

## EXEMPLE D'APPLICATION BATCHREACTOR

### INDUSTRIE ALIMENTAIRE

## OXYDATION BATCH DE LA SAUCE TOMATE

#### OBJECTIFS DE CET EXEMPLE

L'intérêt principal de cet exemple est la possibilité pour l'utilisateur de décrire ses propres modèles cinétiques grâce à l'utilisation du mode avancé de Simulis Reactions, serveur de réactions chimiques utilisé dans BatchReactor.

Cet exemple, pris dans le domaine de la transformation alimentaire, traite des réactions de certains constituants de la sauce tomate lors de la fabrication du produit, tels que l'acide ascorbique, l'acide chlorogénique et le  $\beta$ -carotène. Les réactions étudiées concernent l'oxydation et la dégradation de l'acide ascorbique, l'oxydation de l'acide chlorogénique et l'isomérisation du  $\beta$ -carotène. Le transfert d'oxygène influençant les réactions d'oxydation est également représenté par une réaction chimique dans laquelle le réactif est l'oxygène en phase gazeuse et le produit est l'oxygène dissous.

La modélisation mathématique des mécanismes réactionnels (loi d'Arrhenius avec différents jeux de paramètres dépendant du domaine de température et de la loi de transfert d'oxygène) utilise des réactions spécifiques qui ne figurent pas dans les bibliothèques de réactions chimiques standards comme Simulis Reactions.

DIFFUSION	<input checked="" type="checkbox"/> Libre internet	<input type="checkbox"/> Réservée aux clients ProSim	<input type="checkbox"/> Réduite	<input type="checkbox"/> Confidentielle
-----------	--	--	----------------------------------	---

FICHIERS BATCHREACTOR CORRESPONDANTS	<a href="#">BATCHREA_E02_FR – Sauce tomate Essai 050C.pbpr</a> <a href="#">BATCHREA_E02_FR - Sauce tomate Essai 070C .pbpr</a> <a href="#">BATCHREA_E02_FR - Sauce tomate Essai 095C.pbpr</a> <a href="#">BATCHREA_E02_FR - Sauce tomate Essai 105C.pbpr</a>
---	---

*Il est rappelé au lecteur que ce cas d'utilisation est un exemple et ne doit pas être utilisé à d'autres fins. Bien que cet exemple soit basé sur un cas concret, il ne doit pas être considéré comme cas d'utilisation typique, et les données utilisées ne sont pas toujours les données disponibles les plus précises. ProSim se dégage de toute responsabilité pour tout dommage provenant de l'utilisation des résultats de calculs basés sur cet exemple.*

## TABLE DES MATIERES

<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>3</b>
<b>2. MECANISME REACTIONNEL</b>	<b>4</b>
<b>3. CONSTITUANTS</b>	<b>5</b>
<b>4. MODELE THERMODYNAMIQUE</b>	<b>6</b>
<b>5. MODELE CINETIQUE</b>	<b>7</b>
<b>6. IMPLEMENTATION DU MODELE CINETIQUE EN UTILISANT SIMULIS REACTIONS</b>	<b>8</b>
<b>7. SIMULATION</b>	<b>16</b>
7.1. Description du procédé	16
7.2. Résultats	18
<b>8. BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>20</b>
<b>9. NOMENCLATURE</b>	<b>21</b>

## 1. INTRODUCTION

Cet exemple présente l'étude des réactions qui interviennent lors de la production de la sauce tomate au cours de la transformation des tomates fraîches en sauce concentrée.

Cinq réactions principales sont étudiées :

- l'oxydation de l'acide ascorbique
- la dégradation de l'acide ascorbique
- l'oxydation de l'acide chlorogénique
- l'isomérisation du  $\beta$ -carotène
- le transfert d'oxygène en phase liquide

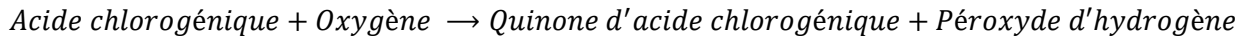
En ce qui concerne les phénomènes d'oxydation, l'acide ascorbique réagit en contact avec l'oxygène pour donner de l'acide déhydroascorbique et du peroxyde d'hydrogène, tandis que l'acide chlorogénique réagit avec l'oxygène pour donner de la quinone ainsi que du peroxyde d'hydrogène. On observe que ces deux réactions sont limitées par le transfert d'oxygène dans la phase liquide où elles ont lieu. Ce transfert doit être pris en compte afin que le modèle représentant le procédé soit le plus précis possible. Dans le processus d'isomérisation, le réactif est le E-carotène (trans-isomère) qui devient le Z-carotène (cis-isomère). Enfin, en ce qui concerne la dégradation de l'acide ascorbique, on considère qu'une molécule de ce constituant donne une molécule d'acide ascorbique dégradé.

On considère également que toutes ces réactions suivent la loi d'Arrhenius, les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur exponentiel proviennent de [BRA12]. Il est à noter que les paramètres de ces lois d'Arrhenius dépendent de la gamme de température.

## 2. MECANISME REACTIONNEL

Le mécanisme réactionnel pris en compte au cours de la transformation de tomates fraîches en sauce concentrée est le suivant :

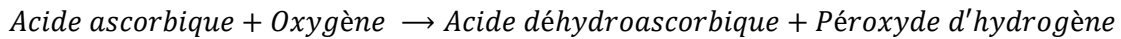
- ✓ Oxydation de l'acide chlorogénique :



soit :



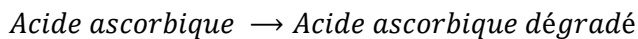
- ✓ Oxydation de l'acide ascorbique



soit :



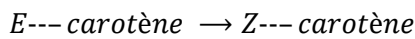
- ✓ Dégradation thermique de l'acide ascorbique :



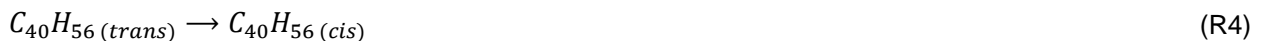
soit :



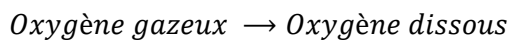
- ✓ Isomérisation du  $\beta$ -carotène



soit :



- ✓ Transfert d'oxygène :



soit :



### 3. CONSTITUANTS

Les constituants pris en compte dans la simulation figurent dans le tableau ci-dessous :

Nom	Numéro CAS
Oxygène (phase gazeuse) (*)	
Oxygène (phase liquide) (*)	
Eau (*)	7732-18-5
Peroxyde d'hydrogène (*)	7722-84-1
Acide ascorbique (*)	50-81-7
Acide ascorbique dégradé (*)	
Acide déhydroascorbique	
Acide chlorogénique	
Quinone d'acide chlorogénique	
E-carotène	
Z-carotène	
Matière sèche	

Les constituants suivis d'un astérisque proviennent de la base de données standard de Simulis Thermodynamics, serveur de calculs de propriétés physico-chimiques et d'équilibres entre phases utilisé dans BatchReactor. Les propriétés physico-chimiques stockées dans cette base de données sont issues de la base DIPPR [ROW15].

