EXEMPLE D'APPLICATION BATCHREACTOR

INDUSTRIE ALIMENTAIRE

SIMULATION DE L'HYDROLYSE ENZYMATIQUE BATCH DE L'AMIDON AVEC UN MODELE CINETIQUE UTILISATEUR

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 de l'hydrolyse enzymatique de l'amidon en carbohydrates fermentescibles (glucose, maltose et maltotriose) dans la production de bière. La modélisation mathématique des mécanismes de réaction (loi d'Arrhenius avec prise en compte de l'activité enzymatique) fait appel à des équations spécifiques qui ne figurent pas dans les bibliothèques standards de réactions chimiques, comme Simulis Reactions.

DIFFUSION	☑ Libre internet	☐ Réservée aux clients ProSim	☐ Réduite	☐ Confidentielle

FICHIERS BATCHREACTOR CORRESPONDANTS	*BATCHREA_EX_FR - Bière Essai E1.pbpr* *BATCHREA_EX_FR - Bière Essai E7.pbpr* *BATCHREA_EX_FR - Bière Essai E10.pbpr*

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 réel il ne doit pas être considéré comme un modèle de ce type de procédé et les données utilisées ne sont pas toujours les plus exactes disponibles. Fives ProSim ne pourra en aucun cas être tenu pour responsable de l'application qui pourra être faite des calculs basés sur cet exemple.

Fives ProSim
Siège social : Immeuble Stratège A - 51 rue Ampère - 31670 Labège - FRANCE
Tél. : +33 (0)5 62 88 24 30
S.A.S. au capital de 147 800 € - 350 476 487 R.C.S. Toulouse - Siret 350 476 487 00037 - APE 5829C - N° TVA FR 10 350 476 487
www.fivesgroup.com / www.fives-prosim.com

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION 3
2. MECANISME REACTIONNEL 4
3. CONSTITUANTS 7
4. MODELE THERMODYNAMIQUE 8
5. MODELE CINETIQUE 8
6. IMPLEMENTATION DU MODELE CINETIQUE EN UTILISANT SIMULIS REACTIONS 11
7. SIMULATION 35
7.1. Description du procédé 35
7.2. Résultats 37
7.2.1. Cas E1 38
7.2.2. Cas E7 40
7.2.3. Cas E10 42
8. BIBLIOGRAPHIE 44
9. NOMENCLATURE 45

(1): Les CAS Registry Numbers® sont la propriété intellectuelle de American Chemical Society et sont utilisés par Fives ProSim SAS avec l'autorisation expresse d'ACS. Les CAS Registry Numbers® n'ont pas été vérifiés par ACS et peuvent être inexacts

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

1. INTRODUCTION

Cet exemple provient de [BRA03] et traite de l'hydrolyse enzymatique de l'amidon au cours de l'étape de trempage lors du processus de production de la bière. L'amidon est utilisé comme une réserve d'énergie par de nombreux végétaux qui stockent le glucose sous forme d'amidon car il est osmotiquement inactif et peut être stocké de façon plus compacte [WIK15].

Au cours de l'étape de trempage, les molécules d'amidon sont cassées pour former de la dextrine et des carbohydrates fermentables tels que le glucose, le maltose et le maltotriose. À un rythme plus lent, les molécules de dextrine sont également cassées pour former les mêmes produits. Les enzymes responsables de ces réactions sont les α et β amylases. L' α-amylase agit dans la formation de tous les carbohydrates cités plus haut, alors que la β-amylase n'intervient que dans la formation du maltose. Avant l'étape d'hydrolyse, l'amidon doit passer par une étape de gélatinisation grâce à une augmentation de la température, étant donné que les enzymes ont un effet uniquement sur l'amidon gélatinisé. Les grains d'amidon, gros et petits, ont un comportement différent au cours de cette étape, il est donc nécessaire d'utiliser différentes équations cinétiques en fonction de chaque cas.

Dans le modèle utilisé dans cet exemple, la cinétique des réactions d'hydrolyse est liée à l'activité enzymatique des α et β amylases, qui dépend de la température opératoire. Cela est représenté par les équations polynomiales qui peuvent varier en fonction de la gamme de température. La dénaturation des sites actifs des enzymes doit attirer l'attention, étant donné qu'elle joue un rôle direct sur l'activité enzymatique. Toutes ces données doivent donc être prises en compte lors de l'implémentation de ce modèle dans BatchReactor.

(1): Les CAS Registry Numbers® sont la propriété intellectuelle de American Chemical Society et sont utilisés par Fives ProSim SAS avec l'autorisation expresse d'ACS. Les CAS Registry Numbers® n'ont pas été vérifiés par ACS et peuvent être inexacts

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

2. MECANISME REACTIONNEL

Le mécanisme réactionnel est le suivant :

- ✓ Gros grains d'amidon non gélatinisé formant l'amidon gélatinisé :

$$Gros\ grains\ d'amidon\ non\ gélatinisé \xrightarrow{Température} Amidon\ gélatinisé \quad \text{(R1)}$$

- ✓ Petits grains d'amidon non gélatinisé formant de l'amidon gélatinisé :

$$Petits\ grains\ d'amidon\ non\ gélatinisé \xrightarrow{Température} Amidon\ gélatinisé \quad \text{(R2)}$$

- ✓ Amidon gélatinisé formant du glucose :

$$Amidon\ gélatinisé + n\ Eau \xrightarrow{\alpha-amylase} n\ Glucose$$

Par exemple :

$$(C_6H_{10}O_5)_n + n\ H_2O \xrightarrow{\alpha-amylase} n\ C_6H_{12}O_6 \quad \text{(R3)}$$

- ✓ Amidon gélatinisé formant du maltose:

$$Amidon\ gélatinisé + \frac{n}{2}\ Eau \xrightarrow{\alpha/\beta-amylase} \frac{n}{2}\ Maltose$$

Par exemple :

$$(C_6H_{10}O_5)_n + \frac{n}{2}\ H_2O \xrightarrow{\alpha/\beta-amylase} \frac{n}{2}\ C_{12}H_{22}O_{11} \quad \text{(R4)}$$

- ✓ Amidon gélatinisé formant du maltotriose :

$$Amidon\ gélatinisé + \frac{n}{3}\ Eau \xrightarrow{\alpha-amylase} \frac{n}{3}\ Maltotriose$$

