लेकिन केवल वे collision जिनमे collision molecules ऊर्जा की निश्चित minimum मात्रा प्राप्त करके प्रभावशाली होते है।

Let us first consider the bimolecular Collisions of unlike molecules.

$$A + B \longrightarrow \text{Product}$$

The rate of reaction is given by

$$-r_A = \text{Collision rate} \times \text{fraction of effective Collisions}$$

in mole/(l.s) सक्रिय अणुओ का अंश

जबकि fraction of effective Collision = $e^{-E/RT}$

जिसमे molecules के collision rate. Kinetic theory of gases से प्राप्त कर सकते है।

Kinetic theory से,

$$Z_{AB} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 n_A n_B \left[8\pi K_B T\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2}$$

$$Z_{AB} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \frac{N^2}{10^6} \left[8\pi K_B T\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} C_A C_B$$

Where, $\sigma_A \sigma_B$ = molecular diameters of molecules A and B respectively in cm

$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$ = average molecular diameter of a molecules in cm

M = (molecular weight)/N mass of molecules A in gm

C_A : Concentration of A, mol/l

C_B : " " B, mol/l

M_A = (molecular weight of A)/N, mass of A in gm

M_B = (molecular weight of B)/N, mass of B in gm

N = Avogadro's Number = 6.023×10^{23} molecules/mol

K_B = Baltzman constant = $R/N = 1.30 \times 10^{-16}$ erg/K

n_A & n_B = no. of molecules of A and B

$$Z_{AB} = \frac{\text{No. of Collision of A and B}}{(S)(cm^3)}$$

Collision rate in mol/(l.s) = $\frac{Z_{AB} \times 10^3}{N}$

rate of reaction

$$-r_A = \frac{Z_{AB} \times 10^3 \cdot e^{-E/RT}}{N}$$

Scanned by CamScanner

उपर्युक्त समी० मे Z_{AB} का मान रखकर rate of reaction

इसे form मे बदला जा सकता है।

$$\therefore -r_A = \left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2 \frac{N}{10^3}\left[8\pi K_B T\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} \times e^{-E/RT} \cdot C_A C_B$$

इस समी० मे यदि

$$\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2 \frac{N}{10^3}\left[8\pi K_B\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)\right]^{1/2} = K_0'$$

then $\boxed{K = K_0' T^{1/2} e^{-E/RT}}$ $\qquad \frac{-r_A}{C_A C_B} = K$

यह समी collision theory से temp. dependancy of the reaction rate constant को दर्शाता है।

इस समी० का log लेने पर

$$\log K = \log K_0' + \tfrac{1}{2}\log T - E/RT$$

on differetiating w.r.t. T, we get

$$\frac{d}{dT}\cdot \log K = \frac{1}{2T} + \frac{E}{RT^2}$$

$\frac{1}{2T}$, $\frac{E}{RT^2}$ के तुलना मे बहुत छोटा है। अतः $\frac{1}{2T}$ को नगण्य मानने पर $\boxed{\frac{d}{dT}\log K = \frac{E}{RT^2}}$

This eq^n originally proposed by Arrhenius. for bimolecular collision of like molecules or identical molecules

$$A + A \longrightarrow \text{Product}$$

$$Z_{AA} = \sigma_A^2 n_A^2 \left(\frac{16\pi K_B T}{M_A}\right)^{1/2}$$

$$= \sigma_A^2 \frac{N^2}{10^6}\left(\frac{16\pi K_B T}{M_A}\right)^{1/2} C_A^2$$

then

$$-r_A = \frac{Z_{AA} \times 10^3 \cdot e^{-E/RT}}{N}$$

$$-r_A = \sigma_A^2 \cdot \frac{N}{10^3}\left(\frac{16\pi K_B T}{M_A}\right)^{1/2} e^{-E/RT} \cdot C_A^2$$

$$\therefore \quad K = \sigma_A^2 \cdot \frac{N}{10^3}\left[\frac{16\pi K_B T}{M_A}\right]^{1/2} \cdot e^{-E/RT}$$

let $\quad K_0'' = \sigma_A^2 \cdot \frac{N}{10^3}\left[\frac{16\pi K_B T}{M_A}\right]^{1/2}$

$$\therefore \quad \boxed{K = K_0'' T^{1/2} e^{-E/RT}}$$

This eq^n of temp. dependancy of the reaction rate constant is given by

$$\boxed{K \propto T^{1/2} \cdot e^{-E/RT}}$$

यह collision theory unimolecular reaction के लिए सत्य नही है।

Scanned by CamScanner

2011, 2008.

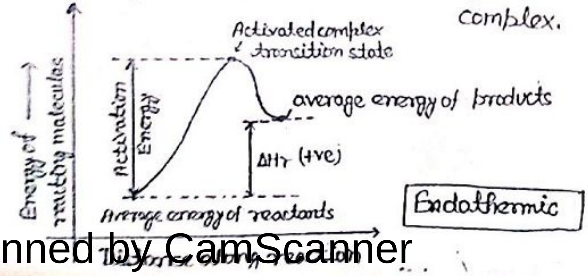
Activation Energy :- Reaction में प्रयुक्त Reactant's को उत्तेजित अवस्था में लाने के लिए कुछ energy की आवश्यकता होती है, जिसे Activation Energy कहते हैं। Reactants तथा Products की energy के difference को heat of reaction कहते हैं।

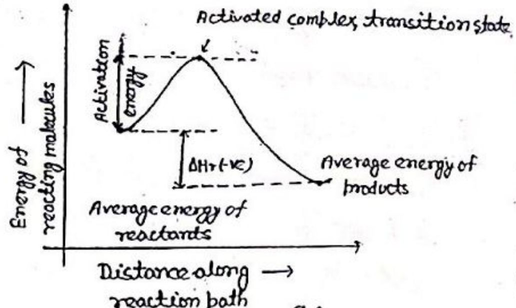
Heat of reaction = Energy of reactants - Energy of products

or

जब molecules physically एक दूसरे के करीब आते हैं तब system की energy change होती है। यह energy एक miximum value तक जाती है। जिससे Activation complex create होता है। अतः किसी भी reaction की activation energy, reactant की energy व activated complex की energy के बीच differene से प्राप्त करते हैं।

Activation energy = energy of reactant ~ energy of activated complex.