Les deux « types » d'oxygènes proviennent du constituant « oxygène » présent dans cette base de données. Les corrélations de leur pression de vapeur respectives sont modifiées de façon à ce que « l'oxygène liquide » ne soit pas volatile et que « l'oxygène gazeux » soit incondensable. De plus, les numéros CAS correspondants ont été changés en numéros arbitraires.

$$\ln(P^0) = A + \frac{B}{T} + C \times \ln(T) + D \times T^E \quad (\text{Equation 101})$$

Coefficient	“Oxygène gazeux”	“Oxygène liquide”
A	30	-30
B, C, D, E	0	0

Le constituant « acide ascorbique dégradé » provient du constituant « acide ascorbique », dont seul le numéro CAS a été modifié en numéro arbitraire.

Les autres constituants (acide déhydroascorbique, acide chlorogénique, quinone d'acide chlorogénique, E-carotène, Z-carotène et matière sèche) ont été créés en utilisant la fonction « Ajouter un nouveau constituant » dans Simulis Thermodynamics. Leurs propriétés sont les suivantes :

- |  |                                       |
|--|---------------------------------------|
| ✓ Numéro CAS                                       | : Numéro arbitraire                   |
| ✓ Formule chimique                                 | : Extraite de la documentation        |
| ✓ Poids moléculaire                                | : Extraite de la documentation        |
| ✓ Enthalpie de formation du gaz parfait à 25°C     | : 0 J/mol                             |
| ✓ Chaleurs spécifiques massiques vapeur et liquide | : Identiques à celle de l'eau         |
| ✓ Pression de vapeur saturante                     | : Choisie pour éviter la vaporisation |

$$\ln(P^0) = -30 \quad (\text{Equation 101})$$

- |                             |                              |
|-----------------------------|------------------------------|
| ✓ Enthalpie de vaporisation | : 0 J/mol                    |
| ✓ Masse volumique liquide   | : Identique à celle de l'eau |

Toutes les données expérimentales étant relatives à la quantité de matière sèche dans le système, le constituant « matière sèche » a donc été créé. Un poids moléculaire de 1 g/mol est adopté. Ce constituant est considéré comme étant un solide insoluble.

#### 4. MODELE THERMODYNAMIQUE

Les réactions se produisent à une température allant jusqu'à 105°C et à pression atmosphérique, la phase gaz est supposée suivre la loi des gaz parfaits.

La phase liquide contient un solide insoluble, la matière sèche. Ce solide a été représenté par un liquide non-volatile (voir § 3) qui doit être exclu de la phase liquide pour les calculs d'équilibre liquide-vapeur. En effet, dans le cas contraire il modifierait les compositions réelles de la phase liquide et donc de la constante d'équilibre liquide-vapeur de l'eau, le constituant volatile. Ainsi, le modèle « Solides exclus de la phase liquide » a été sélectionné pour calculer les fugacités en phase liquide.

## 5. MODELE CINETIQUE

[BRA12] a développé un modèle mathématique pour les réactions se produisant au cours de la production de sauce tomate (transformation de tomates fraîches en sauce concentrée).

- ✓ Vitesse d'oxydation de l'acide chlorogénique :

$$r_{ACHL} = k_{ACHL}^0 \times \exp\left(\frac{-Ea_{ACHL}}{RT}\right) \times [ACHL] \quad (R1)$$

- ✓ Vitesse d'oxydation de l'acide ascorbique :

$$r_{AASC} = k_{AASC}^0 \times \exp\left(\frac{-Ea_{AASC}}{RT}\right) \times [AASC] \quad (R2)$$

- ✓ Vitesse de dégradation de l'acide ascorbique :

$$r_{AASC(dégrad.)} = k_{AASC(dégrad.)}^0 \times \exp\left(\frac{-A_{AASC(dégrad.)}}{T}\right) \times [AASC] \quad (R3)$$

- ✓ Vitesse d'isomérisation du  $\beta$ -carotène :

$$r_{Caro} = k_{Caro}^0 \times \exp\left(\frac{-Ea_{Caro}}{RT}\right) \times [E-Carotène] \quad (R4)$$

- ✓ Vitesse du transfert d'oxygène :