Par exemple,

$$(C_6H_{10}O_5)_n + \frac{n}{3}\ H_2O \xrightarrow{\alpha-amylase} \frac{n}{3}\ C_{18}H_{32}O_{16} \quad \text{(R5)}$$

- ✓ Amidon gélatinisé formant de la dextrine :

$$Amidon\ gélatinisé \xrightarrow{\alpha-amylase} x\ Dextrine$$

Par exemple :

(1): Les CAS Registry Numbers® sont la propriété intellectuelle de American Chemical Society et sont utilisés par Fives ProSim SAS avec l'autorisation expresse d'ACS. Les CAS Registry Numbers® n'ont pas été vérifiés par ACS et peuvent être inexacts

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

$$(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{\alpha-amylase} x\ (C_6H_{10}O_5)_{n/x} \quad \text{(R6)}$$

- ✓ Dextrine formant du glucose :

$$Dextrine + \frac{n}{x}\ Eau \xrightarrow{\alpha-amylase} \frac{n}{x}\ Glucose$$

Par exemple,

$$(C_6H_{10}O_5)_{n/x} + \frac{n}{x}\ H_2O \xrightarrow{\alpha-amylase} \frac{n}{x}\ C_6H_{12}O_6 \quad \text{(R7)}$$

- ✓ Dextrine formant du maltose :

$$Dextrine + \frac{n}{2x}\ Eau \xrightarrow{\alpha/\beta-amylase} \frac{n}{2x}\ Maltose$$

Par exemple,

$$(C_6H_{10}O_5)_{n/x} + \frac{n}{2x}\ H_2O \xrightarrow{\alpha/\beta-amylase} \frac{n}{2x}\ C_{12}H_{22}O_{11} \quad \text{(R8)}$$

- ✓ Dextrine formant du maltotriose:

$$Dextrine + \frac{n}{3x}\ Eau \xrightarrow{\alpha-amylase} \frac{n}{3x}\ Maltotriose$$

Par exemple,

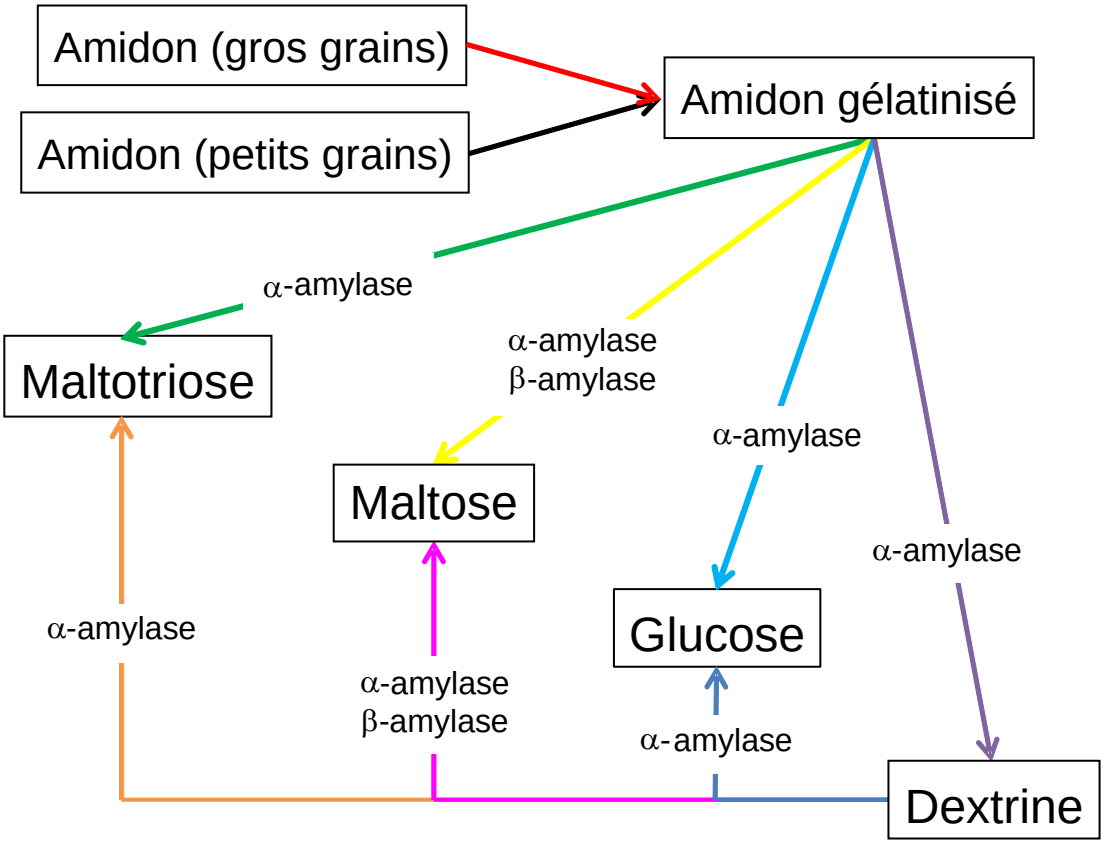
$$(C_6H_{10}O_5)_{n/x} + \frac{n}{3x}\ H_2O \xrightarrow{\alpha-amylase} \frac{n}{3x}\ C_{18}H_{32}O_{16} \quad \text{(R9)}$$

Les valeurs pour n et x peuvent être librement choisies car elles n'ont aucune influence sur les résultats lorsque le système est utilisé avec des concentrations massiques. Dans cet exemple, les valeurs $n = 12000$ et $x = 1000$ ont été choisies pour respecter le bilan massique.