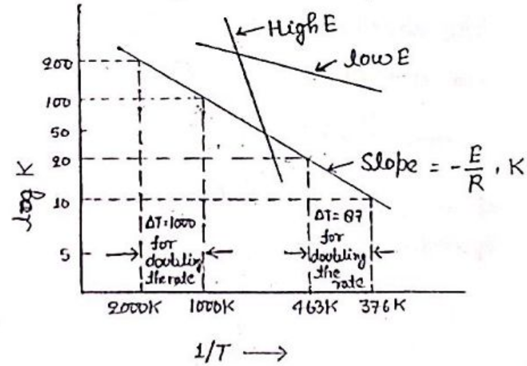




(b)

2009,

Activation Energy & temp. Dependancy :-



1. Log K तथा 1/T के मध्य graph से large E के लिए large slope तथा small E के लिए small slope मिलता है।
2. वे reaction जो High activation energies के साथ होती हैं ज्यादा temp sensitive होती हैं। अर्थात Activation energy अधिक होने पर rate of reaction अधिक sensitive होती है।
वे अभिक्रियायें जो low activation energy के मध्य

Scanned by CamScanner

Temp मे T_1 से T_2 परिवर्तन ... change होता है। Temp T_1 से T_2 मे large change होने पर log K मे large change होता है तथा Reaction high E पर और senstive होती है।

3. low temp. पर rate of reaction दो गुना करने पर temp. difference 87°K प्राप्त होता है। जबकि high temp. पर reaction का rate दो गुना करने पर temp. difference 1000°C होता है।

4. Reaction low temp. पर high temp. की अपेक्षा अधिक senstive होती है।

for reversible reaction

$$A \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} R$$

equilibrium constant is given by want half equation

$$\frac{d(\log K)}{dT} = \frac{\Delta H_R}{RT^2}$$

$$K = K_C = \frac{K_1}{K_2}$$

$$\frac{d(\log K_1/K_2)}{dT} = \frac{\Delta H_R}{RT^2}$$

$$\frac{d\log K_1}{dT} - \frac{d\log K_2}{dT} = \frac{\Delta H_R}{RT^2} \quad \text{—— (I)}$$

divide किया जाये तो -

$$\Delta H_R = \Delta H_1 = \Delta H_2 \quad \text{—— (II)}$$

अतः eq^n (I) को दो eq^n एक forword तथा एक reverse मे divide किया जा सकता है।

$$\frac{d\log K_1}{dT} = \frac{\Delta H_1}{RT^2}$$

$$\frac{d\log K_2}{dT} = \frac{\Delta H_2}{RT^2}$$

किसी एक को integrate करने तथा integration constant को $\log K_0$ के equal put करने पर Arrhenius eq^n के रूप मे समी० प्राप्त होता है।

$$\boxed{K = K_0 e^{-\Delta H/RT}}$$

Scanned by CamScanner

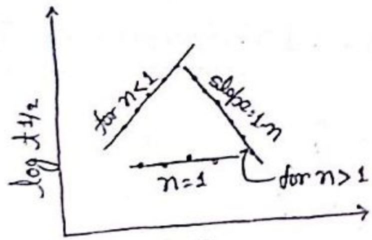
$C_{A0}^{1-n}[2^{n-1}-1] = K'(n-1)t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{[2^{n-1}-1]}{K'(n-1)} C_{A0}^{(1-n)}$$

on taking log of both sides

$$\log t_{1/2} = \log\left[\frac{2^{n-1}-1}{K'(n-1)}\right] + (1-n)\log C_{A0}$$

यदि $\log t_{1/2}$ व $\log C_{A0}$ मे graph खींचे तो



2009,
Holding time or mean residence time :-

किसी reactor मे flowing material द्वारा व्यतीत किये गये average time को Holding time कहते हैं।

$$\bar{t} = \begin{Bmatrix} \text{average time the flowing} \\ \text{material spent in the reactor} \end{Bmatrix}$$

$$\bar{t} = C_{A0}\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)(1+\varepsilon_A X_A)}, (h)$$

2011, 2008, 2007,
Holding time and space time for flow reactors :-

Holding time को $\bar{t}$ से तथा space time को τ से प्रदर्शित करते हैं।

$$\tau = \begin{Bmatrix} \text{time required to process} \\ \text{one reactor volume of} \\ \text{feed} \end{Bmatrix}$$

$$= \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}}, (h)$$

$$\bar{t} = \begin{Bmatrix} \text{mean residence time} \\ \text{of flowing material in} \\ \text{the reactor} \end{Bmatrix}$$

$$= C_{A0}\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)(1+\varepsilon_A X_A)}, (h)$$

(i) सभी प्रकार के constant volume reaction के लिए

$$\tau = \bar{t} = V/v \qquad \text{for } \varepsilon_A = 0$$

(ii) for variable-volume reaction

$$\tau \neq \bar{t} \quad \text{for } \varepsilon_A \neq 0$$

Scanned by CamScanner

(1) 2017

Rate equation for heterogeneous reaction:-

जब reaction मे एक से ज्यादा phase उपस्थित हो तब rate equation मे material का एक phase से दूसरे phase मे movement भी consider किया जाता है।

(Thus the rate expression is general will in addition to the usual chemicals kinetic term.) overall rate expression प्राप्त करने के लिए प्रत्येक के अलग-अलग rate step को same basis पर लिख लिया जाता है।

$$\boxed{-r_A = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt}} = \frac{\text{mole A reacted}}{\text{volume of reacted fluid} \times \text{time}}$$

or

$$\boxed{-r_A = -\frac{1}{W}\frac{dN_A}{dt}} = \frac{\text{mole of A reacted}}{\text{mass of solid} \times \text{time}}$$

$$\boxed{-r_A = -\frac{1}{S}\frac{dN_A}{dt}} = \frac{\text{mole A reacted}}{\text{interfacial surface} \times \text{time}}$$

Now put all the mass transfer & reaction step into the same rate from & then combine.

$$\text{mole of A reacted} \cdot \text{time} = (-r_A)V$$

$$= (-r_A)W = (-r_A)S$$

or

$$r_A = \frac{W}{V} r_A', \quad r_A'' = \frac{V}{S} r_A,$$

$$r_A' = \frac{S}{W} r_A'' \text{ and}$$

if the step are in series

$$\boxed{r\ \text{overall} = r_1 = r_2 = r_3}$$

if they are in parallel

$$\boxed{r\ \text{overall} = r_1 + r_2}$$

Rate combine करते समय हमको intermediate condition पर material का concentration प्राप्त होता है। इसलिए यह वह concentrate है जो हमे eliminate ~~पढ़ाते है~~ करना पड़ता है।

Scanned by CamScanner

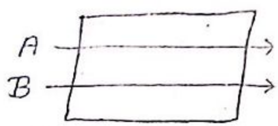
2011, 2008,

Contacting patterns for two phase system :- दो phase को contact मे किये जाने के बहुत से तरीके है और प्रत्येक के लिए design equation unique होता है । किसी ideal flow patterns के लिए design eqn बिना किसी difficulty के प्राप्त की जा सकती है । किसी flow pattern की design eqn प्राप्त करने के लिए हम दो मे से एक काम कर सकते है।

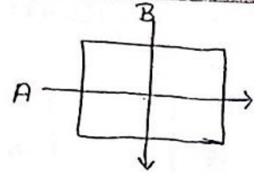
We may develope models to mirror actual flow closely.