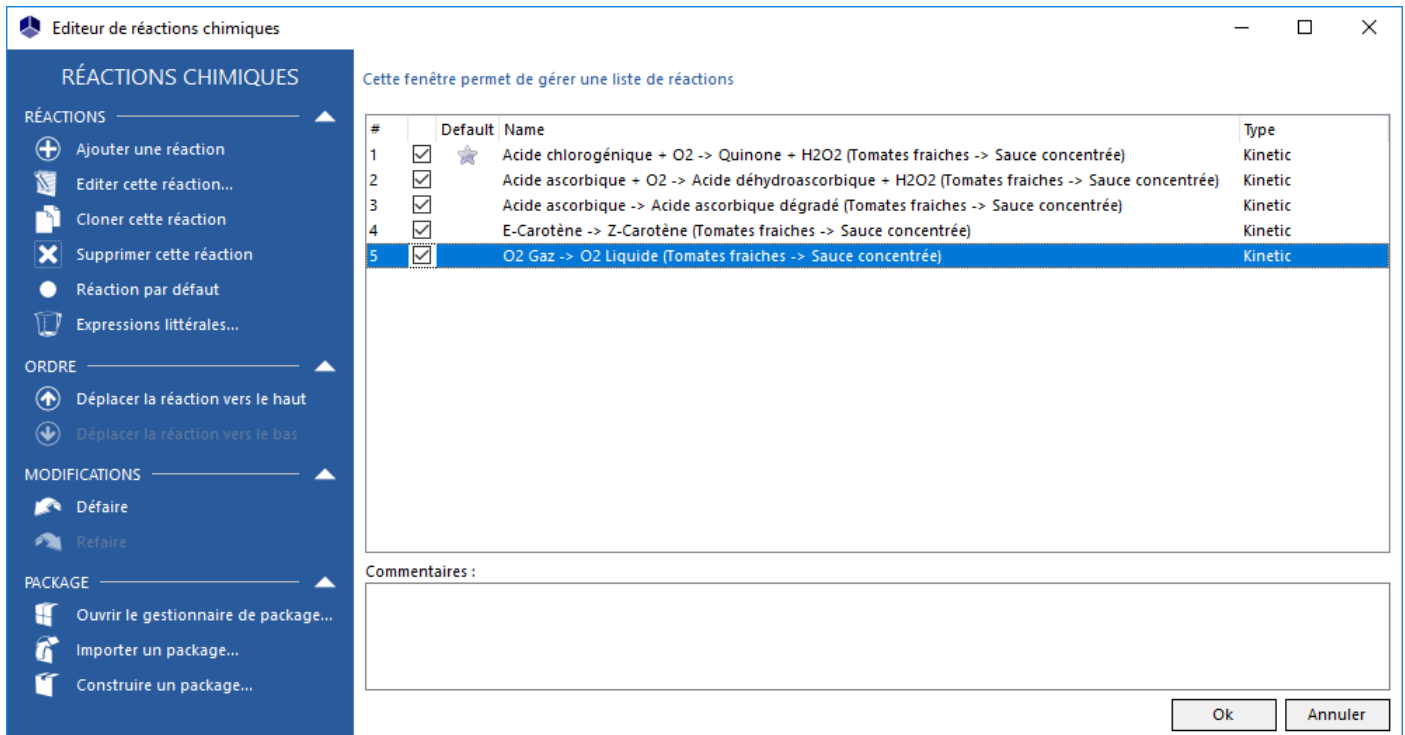
$$r_{O_2} = k_L a_{O_2}^0 \times \exp\left(\frac{-A_{O_2}}{T}\right) \times ([O_2(sat.)] - [O_2(l)]) \quad (R5)$$

Tous les paramètres provenant de [BRA12] sont présentés dans le tableau ci-dessous. En dehors des gammes de température indiquées, on considère que les réactions correspondantes ne se produisent pas, i.e.  $r_i = 0$ .

Constituant	Gamme de température	Paramètres
Acide chlorogénique (ACHL)	25°C – 95°C	$k_{ACHL}^0 = 5180 \text{ min}^{-1}$ $Ea_{ACHL} = 35100 \text{ J.mol}^{-1}$
Acide ascorbique (AASC)	25°C – 95°C	$k_{AASC}^0 = 12300 \text{ min}^{-1}$ $Ea_{AASC} = 37400 \text{ J.mol}^{-1}$
	25°C – 125°C	$k_{AASC(dégrad.)}^0 = 1,75e6 \text{ min}^{-1}$ $A_{AASC(dégrad.)} = 7480 \text{ K}$
$\beta$ -Carotène (Caro)	95°C – 125°C	$k_{Caro}^0 = 2070 \text{ min}^{-1}$ $Ea_{Caro} = 39300 \text{ J.mol}^{-1}$
Transfert d'oxygène	25°C – 95°C	$k_L a_{O_2}^0 = 1,73e6 \text{ min}^{-1}$ $A_{O_2} = 5080 \text{ K}$

## 6. IMPLEMENTATION DU MODELE CINETIQUE EN UTILISANT SIMULIS REACTIONS

Les réactions présentées dans les paragraphes 2 et 5 ont été décrites dans Simulis Reactions, comme illustré sur l'écran ci-dessous.



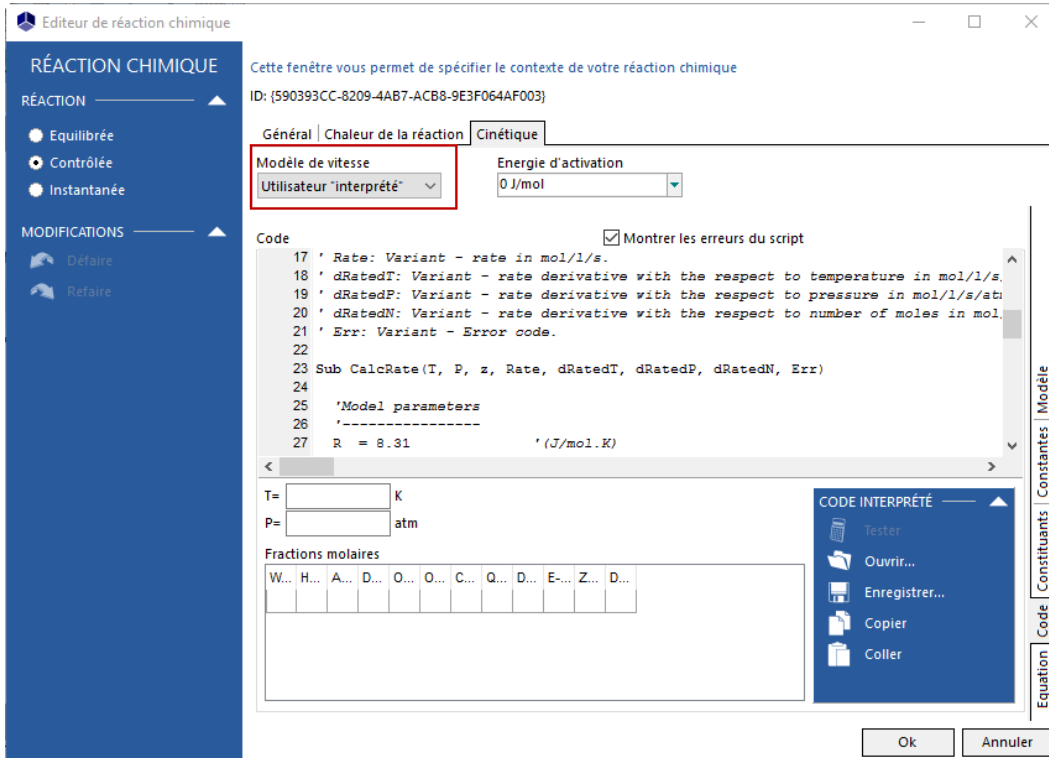
Etant donné que les paramètres cinétiques des réactions sont modifiés en fonction de la gamme de températures, le mode « utilisateur interprété » a été utilisé pour implémenter le modèle cinétique présenté par [BRA12] pour les 5 réactions, comme illustré dans l'écran ci-après. Cette fonctionnalité de Simulis Reactions permet à l'utilisateur d'écrire pour le modèle cinétique son propre code en VBScript (Microsoft Visual Basic Scripting Edition), qui est un langage interprété (c'est-à-dire un langage ne nécessitant pas de compilateur). Pour plus d'informations sur le langage VBScript, se référer à :

[http://msdn.microsoft.com/en-us/library/t0aew7h6\(v=vs.84\).aspx](http://msdn.microsoft.com/en-us/library/t0aew7h6(v=vs.84).aspx)

<http://en.wikipedia.org/wiki/VBScript>

Toutes les réactions ont lieu en phase liquide et il est supposé que les réactions sont athermiques.