(1): Les CAS Registry Numbers® sont la propriété intellectuelle de American Chemical Society et sont utilisés par Fives ProSim SAS avec l'autorisation expresse d'ACS. Les CAS Registry Numbers® n'ont pas été vérifiés par ACS et peuvent être inexacts

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

Toutes ces réactions peuvent être représentées dans le schéma suivant :



Pour la dénaturation de l'activité enzymatique, les équations suivantes sont prises en compte :

- ✓ Sites α actifs donnant des sites α inactifs :

$$Un\ site\ \alpha\ actif\ \longrightarrow Un\ site\ \alpha\ inactif \qquad \text{(R10)}$$

- ✓ Sites β actifs donnant des sites β inactifs

$$Un\ site\ \beta\ actif\ \longrightarrow Un\ site\ \beta\ inactif \qquad \text{(R11)}$$

(1): Les CAS Registry Numbers® sont la propriété intellectuelle de American Chemical Society et sont utilisés par Fives ProSim SAS avec l'autorisation expresse d'ACS. Les CAS Registry Numbers® n'ont pas été vérifiés par ACS et peuvent être inexacts

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

3. CONSTITUANTS

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

Nom	Numéro CAS[1]
Eau[*]	7732-18-5
Glucose[*]	50-99-7
Maltose[*]	57-50-1
Maltotriose	
Dextrine	
Petits grains d'amidon non gélatinisé	
Gros grains d'amidon non gélatinisé	
Amidon gélatinisé	
Site α actif	
Site α inactif	
Site β actif	
Site β inactif	
Malt	

Les constituants avec 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]. Le constituant « Malt » a été ajouté pour représenter la matière sèche du système, compte-tenu du fait que toutes les données expérimentales sont basées sur la quantité de matière sèche. Le maltotriose, la dextrine et les trois types d'amidon sont obtenus en clonant le glucose et en modifiant les éléments suivants :

- ✓ Nom spécifique
- ✓ Numéro CAS[1] (numéros arbitraires)
- ✓ Poids moléculaire
- ✓ Masse volumique liquide (identique à celle de l'eau)

Les autres constituants (sites α actif et inactif, sites β actif et inactif, malt) ont été créés par la fonctionnalité « Ajouter un nouveau constituant » dans Simulis Thermodynamics. Pour les sites actifs et inactifs, un poids moléculaire de 10 000 g/mol est fixé. Pour le malt, il est décidé de prendre le poids moléculaire de l'amidon (le malt présente une composition de 50-60% pds en l'amidon). Les autres propriétés utilisées sont les suivantes :

- ✓ Numéro CAS[1] : Numéro arbitraire
- ✓ Enthalpie de formation état 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

Pour tous les constituants, on suppose que la masse volumique liquide est égale à la densité de l'eau.

[1]: Les CAS Registry Numbers® sont la propriété intellectuelle de American Chemical Society et sont utilisés par Fives ProSim SAS avec l'autorisation expresse d'ACS. Les CAS Registry Numbers® n'ont pas été vérifiés par ACS et peuvent être inexacts

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

4. MODELE THERMODYNAMIQUE

La plupart des constituants sont non-polaires et non-volatiles dans les conditions de la réaction. Les réactions se produisent à pression atmosphérique et à des températures allant de 37°C à 76°C. La phase liquide a donc été assimilée à une solution idéale et on considère que la phase gaz suit la loi des gaz parfaits. Le profil « idéal » de Simulis Thermodynamics est alors sélectionné.

5. MODELE CINETIQUE

La transformation de l'amidon en carbohydrates fermentescibles et dextrine est représentée par des réactions chimiques, dont la cinétique est liée à l'activité enzymatique des α et β amylases. Les équations du modèle proviennent de [BRA03].

- ✓ Vitesse de gélatinisation de l'amidon (gros grains):

$$r_g = k_{g1} \times \exp\left(\frac{-E_{g1}}{RT}\right)[S_S] \quad pour\ \ T < 60°C$$
$$r_g = k_{g2} \times \exp\left(\frac{-E_{g2}}{RT}\right)[S_S] \quad pour\ \ T > 60°C \qquad \text{(R1)}$$

- ✓ Vitesse de gélatinisation de l'amidon (petits grains) :

$$r_{sg} = 0 \qquad pour\ \ T < 60°C$$
$$r_{sg} = k_{sg} \times \exp\left(\frac{-E_{sg}}{RT}\right)[S_{SS}] \quad pour\ \ T > 60°C \qquad \text{(R2)}$$

La température de 60°C correspond au seuil de température T_g. Selon [BRA03], on considère que la gélatinisation des petits grains se produit uniquement au-delà de cette température.

- ✓ Vitesse de formation de glucose à partir de l'amidon gélatinisé :

$$r_{gl} = k_{gl} \times a_\alpha \times [S_g] \qquad \text{(R3)}$$

- ✓ Vitesse de formation du maltose à partir de l'amidon gélatinisé :

$$r_{mal} = k_{\alpha,mal} \times a_\alpha \times [S_g] + k_{\beta,mal} \times a_\beta \times [S_g] \qquad \text{(R4)}$$

- ✓ Vitesse de formation du maltotriose à partir de l'amidon gélatinisé :

$$r_{mlt} = k_{mlt} \times a_\alpha \times [S_g] \qquad \text{(R5)}$$

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

- ✓ Vitesse de formation de la dextrine à partir d'amidon gélatinisé :

$$r_{dex} = k_{dex} \times a_{\alpha} \times [S_g] \quad \text{(R6)}$$

- ✓ Vitesse de formation du glucose à partir de la dextrine :

$$r'_{gl} = k'_{gl} \times a_{\alpha} \times [D] \quad \text{(R7)}$$

- ✓ Vitesse de formation du maltose à partir de la dextrine :

$$r'_{mal} = k'_{\alpha,mal} \times a_{\alpha} \times [D] + k'_{\beta,mal} \times a_{\beta} \times [D] \quad \text{(R8)}$$

- ✓ Vitesse de formation du maltotriose à partir de la dextrine :

$$r'_{mlt} = k'_{mlt} \times a_{\alpha} \times [D] \quad \text{(R9)}$$

- ✓ Vitesse de dénaturation des sites actifs :

$$r_{d\alpha} = k_{d\alpha} \times \exp\left(\frac{-E_{d\alpha}}{RT}\right)[E_{\alpha}] \quad \text{(R10)}$$

$$r_{d\beta} = k_{d\beta} \times \exp\left(\frac{-E_{d\beta}}{RT}\right)[E_{\beta}] \quad \text{(R11)}$$

- ✓ Activités enzymatiques a_{α} et a_{β} :