We may calculate performace with ideal patterns which bracket actual flow.

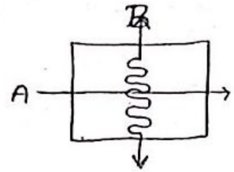
Plug A / Plug B
Counter current



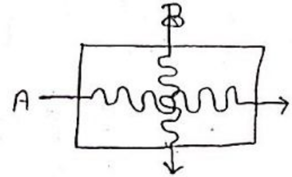
Plug A / Plug B
Co-current



Plug A / Plug B
Cross current



Plug A / mixed B



mixed A / mixed B

Transition state theory :- इस theory को हम absolute reaction rate theory भी कहते है। Reactant के product मे परिवर्तन की विस्तृत जानकारी के लिए इसे प्रयोग करते है। इसकी निम्न अभिकल्पनाये है।

(I) Reacting molecules सबसे पहले स्थाई activate complex बनाते है।

(II) साम्यावस्था मे प्राप्त सभी उत्पाद की rate समान होती है और जो $\frac{K_B T}{h}$ पर निर्भर करती है।

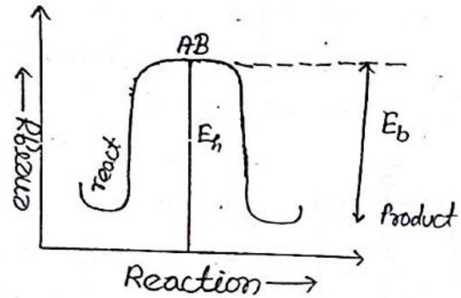
K_B = Boltzman constant = 1.38×10^{-16} erg/K

h = Plank constant = 6.024×10^{-24} erg

Scanned by CamScanner

Rate equation for bimolecular Reaction

$$A + B \longrightarrow AB \longrightarrow \text{Product}$$



$$\text{Rate} = \frac{K_B T}{h} C_{AB}$$

$$\because \quad K_c = \frac{[AB]}{[A][B]} = \frac{C_{AB}}{C_A \times C_B}$$

$$\therefore \quad \boxed{C_{AB} = K_c \cdot C_A \cdot C_B}$$

$$\therefore \quad \boxed{\text{Rate} = \frac{K_B T}{h} K_c \cdot C_A \cdot C_B}$$

Arrhenius Law :-

Under normal conditions the number of collision between the molecules of gases and liquid is so high that if any collision between reactant molecules results into the formation of the reaction product, all reactions would proceed virtually instantaneously. But it is not the case in actual practice. For a reaction to occur, it is first necessary to break or weaken the bonds between atoms and molecules of the reactants which require a definite amount of energy. If the colliding molecules do not posses this energy, a collision between them does not result in the formation of a new molecule.

For many reactions, the temperature dependence of the reaction rate constant, K, can be correlated by an equation of the type

$$K = K_0 e^{-E/RT} \quad \text{—①}$$

eqn ① is known as the Arrhenius equation / law.

Scanned by CamScanner

CHAPTER-3

Interpretation of Constant Volume Batch Reactor Data :-

Reactor :- इन equipment की सहायता से empirical information (परीक्षण सूचनायें) प्राप्त की जाती है। इन equipment को दो वर्गों मे बाटा गया है -

Batch reactor and flow reactor.

2010, **Constant density reaction system or Constant Volume Batch Reactor :-** Constant volume Batch Reactor से तात्पर्य constant volume reaction system से है। जब हम constant volume batch reactor को maintain करते है, तब हम वास्तव मे reactor का volume न लेकर reaction mixture का volume लेते है। यह reaction system जिसके volume मे change नही होता है, constant volume & constant density system कहलाता है।

Example :- माना एक gas phase reaction निम्नलिखित है -

$$A + 2B \longrightarrow 3R$$

इस reaction मे reactant के no. of mole product के no. of moles के बराबर है। अत: यह एक constant volume system है।

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \uparrow$$

किसी i component के लिए rate of reaction को निम्न प्रकार से प्रदर्शित करते है।

$$-r_i = -\frac{dN_i}{dt}$$

constant volume system के लिए

$$-r_i = \frac{1}{V}\left(-\frac{dN_i}{dt}\right)$$

$\because$ V constant है।

$$-r_i = -\frac{d(N_i/V)}{dt}$$

$$\boxed{-r_i = -\frac{dC_i}{dt}} \qquad \left\{C_i = \frac{N_i}{V}\right\}$$

$$\text{rate of reaction} = \frac{\text{moles of formed}}{\text{Volume of fluid \& time}}$$

Scanned by CamScanner

2011,

Reaction Mechanism:- It refers to a step or series of steps by which the initial reactants interact in the process of forming products.

A reaction usually does not take place in the single step as may be represented by the overall stoichiometric equation but rather takes place in a series of steps which when added gives the overall stoichiometric equation. These steps are the mechanism of the reaction.

Ex:- the reaction

$$2A + B \longrightarrow R + S$$

might take place as follows -

Step 1 - $A + B \longrightarrow AB$

Step 2 - $A + AB \longrightarrow A_2B$

Step 3 - $A_2B \longrightarrow AB + R$

Step 4 - $AB \longrightarrow S$

$$2A + B \longrightarrow R + S$$

The slowest step (in a series of steps) controls the rate of a chemical reaction as well as determines the form of overall rate equation.

2012, 2009,

Space Time:- किसी process के लिए प्राप्त वह समय जिसमे specific condition पर एक reactor मे volume of feed, reactor द्वारा treat होती है। इसे τ से denote करते है। इसकी unit sec, min, hr है।

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

Ex:- यदि space time 2 minute है तो इसका मतलब दो minute मे एक reactor volume of feed, reactor द्वारा treat कराई जाती है।

2011, 2009,

Space Velocity:- विशिष्ट आवश्यकताओं पर एकांक समय मे reactor मे treat हुए reactor volume of feed की संख्या space velocity कहलाती है। इसे S से denote करते है। यह space time का व्युत्क्रम है।

Scanned by CamScanner

Rate of Reaction for Ideal Gas :-

$$P_i V = RTN_i$$

$$P_i = \frac{N_i RT}{V}$$

$$\boxed{-r_i = -\frac{1}{RT}\frac{dP_i}{dt}}$$

$$\boxed{-r_i = \frac{dP_i}{dt}} \text{ Partial}$$

किसी भी component के लिए rate of reaction उसके partial pressure मे unit time मे प्राप्त होता है।

2019

Relation of Concentration and conversion of for constant-volume batch system :-

The concentration of A is the number of moles of A per unit volume.