Le code VBS pour la réaction (R1) est le suivant :

```

' CHECK PROCEDURE
Function CheckRate
    CheckRate = True
End Function

' CALCULATION PROCEDURE
' --- Data ---
' T: Variant - Temperature (K).
' P: Variant - Pressure (atm).
' z: Variant - Molar fractions.
' --- Results ---
' Rate: Variant - rate in mol/L/s.
' dRatedT: Variant - rate derivative with the respect to temperature in mol/L/s/K.
' dRatedP: Variant - rate derivative with the respect to pressure in mol/L/s/atm.
' dRatedN: Variant - rate derivative with the respect to number of moles in mol/L/s.
' Err: Variant - Error code.
Sub CalcRate(T, P, z, Rate, dRatedT, dRatedP, dRatedN, Err)
    'Model parameters
    R = 8.31                '(J/mol.K)
    K0 = 5.18E3/60         '(s-1)
    Ea = 35100              '(J/mol)
    K = K0*exp(-Ea/(R*T)) '(s-1)

```

```

'Calculation of the molar volume
Vml = ThermoCalculator.PCalcVml(T,P,z)
'Units conversion
Set Repository = CreateObject("CverStarDustRepository.StarDust_CVER_Repository")
Set Quantity = Repository.QuantityByName("Molar volume")
Vml = Quantity.Convert(Vml,"cm3/mol","l/mol")
Set MwQty = Repository.QuantityByName("Molar mass")
'Calculation of the concentrations
CASN_ChloroAcid = "55010-02-1"
For i=1 To ThermoCalculator.Compounds.Count
  With ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1)
    If (.CasRegistryNumber = CASN_ChloroAcid) Then
      ipos_ChloroAcid = i-1
      Mw_ChloroAcid = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
      C_ChloroAcid = z(ipos_ChloroAcid)*Mw_ChloroAcid/Vml
    End If
  End With
Next
'Calculation of the rate of the reaction
If (T >= 298.1 And T <= 368.2) Then 'Temperature between 25°C and 95°C
  Rate = K*C_ChloroAcid '(g/L.s)
  Rate = Rate/Mw_ChloroAcid '(mol/L.s)
Else
  Rate = 0
End If
End Sub

```

Le code VBS pour la réaction (R2) est le suivant :

```

' CHECK PROCEDURE
Function CheckRate
  CheckRate = True
End Function

' CALCULATION PROCEDURE
' --- Data ---
' T: Variant - Temperature (K).
' P: Variant - Pressure (atm).
' z: Variant - Molar fractions.
' --- Results ---
' Rate: Variant - rate in mol/L/s.
' dRatedT: Variant - rate derivative with the respect to temperature in mol/L/s/K.
' dRatedP: Variant - rate derivative with the respect to pressure in mol/L/s/atm.

```

```

' dRatedN: Variant - rate derivative with the respect to number of moles in mol/L/s.
' Err: Variant - Error code.
Sub CalcRate(T, P, z, Rate, dRatedT, dRatedP, dRatedN, Err)
  'Model parameters
  R = 8.31           '(J/mol.K)
  K0 = 12.3E3/60    '(s-1.100g/mg)
  Ea = 37400        '(J/mol)
  K = K0*exp(-Ea/(R*T)) '(s-1)
  'Calculation of the concentration of oxygen at saturation and K with the correct unit
  C_SaturatedOxygen = -2.487635154965E-08*T^3 + 0.000024773387665511*T^2 - 0.00830230726171837*T + _
                    0.940377326855335 '(g/L)
  C_SaturatedOxygen = C_SaturatedOxygen*100 '(mg/100g)
  K = K*C_SaturatedOxygen '(s-1)
  'Calculation of the molar volume
  Vml = ThermoCalculator.PCalcVml(T,P,z)
  'Units conversion
  Set Repository = CreateObject("CverStarDustRepository.StarDust_CVER_Repository")
  Set Quantity = Repository.QuantityByName("Molar volume")
  Vml = Quantity.Convert(Vml,"cm3/mol","l/mol")
  Set MwQty = Repository.QuantityByName("Molar mass")
  'Calculation of the concentrations
  CASN_AscorbicAcid = "50-81-7"
  For i=1 To ThermoCalculator.Compounds.Count
    With ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1)
      If (.CasRegistryNumber = CASN_AscorbicAcid) Then
        ipos_AscorbicAcid = i-1
        Mw_AscorbicAcid = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
        C_AscorbicAcid = z(ipos_AscorbicAcid)*Mw_AscorbicAcid/Vml
      End If
    End With
  Next
  'Calculation of the reaction rate
  If (T >= 298.1 And T <= 368.2) Then 'Temperature between 25°C and 95°C
    Rate = K*C_AscorbicAcid '(g/L.s)
    Rate = Rate/Mw_AscorbicAcid '(mol/L.s)
  Else
    Rate = 0
  End If
End Sub