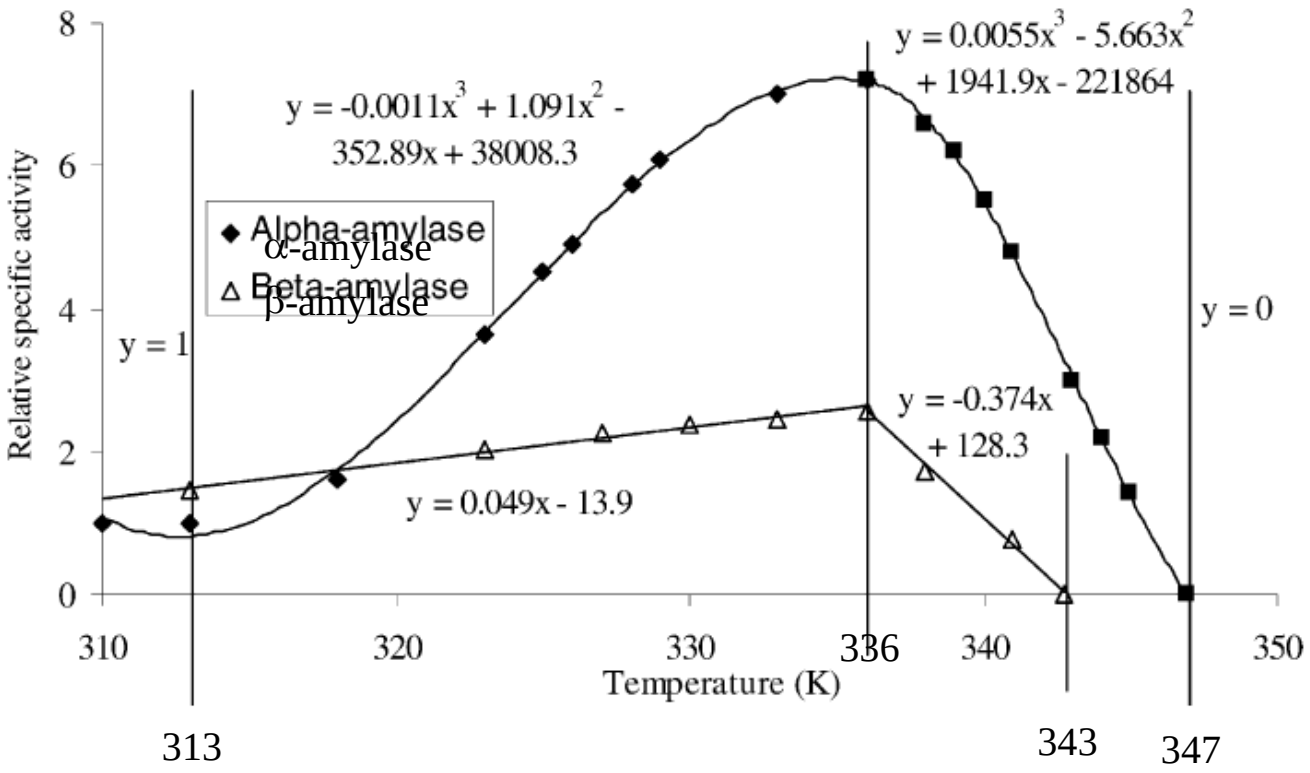
$$a_{\alpha} = [E_{\alpha}] \times a_S(T)$$

$$a_{\beta} = [E_{\beta}] \times a_S(T)$$

L'activité enzymatique spécifique relative $a_S(T)$ est représentée par des équations polynomiales différentes en fonction de la gamme de température, comme illustré ci-dessous :

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

Polynômes pour la relation entre la température et l'activité spécifique relative pour les α et β amylases



Tous les paramètres provenant de [BRA03] sont présentés dans le tableau suivant. Pour cet exemple, on considère que 1 U = 1g, compte-tenu du fait que U (unités) est un concept abstrait.

k_{gl}	$k_{\alpha,mal}$	$k_{\beta,mal}$	k_{mlt}	k_{dex}	k'_{gl}	$k'_{\alpha,mal}$	$k'_{\beta,mal}$	k'_{mlt}
(kg/(U.s))								
0,023	0,389	0,137	0,117	0,317	$2{,}9e^{-8}$	$1{,}2e^{-7}$	$8{,}4e^{-8}$	$1{,}5e^{-8}$

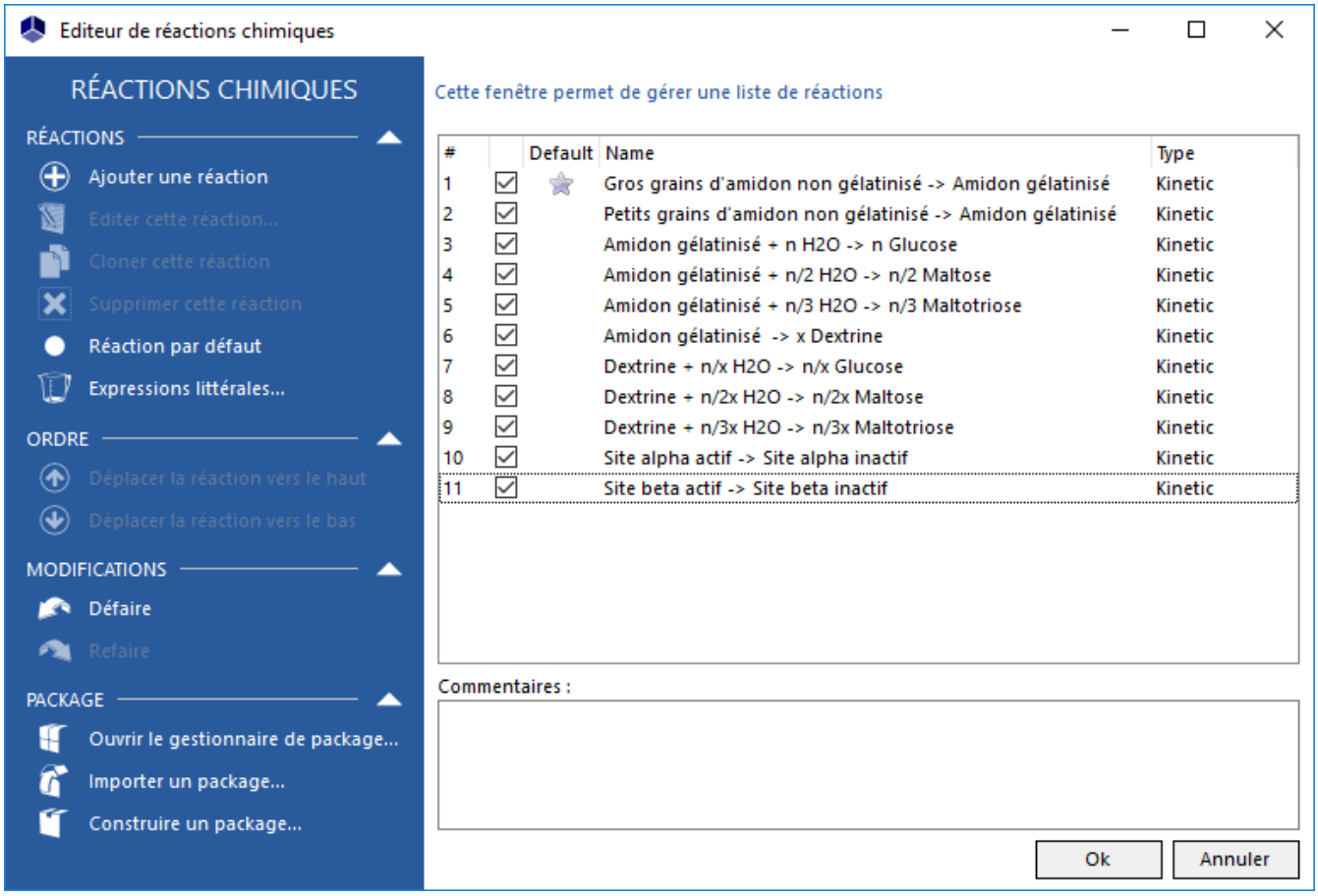
k_{g1}	k_{g2}	k_{sg}	$k_{d\alpha}$	$k_{d\beta}$
(s^{-1})				
$5{,}7e^{31}$	$3{,}1e^{14}$	$4{,}18e^{35}$	$6{,}9e^{30}$	$7{,}6e^{60}$