$$C_A = \frac{N_A}{V}$$

if X_A is the fractional coversion of A

$$X_A = \frac{\text{moles of A reacted}}{\text{initial moles of A}}$$

N_{A0} = initial moles of A

$\therefore$ moles of A reacted $= N_{A0} \cdot X_A$

Material balance of A

A unreacted = A initially − A reacted

$$N_A = N_{A0} - N_{A0} \cdot X_A$$

$$N_A = N_{A0}(1 - X_A)$$

$$\therefore \quad C_A = \frac{N_A}{V}$$

$$\therefore \quad C_A = \frac{N_{A0}(1-X_A)}{V}$$

for constant-volume system, $V = V_0$

$$\therefore \quad C_A = \frac{N_{A0}(1-X_A)}{V_0}$$

$$\boxed{C_A = C_{A0}(1-X_A)}$$

where $C_{A0} = N_{A0}/V_0$

Scanned by CamScanner

Integral Method of Analysis of Rate data:-

Integral method के द्वारा order of reaction ज्ञात करने के लिए, we assume the reaction order and integrate the differential rate equation. Order को सही मानने के लिए concⁿ function और time मे ग्राफ खींचते है। यदि graph linear है, तब order ठीक है। यदि graph linear नहीं है तो हमारे द्वारा मानी गई value सही नहीं है और तब New value try करना चाहिए।

Uses:- The integral method is used for trial and error procedure to determine the reaction order.

इसके द्वारा विभिन्न temp पर rate constant तथा activation energy ज्ञात की जाती है। Integral method द्वारा kinetic data निकालने के कुछ नियम निम्न है -

1. constant volume system के लिए Reacting component 'A' हो तो Rate expression

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = Kf(C) \quad \text{—— (I)}$$

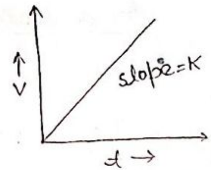
2. Rate equation को rearrange करने पर

$$-\frac{dC_A}{f(C)} = Kdt$$

यहाँ $f(C)$ केवल reacting material की concⁿ है। अतः इसे हम C_A से प्रदर्शित कर सकते है। दिये गए मानो से समाकलन करने पर

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A}\frac{dC_A}{f(C_A)} = K\int_0^t dt = Kt \quad \text{—— (II)}$$

3. $$-\int_{C_{A0}}^{C_A}\frac{dC_A}{f(C_A)}$$



Integral eqⁿ(2) मे numerical value को विपरित लगाकर c और t मे graph खींचा जाता है। graph से स्पष्ट है कि c(concⁿ function) v t. graph पर जो सीधी रेखा प्राप्त होती है इसका ढ़ालाव K है।

Scanned by CamScanner

4. अब दिए गए graph मे straight line एक बिन्दु से होकर जाती है तब मानी गई rate equation data को पूरी तरह संतुष्ट करती है। graph मे उपस्थित slope K के मान को बताता है।

5. **Integral Method for irreversible Unimolecular type First order reaction:-**

जब rate of reaction किसी एक reactant की सान्द्रता के directly समानुपाती हो तो reaction, first order reaction कहलाती है।

Consider the reaction

$$A \longrightarrow Products$$

The rate of disappearance of A

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = KC_A \qquad \left\{K = -\frac{d}{dt}\right\}$$

rearranging, we get

$$-\frac{dC_A}{C_A} = Kdt$$

Integrating the above equation within the limits

$$C_A = C_{A_0}, \quad t = 0$$

and $$C_A = C_A, \quad t = t$$

$$-\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = K\int_0^t dt$$

$$-\left[\ln C_A\right]_{C_{A_0}}^{C_A} = K[t]_0^t$$

$$-\ln\left[\frac{C_A}{C_{A_0}}\right] = Kt$$

$$\boxed{K = \frac{1}{t}\ln\frac{C_{A_0}}{C_A}}$$

Integral Method for irreversible Unimolecular type Second order reaction:-

जब rate of reaction किसी एक reactant की सान्द्रता के वर्ग के directly समानुपाती हो तो reaction, second order reaction कहलाती है।

for the reaction $2A \longrightarrow Products$

rate expression

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = KC_A^2$$

$$-\frac{dC_A}{C_A^2} = Kdt$$

$$-\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = K\int_0^t dt$$

Scanned by CamScanner

$$-\left[-\frac{1}{C_A}\right]_{C_{A0}}^{C_A} = Kt$$

$$\left[\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}\right] = Kt$$

$$\boxed{t = \frac{1}{K}\left[\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}\right]}$$

* This is the rate eqn of second order reaction in terms of concentration.

$$2A \longrightarrow Product$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = KC_A^2$$

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

$$-dC_A = +C_{A0}dX_A$$

$$C_{A0}\frac{dX_A}{dt} = KC_{A0}^2(1-X_A)^2$$

$$\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(1-X_A)^2} = KC_{A0}\int_0^t dt$$

$$\frac{X_A}{1-X_A} = KC_{A0}\cdot t$$

$$\boxed{\frac{1}{C_{A0}}\left[\frac{X_A}{1-X_A}\right] = Kt}$$

This is the rate eqn in term of conversion.

2017,

Zero-Order Reactions :-

जब rate of reaction किसी reactant की सान्द्रता के independent (अनाश्रित) हो, तो reaction, Zero-order reaction कहलाता है।

A reaction of zero order is represented as

$$A \longrightarrow Product$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = KC_A^0$$

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

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} dC_A = K\int_0^t dt$$

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

This is the rate eqn in term of concentration:

We have $C_A = C_{A0}(1-X_A)$

$$\therefore\ C_{A0} - C_{A0}(1-X_A) = Kt$$

$$C_{A0} - C_{A0} + C_{A0}\cdot X_A = Kt$$

$$\boxed{C_{A0}\cdot X_A = Kt}$$

This is the rate eqn in terms of conversion.

Scanned by CamScanner

2011,

Empirical Rate equation of n^{th} order:-

$$nA \longrightarrow \text{Product}$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = KC_A^{n}$$

Rearranging and integrating

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^{n}} = K\int_0^t dt$$

$$-\left[\frac{C_A^{-n+1}}{-n+1}\right]_{C_{A0}}^{C_A} = Kt$$

$$\frac{1}{(n-1)}\left[\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}}\right] = Kt \quad , \; n \neq 1$$

The dimensions of rate constant (K) for nth order reactions are $(time)^{-1}(concentration)^{1-n}$.