```

Le code VBS pour la réaction (R3) est le suivant :

```
' CHECK PROCEDURE
Function CheckRate
    CheckRate = True
End Function

' CALCULATION PROCEDURE
' --- Data ---
' T: Variant - Temperature (K).
' P: Variant - Pressure (atm).
' z: Variant - Molar fractions.
' --- Results ---
' Rate: Variant - rate in mol/L/s.
' dRatedT: Variant - rate derivative with the respect to temperature in mol/L/s/K.
' dRatedP: Variant - rate derivative with the respect to pressure in mol/L/s/atm.
' dRatedN: Variant - rate derivative with the respect to number of moles in mol/L/s.
' Err: Variant - Error code.
Sub CalcRate(T, P, z, Rate, dRatedT, dRatedP, dRatedN, Err)
    'Model parameters
    R = 8.31      '(J/mol.K)
    K0 = 1.75E6/60 '(s-1)
    A = 7.48E3   '(K)
    K = K0*exp(-A/T) '(s-1)
    'Calculation of the molar volume
    Vm1 = ThermoCalculator.PCalcVm1(T,P,z)
    'Units conversion
    Set Repository = CreateObject("CverStarDustRepository.StarDust_CVER_Repository")
    Set Quantity = Repository.QuantityByName("Molar volume")
    Vm1 = Quantity.Convert(Vm1,"cm3/mol","l/mol")
    Set MwQty = Repository.QuantityByName("Molar mass")
    'Calculation of the concentrations
    CASN_AscorbicAcid = "50-81-7"
    For i=1 To ThermoCalculator.Compounds.Count
        With ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1)
            If (.CasRegistryNumber = CASN_AscorbicAcid) Then
                ipos_AscorbicAcid = i-1
                Mw_AscorbicAcid = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
                C_AscorbicAcid = z(ipos_AscorbicAcid)*Mw_AscorbicAcid/Vm1
            End If
        End With
    Next
    'Calculation of the reaction rate
    If (T >= 298.1 And T <= 398.2) Then 'Temperature between 25°C and 125°C
```

```

    Rate = K*C_AscorbicAcid      '(g/L.s)
    Rate = Rate/Mw_AscorbicAcid '(mol/L.s)
Else
    Rate = 0
End If
End Sub

```

Le code VBS pour la réaction (R4) est le suivant :

```

' CHECK PROCEDURE
Function CheckRate
    CheckRate = True
End Function

' CALCULATION PROCEDURE
' --- Data ---
' T: Variant - Temperature (K).
' P: Variant - Pressure (atm).
' z: Variant - Molar fractions.
' --- Results ---
' Rate: Variant - rate in mol/L/s.
' dRatedT: Variant - rate derivative with the respect to temperature in mol/L/s/K.
' dRatedP: Variant - rate derivative with the respect to pressure in mol/L/s/atm.
' dRatedN: Variant - rate derivative with the respect to number of moles in mol/L/s.
' Err: Variant - Error code.
Sub CalcRate(T, P, z, Rate, dRatedT, dRatedP, dRatedN, Err)
    'Model parameters
    R = 8.31          '(J/mol.K)
    K0 = 2.07E3/60   '(s-1)
    Ea = 39300       '(J/mol)
    K = K0*exp(-Ea/(R*T)) '(s-1)
    'Calculation of the molar volume
    Vml=ThermoCalculator.PCalcVml(T,P,z)
    'Units conversion
    Set Repository = CreateObject("CverStarDustRepository.StarDust_CVER_Repository")
    Set Quantity = Repository.QuantityByName("Molar volume")
    Vml = Quantity.Convert(Vml,"cm3/mol","l/mol")
    Set MwQty = Repository.QuantityByName("Molar mass")
    'Calculation of the concentrations
    CASN_ECarotene = "55310-01-5"
    For i=1 To ThermoCalculator.Compounds.Count
        With ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1)
            If (.CasRegistryNumber = CASN_ECarotene) Then

```

```

        ipos_ECarotene = i-1
        Mw_ECarotene = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
        C_ECarotene = z(ipos_ECarotene)*Mw_ECarotene/Vm1

    End If
End With

Next

'Calculation of the reaction rate
If (T >= 368.1 And T <= 398.2) Then 'Temperature between 95°C and 125°C
    Rate = K*C_ECarotene '(g/L.s)
    Rate = Rate/Mw_ECarotene '(mol/L.s)
Else
    Rate = 0
End If
End Sub

```

Le code VBS pour la réaction (R5) est le suivant :

```

' CHECK PROCEDURE
Function CheckRate
    CheckRate = True
End Function

' CALCULATION PROCEDURE
' --- Data ---
' T: Variant - Temperature (K).
' P: Variant - Pressure (atm).
' z: Variant - Molar fractions.
' --- Results ---
' Rate: Variant - rate in mol/L/s.
' dRatedT: Variant - rate derivative with the respect to temperature in mol/L/s/K.
' dRatedP: Variant - rate derivative with the respect to pressure in mol/L/s/atm.
' dRatedN: Variant - rate derivative with the respect to number of moles in mol/L/s.
' Err: Variant - Error code.
Sub CalcRate(T, P, z, Rate, dRatedT, dRatedP, dRatedN, Err)
    'Model parameters (Temperature between 50 and 80°C)
    K1a0 = 1.73E6/60 '(s-1)
    A = 5.08E3 '(K)
    K1a = K1a0*exp(-A/T) '(s-1)
    'Calculation of the molar volume
    Vm1 = ThermoCalculator.PCalcVm1(T,P,z)
    'Units conversion
    Set Repository = CreateObject("CverStarDustRepository.StarDust_CVER_Repository")
    Set Quantity = Repository.QuantityByName("Molar volume")

```

```
Vml          = Quantity.Convert(Vml,"cm3/mol","l/mol")
Set MwQty    = Repository.QuantityByName("Molar mass")
'Calculation of the concentrations'
CASN_LiquidOxygen = "55010-01-0"
For i=1 To ThermoCalculator.Compounds.Count
  With ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1)
    If (.CasRegistryNumber = CASN_LiquidOxygen) Then
      ipos_LiquidOxygen = i-1
      Mw_LiquidOxygen   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
      C_LiquidOxygen    = z(ipos_LiquidOxygen)*Mw_LiquidOxygen/Vml
    End If
  End With
Next
'Calculation of the concentration of oxygen at saturation (g/L)'
C_SaturatedOxygen = -2.487635154965E-08*T^3+0.0000247773387665511*T^2-0.00830230726171837*T+0.940377326855335
'Calculation of the reaction rate'
If (T >= 298.1 And T <= 368.2) Then           'Temperature between 25°C and 95°C'
  Rate = K1a*(C_SaturatedOxygen-C_LiquidOxygen) '(g/L.s)'
  Rate = Rate/Mw_LiquidOxygen                 '(mol/L.s)'
Else
  Rate = 0
End If
End Sub
```

## 7. SIMULATION

### 7.1. Description du procédé

Les caractéristiques du réacteur utilisé pour le procédé de concentration de tomates fraîches sont précisées dans le tableau ci-dessous :

Réacteur	
Type	Diphasique liquide-vapeur, fermé
Volume global (vapeur + liquide)	500 l
Ciel	Autre
Type de ciel	Pression
Variable d'ajustement	Oxygène (Gaz)
Constituant pressurisant	

Les conditions initiales sont données dans le tableau suivant. Pour le cas où  $T = 105^{\circ}\text{C}$ , une pression de fonctionnement de 1,3 atm a été choisie pour éviter l'évaporation de l'eau de la solution. Une masse de 10 kg de matière sèche est choisie et les charges initiales de tous les autres constituants sont calculées en fonction de cette quantité. On considère en effet que la matière sèche représente approximativement 5% du poids de la charge initiale. Ainsi la charge initiale de l'eau était de 200 kg. Pour l'oxygène en phase liquide, la charge initiale dépend directement de la solubilité de ce constituant dans l'eau [PRO15].