E_{g1}	E_{g2}	E_{sg}	$E_{d\alpha}$	$E_{d\beta}$
(J/mol)				
220 600	108 300	253 600	224 200	410 700

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

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.



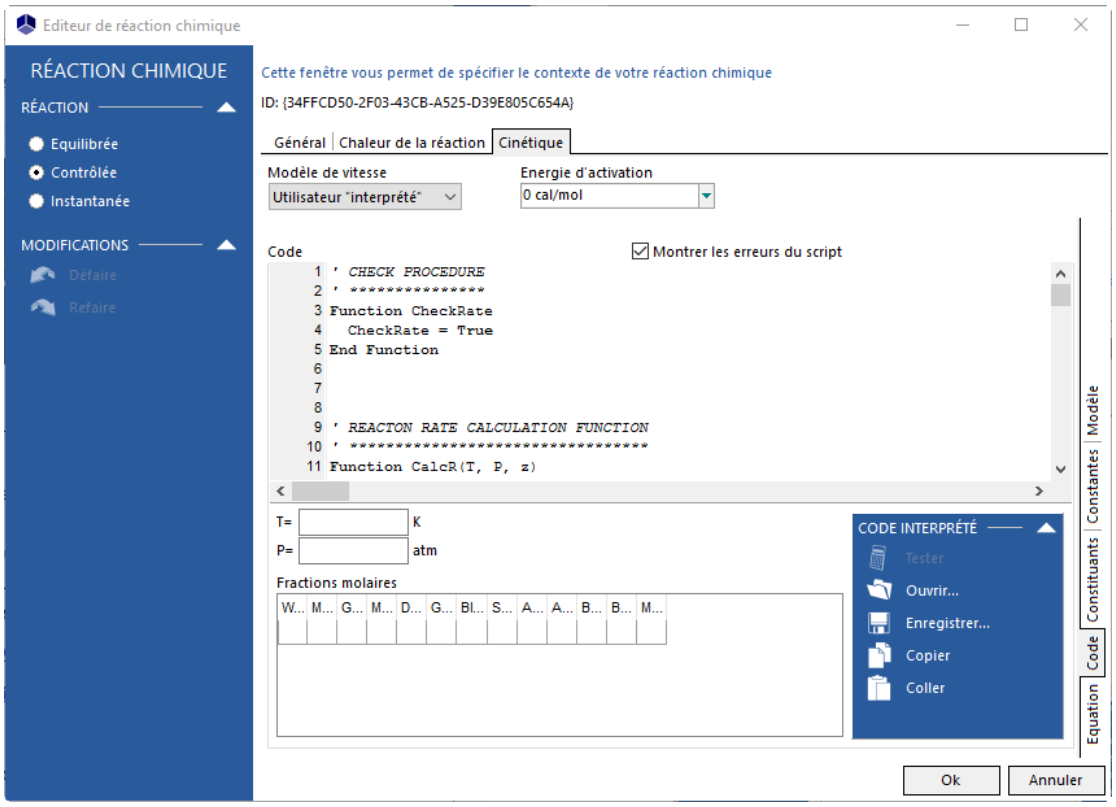
Les deux réactions de dénaturation des sites actifs suivent des lois « classiques » d'Arrhenius. Elles sont donc décrites en utilisant l'interface standard de Simulis Reactions. En ce qui concerne les autres réactions, le mode « utilisateur interprété » a été utilisé pour implémenter le modèle cinétique présenté par [BRA03] comme illustré dans l'écran ci-dessous. 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 intérprété (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://en.wikipedia.org/wiki/VBScript