2008,

Differential Method of Analysis of Rate data:-

Differential method द्वारा सीधे ही rate eqn की testing की जा सकती है। Derivative $-\frac{dC_A}{dt}$ की सहायता से सभी term प्राप्त किये जाते हैं और प्रयोगों द्वारा इन्हें test किया जाता है।

Procedure:—

① किसी अभिक्रिया की mechanism लिखकर उससे rate equation प्राप्त करते हैं।

Rate eqn इस प्रकार होगा, $-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = Kf(C)$

② Concn and time के प्रयोग से प्राप्त data से graph खींचो।

③ इससे एक smoth curve बनेगा।

④ Curve का slope ज्ञात करो।

⑤ प्रत्येक सान्द्रता के लिए f(c) का मान निकालो।

⑥ $-r_A$ v/s f(c) में graph खींचो यदि एक सीधी रेखा मूल बिन्दु से होकर जाती है तब rate eqn ठीक है।

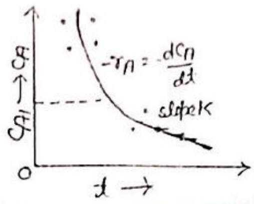
Procedure for analysis of the data by differential method when the rate is function of conc of only one reactant.

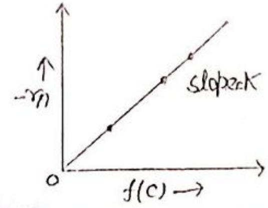
$$A \longrightarrow \text{Product}$$

① $-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = KC_A$

⑪ C_A व time के प्रयोग द्वारा प्राप्त data द्वारा graph खींचने पर।

③ इससे एक ~~smoth~~ smooth curve बनाया गया।





Scanned by CamScanner

2017

4. इस curve की सहायता से स्पर्शी खींचकर झुकाव ज्ञात किया किसी एक बिन्दु पर एवं विभिन्न सान्द्रताओं का सम्मिलित rate equation —

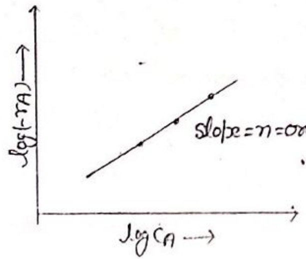
$$C_A, C_{A1}, C_{A2}, C_{A3}, ----$$

$$-r_A = -\frac{dC_A^n}{dt} = KC_A^n$$

दोनों ओर log लेने पर

$$\log(-r_A) = \log K + n\log C_A$$

5. $\log(-r_A)$ व $\log C_A$ से graph खींचो। यह सीधी रेखा का झुकाव n के बराबर है और अन्तः खण्ड K को प्रदर्शित करता है।



Determination of order for A ⟶ Product

Difference between Integral and differential Method :-

Integral method मे एक निश्चित rate eq^n मानी जाती है और समाकलन गणित प्रयोग करते है और अंत मे conc^n function और time मे graph खींचते है। जिससे सीधी रेखा प्राप्त होती है।

Differential method मे भी एक निश्चित rate eq^n लेते है। दिये गये data पर सीधे ही अर्थात बिना समाकलन के निरीक्षण करते है। (concentration function v/s time yield a straight time.)

Integral method	Differential method
1. समाकलन विधि सरल है।	1. अवकलन विधि सरल नहीं है।
2. जब Smallered data हो तो integral method use करते है।	2. More accurate and large amount data के लिए diff. method use करते है।
3. Simple rate equation के लिए useful है।	3. यह more complicated eq^n के लिए useful है।
4. Integral method केवल particular form of rate eq^n का निर्धारण करता है।	4. यह data के लिए fit rate eq^n को develope भी करता है।

अत: ~~generally~~ पहले integral method का use करते है। यदि यह निरीक्षण करने पर सफल नही है तब differential method का use करते है।

~~Rate~~ Temp. & Reaction Rate :-

किसी भी reaction का rate temp. पर आधारित है। Temp. बढ़ने पर किसी भी reaction का rate बढ़ जाता है।

rate of reaction

$$-r_A = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = KF(C) \quad \text{---} (1)$$

इस Reaction से स्पष्ट है कि unit volume मे किसी भी reaction का temp. बढ़ने पर No. of molecules की संख्या बढ़ती है।जिससे rate of reaction बढ़ जाता है।

from Arrhenius law

$$K \propto T^m e^{-E/RT} \qquad 0 \leq m \leq 1$$

$$K = K_0 T^m e^{-E/RT}$$

$$K = K_0 e^{-E/RT}$$

$$\boxed{K = \frac{K_0}{e^{E/RT}}} \qquad \boxed{E = J/mole}$$

K_0 : frequency factor

K = Rate constant

for Arrhenius law

~~$K \propto T^{1/2} e^{-E/RT}$~~

$$K \propto e^{-E/RT}$$

for collision theory

$$K \propto T^{1/2} e^{-E/RT}$$

for transition state theory

$$K \propto T e^{-E/RT}$$

Scanned by CamScanner

Ideal Reactor

Classification of Chemical Reactors

1. Classification according to the flow pattern of the reaction mixture :- flow pattern of the reaction mixture के आधार पर reaction को दो भागो में बाँटा जा सकता है।

ⓐ Stirred tank reactor
ⓑ Tubular Reactor

(a) Stirred Tank Reactor :- ऐसे reactor मे reaction के लिए एक tank होता है। जिसमे Agitator लगा होता है। जो feed की mixing का कार्य करता है। इस reactor मे composition और temp. किसी भी बिन्दु पर समान होता है। ये निम्न प्रकार के होते है -

(i) Mixed Reactor
(ii) Back mixed or constant stirred tank reactor

(b) Tubular Reactor :- इस प्रकार के reactor को plug flow reactor भी कहते है। इस प्रकार के reactor मे fluid का flow orderly होता है। जिसमे कोई भी fluid का element अपने आगे अथवा पीछे वाले element को अपने आगे mix नही करता है। इस प्रकार के reactor मे सभी बिन्दुओ पर temp. और composition भिन्न-भिन्न होता है।

2008.
2. Classification according to the mode of operation :- Mode of operation के आधार पर reactor को reactant के inlet और product के outlet के base पर classified किया जाता है। जो निम्न है -

ⓐ Batch Reactor
ⓑ Semi Batch Reactor
ⓒ Continious Reactor

Scanned by CamScanner

2011,
(a) **Batch Reactor :-** इस प्रकार के reactor में reaction mixture की property time के अनुसार change होती रहती है। इस reactor में reaction step time के अनुसार बदलता रहता है।

इस प्रकार के reactor में reactants को fill up करने के बाद कुछ समय तक reaction के लिए छोड़ दिया जाता है। फिर product को discharge कर लेते हैं।

यह process continuous चलता रहता है। इस प्रकार के reactor में unsteady state operation होता है। इसके अनुसार composition समय के अनुसार परिवर्तित होता रहता है। किसी भी एक निश्चित समय पर Reactor में सभी point पर composition समान रहता है। इसमें Reaction time तथा residence time same होता है।

Advantage of batch Reactor :-

(i) इसका construction simple होता है।

(ii) इसको आसानी से operates किया जा सकता है।

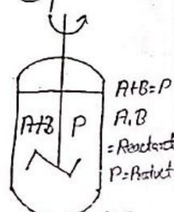
(iii) अन्य reactor की अपेक्षा cost कम पड़ता है।