	Conditions expérimentales [BRA12]				Conditions initiales de simulation			
	50°C	70°C	95°C	105°C	50°C	70°C	95°C	105°C
<b>Température</b>	50°C	70°C	95°C	105°C	50°C	70°C	95°C	105°C
<b>Pression</b>	Non spécifiée				1 atm			1,3 atm
	Concentration expérimentale [BRA12] (mg/100g <sub>matière_sèche</sub> )				Charges initiales de la simulation			
<b>Eau</b>	Non spécifiée				200 kg			
<b>Matière sèche</b>	Non spécifiée				10 kg			
<b>Acide chlorogénique</b>	8,88	Non spécifiée			0,888 g			
<b>Acide ascorbique</b>	282	338	271	247	28,2 g	33,8 g	27,1 g	24,7 g
<b>E-carotène</b>	Non spécifiée		4,24	Non spécifiée	0,424 g			
<b>Oxygène (phase liquide)</b>	Non spécifiée				1 g	0,6 g	0,16 g	0 g
<b>Autres constituants</b>	0				0 g			



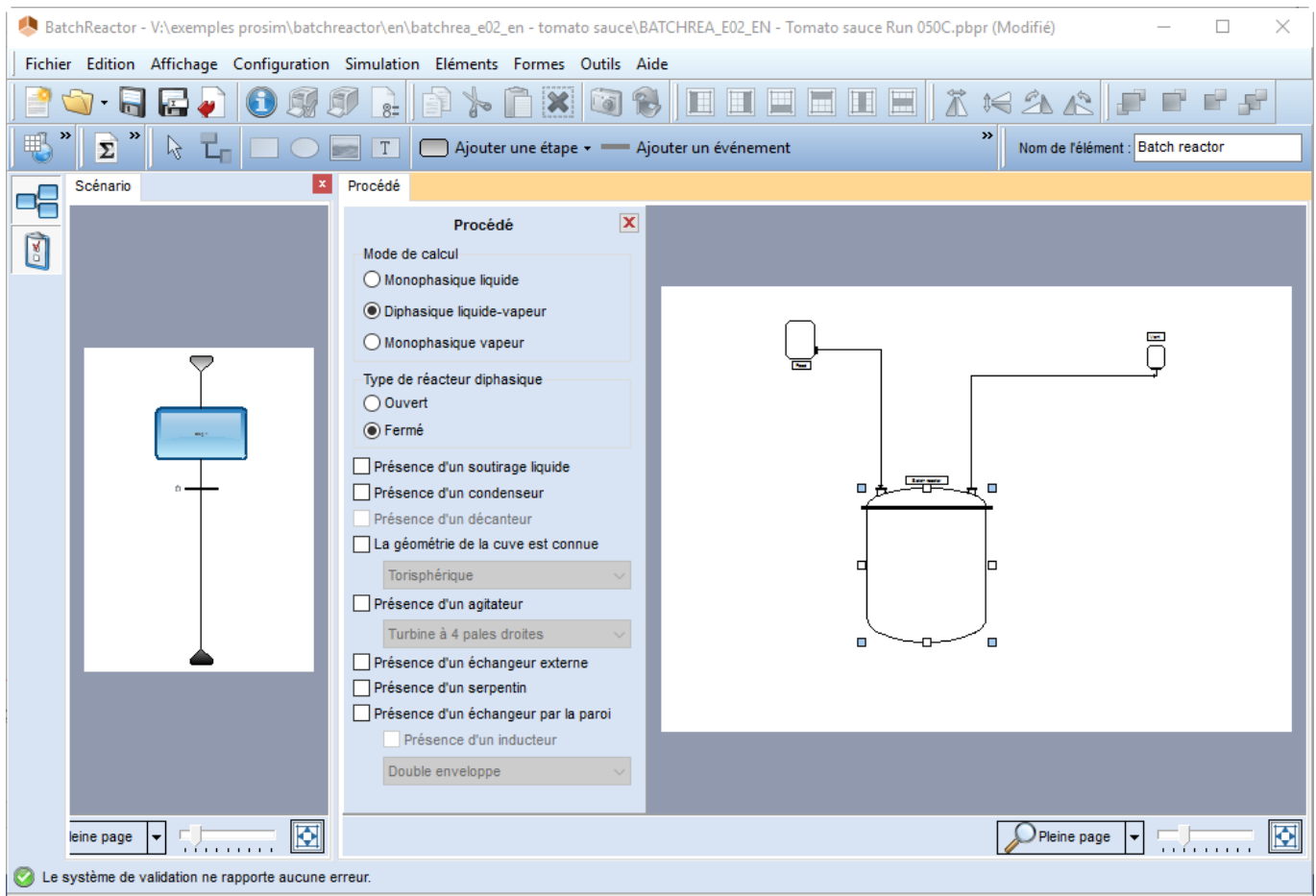
Un flux d'oxygène alimente en continu le réacteur afin que celui-ci soit toujours en excès et ne limite pas la réaction. Les caractéristiques de ce flux sont les suivantes :

<b>Température</b>	50°C	70°C	95°C	105°C
<b>Pression</b>	1 atm			1,3 atm
<b>Débit total</b>	10 kg/h			
<b>Fractions molaires</b>				
<b>Oxygène</b>	1			
<b>Autres constituants</b>	0			

Le mode opératoire est constitué d'une seule étape isotherme avec les paramètres suivants :