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

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés



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

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

'REACTON RATE CALCULATION FUNCTION
Function CalcR(T, P, z, VmQty, MwQty)
  'Model parameters
  R  = 8.31   '(J/mol.s)
  Tg = 333.15 '(K) , Tg = 60°C
  If (T < Tg) Then
      kg = 5.7E31 '(s-1)
      Eg = 220600 '(J/mol)
  ElseIf (T >= Tg) Then
      kg = 3.1E14 '(s-1)
      Eg = 108300 '(J/mol)
  End If
  'Calculation of the molar volume
  Vml = ThermoCalculator.PCalcVml(T,P,z)
  Vml = VmQty.Convert(Vml,"cm3/mol","l/mol")
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

```
  'Calculation of the concentrations
  CASN_BigNonGelatStarch = "55531-00-5"
  For i=1 To ThermoCalculator.Compounds.Count
    With ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1)
      If (.CasRegistryNumber = CASN_BigNonGelatStarch) Then
          ipos_BigNonGelatStarch = i-1
          Mw_BigNonGelatStarch   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
          C_BigNonGelatStarch    = z(ipos_BigNonGelatStarch) * Mw_BigNonGelatStarch / Vml
          Ss                     = C_BigNonGelatStarch 'Ss (g/l)
      End If
    End With
  Next
  'Calculation of the reaction rate
  CalcR = kg * exp(-Eg/(R*T)) * Ss       'Reaction rate for starch production (g non gelatinized starch/l s)
  CalcR = CalcR / Mw_BigNonGelatStarch   'Reaction rate for starch production (mol non gelatinized starch/l s)
End Function

'CALCULATION PROCEDURE
'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)
  'Units conversion
  Set VmQty = Repository.QuantityByName("Molar volume")
  Set MwQty = Repository.QuantityByName("Molar mass")
  'Reaction rate
  Rate = CalcR(T, P, z, VmQty, MwQty)
  'Temperature derivative
  dT      = 0.1
  T1      = T + dT
  Rate1   = CalcR(T1, P, z, VmQty, MwQty)
  dRatedT = (Rate1-Rate)/dT
  'Pressure derivative
  dP = 0.1
  P1 = P + dP
  Rate1 = CalcR(T, P1, z, VmQty, MwQty)
  dRatedP = (Rate1-Rate)/dP
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

```
  'Compositions derivatives
  NC = ThermoCalculator.Compounds.Count
  Dim z1()
  ReDim z1(NC-1)
  For i=0 To NC-1
    For j=0 To NC-1
      z1(j) = z(j)
    Next
    dz = z1(i)*5e-6
    If (dz < 1e-8) Then
      dz = 1e-8
    End If
    z1(i) = z1(i) + dz
    Tot = 0
    For j=0 To NC-1
      Tot = Tot + z1(j)
    Next
    For j=0 To NC-1
      z1(j) = z1(j) / Tot
    Next
    Rate1      = CalcR(T, P, z1, VmQty, MwQty)
    dRatedN(i) = (Rate1-Rate)/dz
  Next
End Sub
```

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

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


'REACTON RATE CALCULATION FUNCTION
Function CalcR(T, P, z, VmQty, MwQty)
  'Model parameters
  ksg = 4.18E35 '(s-1)
  Esg = 253600  '(J/mol)
  R   = 8.31    '(J/mol.s)
  'Calculation of the molar volume
  Vml = ThermoCalculator.PCalcVml(T,P,z)
  Vml = VmQty.Convert(Vml,"cm3/mol","l/mol")
  'Calculation of the concentrations
  CASN_LittleNonGelatStarch = "55820-02-5"
  For i=1 To ThermoCalculator.Compounds.Count
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

```
    With ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1)
      If (.CasRegistryNumber = CASN_LittleNonGelatStarch) Then
          ipos_LittleNonGelatStarch = i-1
          Mw_LittleNonGelatStarch   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
          C_LittleNonGelatStarch    = z(ipos_LittleNonGelatStarch) * Mw_LittleNonGelatStarch / Vml
          Sss                       = C_LittleNonGelatStarch
      End If
    End With
  Next
  'Calculation of the reaction rate
  Tg=333.15 '(K), Tg=60°C
  If (T <= Tg) Then
      CalcR = 0                              'It is considered that this reaction occurs only for temperatures > Tg
  ElseIf (T > Tg) Then
      CalcR = ksg * exp(-Esg/(R*T)) * Sss     'Reaction rate for starch production (g non gelatinized starch/l s)
      CalcR = CalcR / Mw_LittleNonGelatStarch 'Reaction rate for starch production (mol non gelatinized starch/l s)
  End If
End Function

'CALCULATION PROCEDURE
'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)
  'Units conversion
  Set VmQty = Repository.QuantityByName("Molar volume")
  Set MwQty = Repository.QuantityByName("Molar mass")
  'Reaction rate
  Rate = CalcR(T, P, z, VmQty, MwQty)
  'Temperature derivative
  dT      = 0.1
  T1      = T + dT
  Rate1   = CalcR(T1, P, z, VmQty, MwQty)
  dRatedT = (Rate1-Rate)/dT
  'Pressure derivative
  dP = 0.1
  P1 = P + dP
  Rate1 = CalcR(T, P1, z, VmQty, MwQty)
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

```
  dRatedP = (Rate1-Rate)/dP
  'Compositions derivatives
  NC = ThermoCalculator.Compounds.Count
  Dim z1()
  ReDim z1(NC-1)
  For i=0 To NC-1
    For j=0 To NC-1
      z1(j) = z(j)
    Next
    dz = z1(i)*5e-6
    If (dz < 1e-8) Then
      dz = 1e-8
    End If
    z1(i) = z1(i) + dz
    Tot = 0
    For j=0 To NC-1
      Tot = Tot + z1(j)
    Next
    For j=0 To NC-1
      z1(j) = z1(j) / Tot
    Next
    Rate1      = CalcR(T, P, z1, VmQty, MwQty)
    dRatedN(i) = (Rate1-Rate)/dz
  Next
End Sub
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

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

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

'REACTON RATE CALCULATION FUNCTION
Function CalcR(T, P, z, VmQty, MwQty)
  'Model parameters
  kgl  = 0.023 '(kg/U.s)
  R    = 8.31  '(J/mol.K)
  Tlim = 336   '(K), temperature that separates the two polynomials of the specific activity
  'Calculation of the specific activity
  If (T < Tlim) Then
      As_alpha = -0.00112295*T^3 + 1.091*T^2 - 352.8982*T + 38008.3367
  ElseIf (T >= Tlim) Then
      As_alpha = -0.02729377*T^2 + 17.935*T - 2937.2174
  End If
  If (As_alpha < 0) Then As_alpha = 0 'The specific activity cannot be negative
  'Calculation of the molar volume
  Vml = ThermoCalculator.PCalcVml(T,P,z)
  Vml = VmQty.Convert(Vml,"cm3/mol","l/mol")
  'Calculation of the concentrations
  CASN_GelatStarch     = "55100-01-1"
  CASN_ActiveSiteAlpha = "55200-01-6"
  CASN_Malt            = "55521-00-1"
  For i=1 To ThermoCalculator.Compounds.Count
    With ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1)
      If (.CasRegistryNumber = CASN_ActiveSiteAlpha) Then
          ipos_ActiveSiteAlpha = i-1
          Mw_ActiveSiteAlpha   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
          C_ActiveSiteAlpha    = z(ipos_ActiveSiteAlpha) * Mw_ActiveSiteAlpha / Vml
          E                    = C_ActiveSiteAlpha '(g/l)
      ElseIf (.CasRegistryNumber = CASN_GelatStarch) Then
           ipos_GelatStarch = i-1
           Mw_GelatStarch   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
           C_GelatStarch    = z(ipos_GelatStarch) * Mw_GelatStarch / Vml
           Sg               = C_GelatStarch '(g/l)
      ElseIf (.CasRegistryNumber = CASN_Malt) Then
           ipos_Malt = i-1
           Mw_Malt   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"kg/mol")
           C_Malt    = z(ipos_Malt) * Mw_Malt / Vml '(kg/l)
      End If
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