(iv) यह operation के लिए flexible है।

Disadvantage of batch Reactor :-

(i) Per unit volume production के लिए laboure charge अधिक पड़ता है।

(ii) Large scale production के लिए उपयुक्त नहीं है।



(iii) Different batchs से same quality का product प्राप्त करना कठिन है।

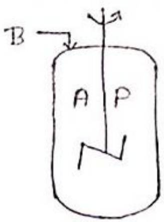
Uses or Application :- Batch reactor का use small scale production के लिए किया जाता है। जैसे - Pharmacuticals, Dyes, Dye intermediates में इसका प्रयोग किया जाता है।

Scanned by CamScanner

(b) Semi-Batch Reactor :- इस प्रकार के reactors मे एक reactant को initially charge कर लेते हैं। और इसे reactant को एक निश्चित time period के आधार पर continuously add करते रहते हैं।

इस प्रकार के reactors मे reaction speed को आसानी से control किया जा सकता है क्योंकि added reactant को इसी के अनुसार कम या ज्यादा add करते हैं।

Example के तौर पर जब reaction की heat या temp अधिक हो जाये तो added reactants को कम या ज्यादा add करके उसे control किया जा सकता है।



A = 1st reactant
B = 2nd reactant
P = Product

Advantage:-

(i) Reaction speed को आसानी से control किया जा सकता है।
(ii) Construction simple होता है।
(iii) Temp. को आसानी से control किया जा सकता है।

Disadvantage:-

(i) Per unit volume production के लिए labour charge अधिक पड़ता है।
(ii) Large scale production कठिन होता है।
(iii) Clearing a certain time period.
(iv) Poor quality of product.

(C) Continuous Reactor :- इस प्रकार के reactor मे process parellel मे होते हैं। इसमे non-productive operations पर time waste नही होता है।

Scanned by CamScanner

Advantage:-

(i) यह large production के लिए उपयुक्त है।

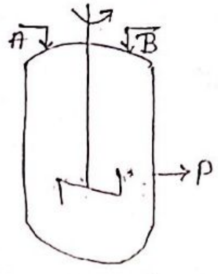
(ii) यह non-productive operation पर temp. waste नहीं होता है।

(iii) Per unit volume production के लिए batch reactor की अपेक्षा labour charge कम पड़ता है।

(iv) Product की ~~quat~~ quality अच्छी और same होती है।

Disadvantage:- Initial cost अधिक पड़ती है (Batch reactor की अपेक्षा)।

coiled tube reactor



continuous reactor

3. Classification according to the condition of heat Transfer:-

इस प्रकार के reactor को chemical reaction के द्वारा heat release or absorption के आधार पर classified किया गया है। Heat के release या absorption होने की मात्रा reactor में temp change को सूचित करता है। यह temp. difference reactor और sorrounding के बीच उत्पन्न होता है। इस प्रकार की reactor निम्न है -

(a) Adiabatic reactor

(b) Isothermal reactor

(a) Adiabatic Reactor:- जब reactor और sorrounding के बीच किसी प्रकार का heat transfer न हो तो इस प्रकार के reactor को adiabatic reactor कहते हैं। इस प्रकार के reactor में release or absorption heat, chemical conversion के द्वारा होता है।

Scanned by CamScanner

(b) Isothermal Reactor:- जब heat surrounding तथा reactor के बीच transfer होकर reactor में temp को constant रखती है तो इस प्रकार के reactor को Isothermal reactor कहते हैं।

4. Classification according to variations in the process variables with time:- इस प्रकार के reactor को निम्न प्रकार वर्गीकृत किया जा सकता है -

(a) Steady state condition

(b) Unsteady state condition

(a) Steady state condition:- यदि reactants और products के concentration reaction temp., reaction rate और अन्य process variable समय के साथ change नही होते है तो इस प्रकार के reactor steady state condition के अन्तर्गत operate होते है।

(b) Unsteady state condition:- जब process variable, reactor के अन्दर किसी निश्चित point पर समय के साथ change होता है तो reactor unsteady state condition के अन्तर्गत operate होगा।

Exp:- सभी batch reactor, unsteady state के अन्तर्गत operate होते है।

5. Classification according to the constructional features:- इस प्रकार के reactor को उनके design और construction के आधार पर classified किया गया है। जो निम्न है-

(a) Tanks

(b) Columns or Tower (Packed)

(c) Fixed bed

(d) Moving bed

(e) Fluidised bed reactor, etc.

Scanned by CamScanner

Constant flow stirred tank reactor or continuous stirred tank reactor (C.S.T.R.):-

इसे mix flow reactor कहते है। यह भी chemical industry मे common use किया जाता है। इसका प्रयोग product mix मे continuous inflow के लिए और product mixture मे outflow के लिए किया जाता है।

इस reactant mixture का एक निश्चित Pool सदैव maintain किया जाता है। इस mix को steady state पर run किया जाता है तथा यह तब तक किया जाता है जब तक कि पूरी तरह निश्चित नही हो जाता है।

इस अभिक्रिया दर के दौरान conc^n temp या अभिक्रिया दर मे अपेक्षा नही होता है। C.S.T.R. द्वारा good temp. को नियन्त्रित कर maintain किया जाता है। C.S.T.R. को good thermal condition मे operate किया जा सकता है। जहाँ heat of reaction high हो।

C.S.T.R. मे reactant के अन्य volume की आवश्यकता होगी जिससे की resistance time अधिक हो।

इस प्रकार के reaction मे conversion of reactant per unit volume of reactor flow reactors की अपेक्षा बहुत कम होता है। High conversion के लिए अत्यधिक बड़े reactions की आवश्यकता होती है। C.S.T.R. का high pressure पर प्रयोग नही किया जा सकता है। बहुत तेज reaction के लिए C.S.T.R. अनुकूल नही होता है। C.S.T.R. का use mainly liquid phase reactions (at low or medium pressure) के लिए use किया जाता है। यदि Isothermal process से प्राप्त heat सन्तोषजनक हो तो ये high heat of reaction के लिए प्रयोग किये जाते हैं।

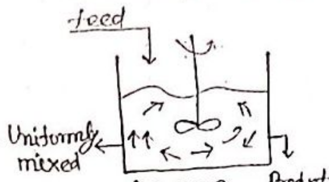


fig. for C.S.T.R.