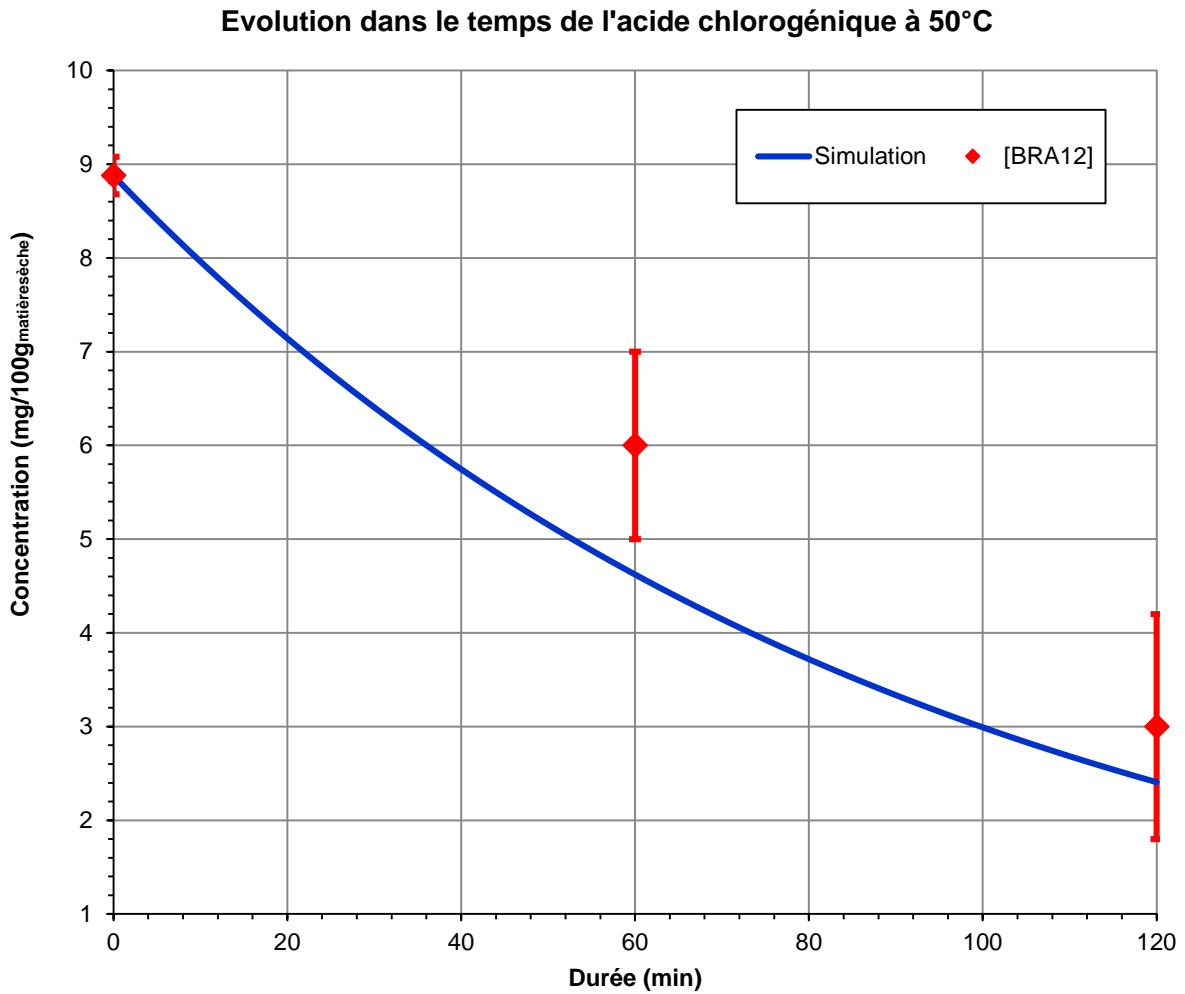
<b>Type</b>	TR fixée sans dispositif thermique			
<b>Température</b>	50°C	70°C	95°C	105°C
<b>Pression</b>	1 atm			1,3 atm
<b>Durée de l'étape</b>	2 h		1 h	

L'écran suivant présente la simulation à 50°C. Le scénario apparaît à gauche de l'écran, et le schéma procédé sur la droite.