```
    End With
  Next
  'Calculation of the reaction rate
  Aalpha = E * As_alpha / C_Malt     'Enzyme activity (g/kg Malt)
  CalcR  = kgl * Aalpha * Sg         'Reaction rate for sugar production (g Starch/l s)
  CalcR  = CalcR / Mw_GelatStarch    'Reaction rate for sugar production (mol Starch/l s)
End Function

'CALCULATION PROCEDURE
'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)
  'Units conversion
  Set VmQty = Repository.QuantityByName("Molar volume")
  Set MwQty = Repository.QuantityByName("Molar mass")
  'Reaction rate
  Rate = CalcR(T, P, z, VmQty, MwQty)
  'Temperature derivative
  dT      = 0.1
  T1      = T + dT
  Rate1   = CalcR(T1, P, z, VmQty, MwQty)
  dRatedT = (Rate1-Rate)/dT
  'Pressure derivative
  dP = 0.1
  P1 = P + dP
  Rate1 = CalcR(T, P1, z, VmQty, MwQty)
  dRatedP = (Rate1-Rate)/dP
  'Compositions derivatives
  NC = ThermoCalculator.Compounds.Count
  Dim z1()
  ReDim z1(NC-1)
  For i=0 To NC-1
    For j=0 To NC-1
      z1(j) = z(j)
    Next
    dz = z1(i)*5e-6
    If (dz < 1e-8) Then
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

```
      dz = 1e-8
    End If
    z1(i) = z1(i) + dz
    Tot = 0
    For j=0 To NC-1
      Tot = Tot + z1(j)
    Next
    For j=0 To NC-1
      z1(j) = z1(j) / Tot
    Next
    Rate1      = CalcR(T, P, z1, VmQty, MwQty)
    dRatedN(i) = (Rate1-Rate)/dz
  Next
End Sub
```

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

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

'REACTON RATE CALCULATION FUNCTION
Function CalcR(T, P, z, VmQty, MwQty)
  'Model parameters
  kmal_alpha = 0.389 '(kg/U.s)
  kmal_beta  = 0.137 '(kg/U.s)
  R          = 8.31  '(J/mol.K)
  Tlim       = 336   '(K), temperature that separates the two polynomials of the specific activity
  'Calculation of the specific activities
  If (T < Tlim) Then
      As_alpha = -0.00112295*T^3 + 1.091*T^2 - 352.8982*T + 38008.3367
  ElseIf (T >= Tlim) Then
      As_alpha = -0.02729377*T^2 + 17.935*T - 2937.2174
  End if
  If (T < Tlim) Then
      As_beta = 0.0495*T - 13.993
  ElseIf (T >= Tlim) then
      As_beta = -0.37416*T + 128.274
  End If
  If (As_alpha < 0) Then As_alpha = 0 'The specific activities cannot be negative
  If (As_beta  < 0) Then As_beta  = 0 'The specific activities cannot be negative
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

```
 'Calculation of the molar volume
  Vml = ThermoCalculator.PCalcVml(T,P,z)
  Vml = VmQty.Convert(Vml,"cm3/mol","l/mol")

 'Calculation of the concentrations
  CASN_GelatStarch     = "55100-01-1"
  CASN_ActiveSiteAlpha = "55200-01-6"
  CASN_ActiveSiteBeta  = "55300-01-1"
  CASN_Malt            = "55521-00-1"
  For i=1 To ThermoCalculator.Compounds.Count
    With ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1)
      If (.CasRegistryNumber = CASN_GelatStarch) Then
           ipos_GelatStarch = i-1
           Mw_GelatStarch   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
           C_GelatStarch    = z(ipos_GelatStarch) * Mw_GelatStarch / Vml
           Sg               = C_GelatStarch '(g/l)
      ElseIf (.CasRegistryNumber = CASN_ActiveSiteAlpha) Then
           ipos_ActiveSiteAlpha = i-1
           Mw_ActiveSiteAlpha   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
           C_ActiveSiteAlpha    = z(ipos_ActiveSiteAlpha) * Mw_ActiveSiteAlpha / Vml
           Ealpha               = C_ActiveSiteAlpha '(g/l)
      ElseIf (.CasRegistryNumber = CASN_ActiveSiteBeta) Then
           ipos_ActiveSiteBeta = i-1
           Mw_ActiveSiteBeta   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
           C_ActiveSiteBeta    = z(ipos_ActiveSiteBeta) * Mw_ActiveSiteBeta / Vml
           Ebeta               = C_ActiveSiteBeta '(g/l)
      ElseIf (.CasRegistryNumber = CASN_Malt) Then
           ipos_Malt = i-1
           Mw_Malt   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"kg/mol")
           C_Malt    = z(ipos_Malt) * Mw_Malt / Vml '(kg/l)
      End If
    End With
  Next
  'Calculation of the reaction rate
  Aalpha = Ealpha * As_alpha / C_Malt                        'Enzyme activity (g/kg Malt)
  Abeta  = Ebeta * As_beta / C_Malt                          'Enzyme activity (g/kg Malt)
  CalcR  = kmal_alpha * Aalpha * Sg + kmal_beta * Abeta * Sg 'Reaction rate for sugar production (g Starch/l s)
  CalcR  = CalcR / Mw_GelatStarch                            'Reaction rate for sugar production (mol Starch/l s)
End Function

'CALCULATION PROCEDURE
'T: Variant - Temperature (K)
'P: Variant - Pressure (atm)
'z: Variant - Molar fractions
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