Uses :- C.S.T.R. का use single or multiple series के रूप मे किया जाता है।

Scanned by CamScanner

2007|

Fixed Bed Reactor:-

Fixed bed reactor एक प्रकार का tubular reactor होता है। reactor को ठोस उत्प्रेरक से भर दिया जाता है।

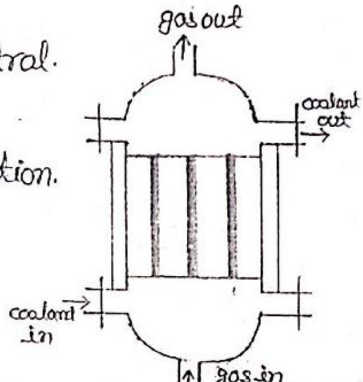
इसमे बड़े व्यास का cylinder होता है। जिसमे multiple catalyst या parallel क्रम मे tubes लगे रहते है। इस reactor मे lower pressure drop के लिए बड़े आकार के उत्प्रेरक का प्रयोग किया जाता है।

Advantage :-

1. Regeneration of catalyst.
2. Suitable for high heat effective reaction.
3. Big conversion per unit volume of catalyst.
4. Good temp control.

Disadvantage :-

1. Complex construction.
2. High cost.



Fluidised Bed Reactor:-

यह another catalystic reactor है, जो commonly use किया जाता है। इसमे एक vertical, बेलनाकार पात्र होता है। जिसमे fine solids catalyst particles भरे रहते है।

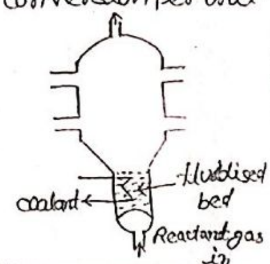
fluid steam bottom से प्रवेश कराया जाता है। fluid steam के flow rate को इतना रखा जाता है कि catalyst बाहर आए और ये steam suspended हो जाए। इस condition मे सभी catalyst boil liquid की भाँति व्यवहार करते है। परिणाम स्वरूप reactant mixture का निर्माण होता है तथा सम्पूर्ण bed के लिए temp uniform रहता है।

Advantage :- (i) Regeneration of catalyst. (ii) Good temp control. (iii) Suitable for high heat effective reaction (iv) Big conversion per unit volume of catalyst.

Disadvantage :-

(i) Complex construction.

(ii) High cost.



Scanned by CamScanner

2019,

Ideal Batch Reactor :- Batch reactor के case में किसी time t पर पूरी reaction zone का composition uniform रहता है।

Reactor के भीतर: limiting component A का किसी time t पर material balance करने पर (mole basis पर) –

$$\begin{pmatrix}\text{Rate of flow} \\ \text{of A into reactor}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Rate of flow} \\ \text{of A out reactor}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Rate of} \\ \text{disappearance} \\ \text{of A by chemical} \\ \text{reaction}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Rate of accumulation} \\ \text{of A within the} \\ \text{reactor}\end{pmatrix} \quad \text{—(1)}$$

Batch Reactor के case में reaction के दौरान कोई भी fluid न तो reactor में प्रवेश करता है और न ही बाहर निकलता है।

Inflow of A = out flow of A = 0

तब equation निम्न प्रकार होगी।

$$\begin{pmatrix}\text{Rate of disappearance of} \\ \text{A by chemical reaction} \\ \text{in mole/time}\end{pmatrix} = -\begin{pmatrix}\text{Rate of accumulation} \\ \text{of A within the} \\ \text{reactor mole/time}\end{pmatrix} \quad \text{—(ii)}$$

Rate of disappearance of A by chemical reaction in mole/time in reaction volume, $V = (-r_A)V$

mole of A feed $= N_{A0}$

conversion of A at time $t = X_A$

$\therefore$ moles of A reacted $= N_{A0} \cdot X_A$

moles of A remained in the reactor at time $t = N_A$

$\because$ Moles of A remained at t = moles of A feed at t − moles of A reacted upto t

$$N_A = N_{A0} - N_{A0} \cdot X_A$$

$$N_A = N_{A0}(1 - X_A)$$

$\therefore$ Rate of accumulation of A within the reactor in moles/time

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

Scanned by CamScanner

Replacing the terms in eqⁿ (ii), we get

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

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

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

Integrating the above eqⁿ with limit

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

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

यह एक general eqⁿ है जो isothermal & non-isothermal operation मे X_A conversion को प्राप्त करने मे लगा समय है। for constant volume reactor

$V = V_0$ is constant

$$t = \frac{N_{A0}}{V_0}\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(-r_A)}$$

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

यह एक batch reactor के general case के लिए performance eqⁿ है।

2012.

Space Time :- किन्ही दी हुई condition मे एक reactor volume feed को process करने मे लगा समय space time कहलाता है। इसे τ से प्रदर्शित करते है।

2012.

Space Velocity :- किन्ही दी हुई condition के एकांक समय मे process किये गये volume of reactor feed की संख्या space velocity कहलाती है। इसे S के द्वारा प्रदर्शित किया जाता है जो τ का व्युत्क्रम है।

$$\boxed{\tau = \frac{1}{S} = \frac{C_{A0}\cdot V}{F_{A0}} = \frac{V}{V_0}}$$

जहाँ, V_0 = volumetric feed F_{A0}/C_{A0}

Scanned by CamScanner

2017

Steady state mixed flow reactor/CSTR :-

Mixed flow reactor में पूरी performance eqn के दौरान composition uniform में होता है। जो कि reactor के प्रति: reactant संगठन A का सदैव एक सा material balance लेने पर प्राप्त किया जा सकता है।

Material balance of A on mole basis over reactor is -

$$\begin{pmatrix}\text{Input of A} \\ \text{to the reactor}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{output of A} \\ \text{from the reactor}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{disappearance of} \\ \text{A by reactant}\end{pmatrix} + (\text{accumulation of A with reactor})$$

for mixed flow reactor (CSTR) the fourth term of eqn is zero.

$$\therefore \begin{pmatrix}\text{Input of A to} \\ \text{the reactor}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{output of A} \\ \text{from the reactor}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{disappearance} \\ \text{of A by reactant}\end{pmatrix}$$

Let, F_{A0} = molar feed of component A to the reactor

V = Volume of reactor

[illegible]

V_0 = Volumetric feed rate

We have,

$$F_{A0} = C_{A0} \cdot V_0$$

X_A = conversion of component A

Molar flow rate of A to the reactor = F_{A0}

The molar rate of at which A is reaching is system = $F_{A0} \cdot X_A$

$$F_{A0} \cdot X_A = \frac{\text{moles of A fed}}{\text{time}} \times \frac{\text{mole A reacted}}{\text{moles of A fed}}$$

$$\frac{\text{moles of A reacted}}{\text{time}} = F_{A0} \cdot X_A$$

Molar flow rate of A leaving the reactor = F_A

$$\begin{pmatrix}\text{Molar flow rate} \\ \text{at which A is} \\ \text{fed to the reactor}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{molar rate at} \\ \text{which A is} \\ \text{reacted in} \\ \text{reactor}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{molar rate at} \\ \text{which A leaves} \\ \text{the reactor}\end{pmatrix}$$

$$F_{A0} - F_{A0} X_A = F_A$$

Input of A from reactor = $F_A \cdot F_{A0}(1 - X_A)$

Rate of disappearance of A by reaction within the reactor = $(-r_A)V$

Scanned by CamScanner

2019

Steady state mixed flow reactor/CSTR :-

Mixed flow reactor मे पूरि performance eqn के दौरान composition uniform मे होता है। जो कि reactor के प्रति: reactant संगठन A का हर्वत्र एक सा material balance लेने पर प्राप्त किया जा सकता है।