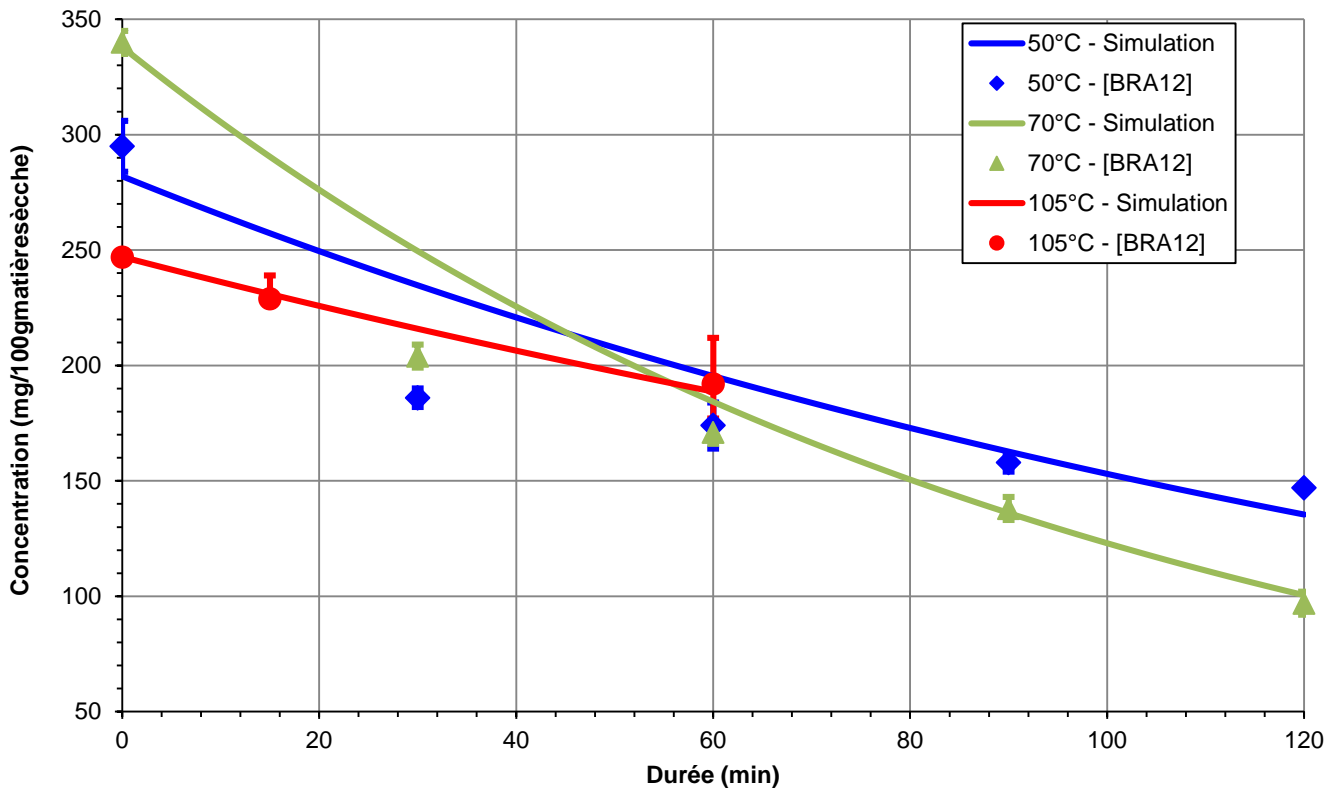


## 7.2. Résultats

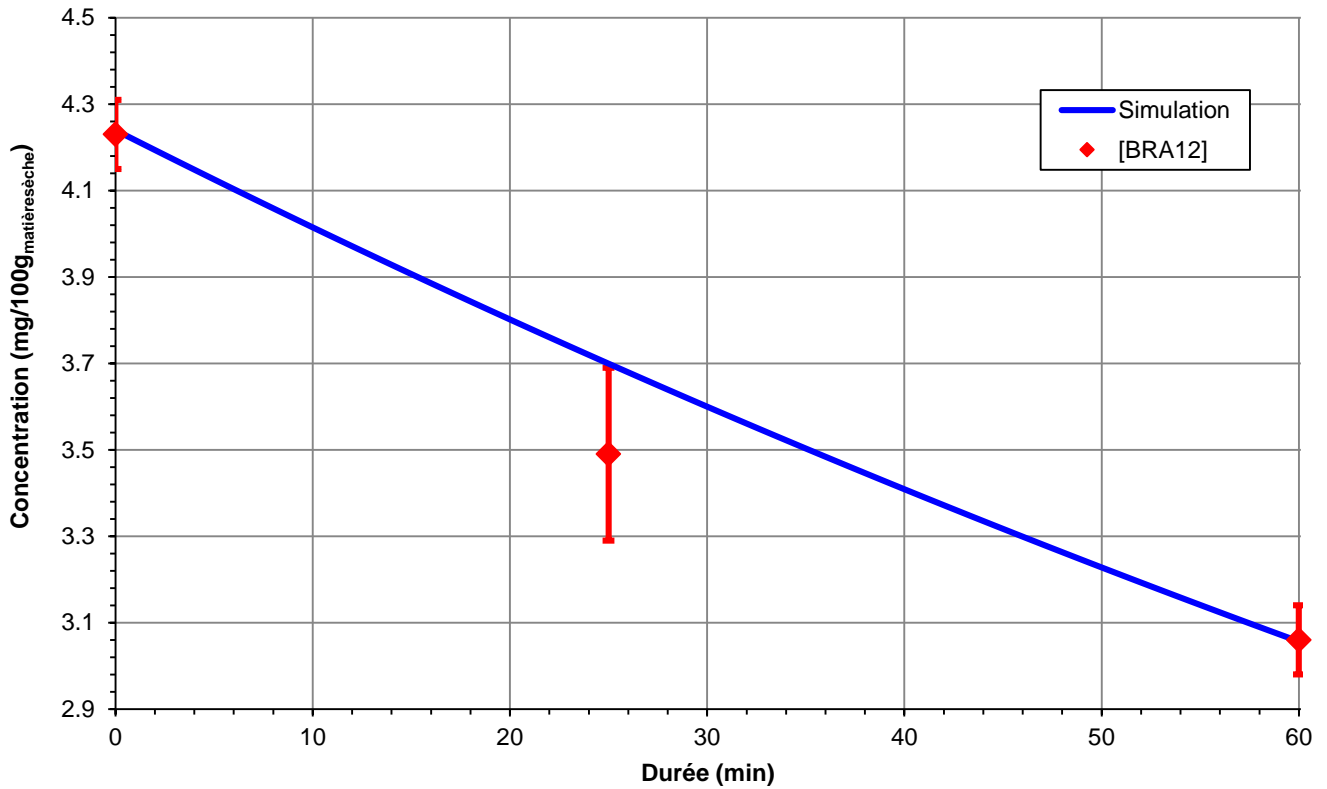
Le graphique suivant présente des comparaisons entre les profils de concentration obtenus par BatchReactor et les informations données par [BRA12].



**Evolution dans le temps de la concentration de l' acide ascorbique**



**Evolution dans le temps de la concentration du E-carotène à 95°C**



## 8. BIBLIOGRAPHIE

- [BRA12] BRANDAM C., MEYER X., ROLAND M., "Application et validation industrielle d'un modèle prédictif de la qualité nutritionnelle de produits à base de tomate au cours des procédés de fabrication", DGAL Convention a13 PACA 05 12-1
- [PRO15] [http://protec.pagesperso-orange.fr/22\\_Solubilite\\_de\\_l'oxygene.htm](http://protec.pagesperso-orange.fr/22_Solubilite_de_l'oxygene.htm) (lien vérifié, Octobre 2017)
- [ROW15] ROWLEY R.L., WILDING W.V., OSCARSON J.L., GILES N.F., "DIPPR® Data Compilation of Pure Chemical Properties", Design Institute for Physical Properties, AIChE, New York, NY (2015)

## 9. NOMENCLATURE

$[AASC]$	Concentration de l'acide ascorbique	g/l
$[ACHL]$	Concentration de l'acide chlorogénique	g/l
$A_i$	Constante cinétique	K
$Ea_i$	Énergie d'activation	J/mol
$[E\text{-Carotène}]$	Concentration du E-Carotène	g/l
$k_i^0$	Facteur pré-exponentiel	min <sup>-1</sup>
$[O_2(l)]$	Concentration de l'oxygène dissous	g/l
$[O_2(sat.)]$	Concentration à saturation de l'oxygène dissous à la température de fonctionnement (prise dans le tableau de Winkler dans [PRO15])	g/l
$R$	Constante des gaz parfaits	J/(mol.K)
$r_i$	Vitesse de réaction	g/(l.s)
$T$	Température	K