Material balance of A on mole basis over reactor is -

$$\begin{pmatrix}\text{Input of A}\\ \text{to the reactor}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{output of A}\\ \text{from the reactor}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{disappearance of}\\ \text{A by reactant}\end{pmatrix} + (\text{accumulation of A with reactor})$$

for mixed flow reactor (CSTR) the fourth term of eqn is zero.

$$\therefore \begin{pmatrix}\text{Input of A to}\\ \text{the reactor}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{output of A}\\ \text{from the reactor}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{disappearance}\\ \text{of A by reactant}\end{pmatrix}$$

Let, F_{A0} = molar feed of component A to the reactor

V = Volume of reactor

C_{A0} = molar conc of A in stream entering

V_0 = Volumetric feed rate

We have,

$$F_{A0} = C_{A0} \cdot V_0$$

X_A = conversion of component A

Molar flow rate of A to the reactor = F_{A0}

The molar rate of at which A is reaching is system = $F_{A0} \cdot X_A$

$$F_{A0} \cdot X_A = \frac{\text{moles of A fed}}{\text{time}} \times \frac{\text{mole A reacted}}{\text{moles of A fed}}$$

$$\frac{\text{moles of A reacted}}{\text{time}} = F_{A0} \cdot X_A$$

Molar flow rate of A leaving the reactor = F_A

$$\begin{pmatrix}\text{Molar flow rate}\\ \text{at which A is}\\ \text{fed to the reactor}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{molar rate at}\\ \text{which A is}\\ \text{reacted in}\\ \text{reactor}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{molar rate at}\\ \text{which A leaves}\\ \text{the reactor}\end{pmatrix}$$

$$F_{A0} - F_{A0} X_A = F_A$$

Input of A from reactor = $F_A \cdot F_{A0}(1-X_A)$

Rate of disappearance of A by reaction with in the reactor = $(-r_A)V$

Scanned by CamScanner

Substituting the values of terms

$$F_{A0} = F_{A0}(1-X_A) + (-r_A)V \quad \text{—(I)}$$

$$F_{A0} X_A = (-r_A)V \quad \text{—(II)}$$

Rearranging (I) and (II) we get

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

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

यह Mixed flow reactors की वांछित ~~performance~~ performance equation है जो ε_A के किसी भी value के लिए applicable है।

2012, 2011, 2010, (~~Constant density Reaction System~~)

Steady state Plug Flow Reactor :-

Plug flow reactor में composition flow path के साथ-साथ बदलता (along vary) करता है।

For any component A material balance on mole basis on differential element of volume dV is -

$$\begin{pmatrix}\text{Input of A in}\\ \text{mole/time to dV}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{output of A in}\\ \text{mole/time from dV}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Rate of disappearance}\\ \text{of A by reaction}\\ \text{with in dV}\end{pmatrix} - \begin{Bmatrix}\text{Rate of accumulation}\\ \text{of A with in dV}\end{Bmatrix}$$

for steady state the fourth term of above eq^n in zero.

$$\begin{pmatrix}\text{Input of A in}\\ \text{mole/time to}\\ \text{dV}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{output of A in}\\ \text{mole/time from}\\ \text{dV}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Rate of disappearance}\\ \text{of A by reaction}\\ \text{with in dV}\end{pmatrix}$$

Input of A $= F_A$

output of A mole/time $= F_A + dF_A$

Rate of disappearance of A by reaction $= (-r_A)\,dV$

$$= \frac{\text{mole of A reacting} \times \text{volume}}{(\text{time})(\text{volume of fluid})}$$

Putting the value of these three terms in eq^n

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_A)dV$$

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

Scanned by CamScanner

$$F_A = F_A - F_{A0} \cdot dX_A + (-r_A)dV$$

$$\boxed{F_A \, dX_A = (-r_A)dV}$$

This equation is accounting for A in the differential section of reaction volume dV for a reactor as a whole this eqⁿ must be integrated F_{A0} in equation is constant but $(-r_A)$ certainly depends upon the conversion.

So rearranging the term according by -

$$\int_0^V \frac{dV}{F_{A0}} = \int_0^{X_{AF}} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

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

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

यह Plug flow reactor का performance equation है। इस equation की सहायता से हम दिये गये flow rate और conversion के लिए reactor size ज्ञात कर सकते हैं।

If feed on which conversion is based enters the reactor. Partially converted then we have

$$\frac{V}{F_{A0}} = \int_{X_{Ai}}^{X_{AF}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_{X_{Ai}}^{X_{AF}} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

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

$$dX_A = -\frac{1}{C_{A0}} dC_A$$

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

$$\tau = -\int_0^{C_{AF}} \frac{dC_A}{-r_A}$$

$$\tau = \frac{V}{v_0} = C_{A0} \int_0^{X_{AF}} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

$$\boxed{\tau = -\int_{C_{A0}}^{C_{AF}} \frac{dC_A}{-r_A}} \text{ for any } \varepsilon_A$$

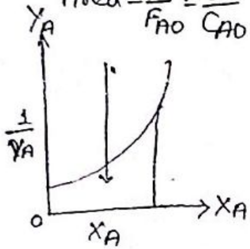
where X_{Ai} is concentration of A at inlet & X_{AF} is concentration at outlet of reactor

Scanned by CamScanner

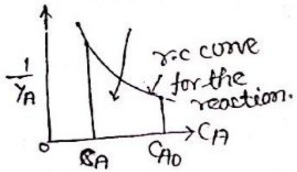
for constant volume reactor.

General case

Area $= \frac{V}{F_{A0}} = \frac{t}{C_{A0}}$



Area $= t = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}}$



constant density system only

2011, 2008, 2007,

Holding Time & Space Time for flow system:-

$$\tau = \left(\frac{\text{time required to process}}{\text{one reactor volume of feed}}\right)$$

$$= \frac{V}{v_0} = \frac{C_{A0}V}{F_{A0}} \text{ hour}$$

$\bar{t}$ = mean residence time of flowing material in the reactor

$$= C_{A0}\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)(1+\varepsilon_A X_A)} \text{ (h)}$$

इसी प्रकार के constant volume reaction के लिए $\tau = \bar{t} = \frac{V}{v_0}$

for variable volume reactor $\tau \neq \bar{t}$ for $\varepsilon_A \neq 0$

Scanned by CamScanner