```
'--- 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)
  'Units conversion
  Set VmQty = Repository.QuantityByName("Molar volume")
  Set MwQty = Repository.QuantityByName("Molar mass")
 'Reaction rate
  Rate = CalcR(T, P, z, VmQty, MwQty)
  'Temperature derivative
  dT      = 0.1
  T1      = T + dT
  Rate1   = CalcR(T1, P, z, VmQty, MwQty)
  dRatedT = (Rate1-Rate)/dT
  'Pressure derivative
  dP = 0.1
  P1 = P + dP
  Rate1 = CalcR(T, P1, z, VmQty, MwQty)
  dRatedP = (Rate1-Rate)/dP
  'Compositions derivatives
  NC = ThermoCalculator.Compounds.Count
  Dim z1()
  ReDim z1(NC-1)
  For i=0 To NC-1
    For j=0 To NC-1
      z1(j) = z(j)
    Next
    dz = z1(i)*5e-6
    If (dz < 1e-8) Then
      dz = 1e-8
    End If
    z1(i) = z1(i) + dz
    Tot = 0
    For j=0 To NC-1
      Tot = Tot + z1(j)
    Next
    For j=0 To NC-1
      z1(j) = z1(j) / Tot
    Next
    Rate1      = CalcR(T, P, z1, VmQty, MwQty)
    dRatedN(i) = (Rate1-Rate)/dz
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

```
  Next
End Sub
```

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

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


'REACTON RATE CALCULATION FUNCTION
Function CalcR(T, P, z, VmQty, MwQty)
 'Model parameters
  kmlt = 0.117 '(kg/U.s)
  R    = 8.31  '(J/mol.K)
  Tlim = 336   '(K), temperature that separates the two polynomials of the specific activity
  'Calculation of the specific activity
  If (T < Tlim) Then
      As_alpha = -0.00112295*T^3 + 1.091*T^2 - 352.8982*T + 38008.3367
  ElseIf (T >= Tlim) Then
      As_alpha = -0.02729377*T^2 + 17.935*T - 2937.2174
  End if
  If (As_alpha < 0) Then As_alpha = 0 'The specific activities cannot be negative
  'Calculation of the molar volume
  Vml = ThermoCalculator.PCalcVml(T,P,z)
  'Calculation of the molar volume
  Vml = ThermoCalculator.PCalcVml(T,P,z)
  Vml = VmQty.Convert(Vml,"cm3/mol","l/mol")
  'Calculation of the concentrations
  CASN_GelatStarch     = "55100-01-1"
  CASN_ActiveSiteAlpha = "55200-01-6"
  CASN_Malt            = "55521-00-1"
  For i=1 To ThermoCalculator.Compounds.Count
    With ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1)
      If (.CasRegistryNumber = CASN_GelatStarch) Then
           ipos_GelatStarch = i-1
           Mw_GelatStarch   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
           C_GelatStarch    = z(ipos_GelatStarch) * Mw_GelatStarch / Vml
           Sg               = C_GelatStarch '(g/l)
      ElseIf (.CasRegistryNumber = CASN_ActiveSiteAlpha) Then
           ipos_ActiveSiteAlpha = i-1
           Mw_ActiveSiteAlpha = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
           C_ActiveSiteAlpha  = z(ipos_ActiveSiteAlpha) * Mw_ActiveSiteAlpha / Vml
           E                  = C_ActiveSiteAlpha '(g/l)
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

```
      ElseIf (.CasRegistryNumber = CASN_Malt) Then
           ipos_Malt = i-1
           Mw_Malt = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"kg/mol")
           C_Malt  = z(ipos_Malt) * Mw_Malt / Vml '(kg/l)
      End If
    End With
  Next
  'Calculation of the reaction rate
  Aalpha = E * As_alpha / C_Malt    'Enzyme activity (g/kg Malt)
  CalcR  = kmlt * Aalpha * Sg       'Reaction rate for sugar production (g Starch/l s)
  CalcR  = CalcR / Mw_GelatStarch   'Reaction rate for sugar production (mol Starch/l s)
End Function

'CALCULATION PROCEDURE
'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)
  'Reaction rate
  Rate = CalcR(T, P, z, VmQty, MwQty)
  'Temperature derivative
  dT      = 0.1
  T1      = T + dT
  Rate1   = CalcR(T1, P, z, VmQty, MwQty)
  dRatedT = (Rate1-Rate)/dT
  'Pressure derivative
  dP = 0.1
  P1 = P + dP
  Rate1 = CalcR(T, P1, z, VmQty, MwQty)
  dRatedP = (Rate1-Rate)/dP
  'Compositions derivatives
  NC = ThermoCalculator.Compounds.Count
  Dim z1()
  ReDim z1(NC-1)
  For i=0 To NC-1
    For j=0 To NC-1
      z1(j) = z(j)
    Next
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

```
    dz = z1(i)*5e-6
    If (dz < 1e-8) Then
      dz = 1e-8
    End If
    z1(i) = z1(i) + dz
    Tot = 0
    For j=0 To NC-1
      Tot = Tot + z1(j)
    Next
    For j=0 To NC-1
      z1(j) = z1(j) / Tot
    Next
    Rate1      = CalcR(T, P, z1, VmQty, MwQty)
    dRatedN(i) = (Rate1-Rate)/dz
  Next
End Sub
```

Le code VBS pour la réaction (R6) est le suivant :

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

'REACTON RATE CALCULATION FUNCTION
Function CalcR(T, P, z, VmQty, MwQty)
 'Model parameters
  kdex = 0.317 '(kg/U.s)
  R    = 8.31  '(J/mol.K)
  Tlim = 336   '(K), temperature that separates the two polynomials of the specific activity
  'Calculation of the specific activity
  If (T < Tlim) Then
      As_alpha = -0.00112295*T^3 + 1.091*T^2 - 352.8982*T + 38008.3367
  ElseIf (T >= Tlim) Then
      As_alpha = -0.02729377*T^2 + 17.935*T - 2937.2174
  End if
  If (As_alpha < 0) Then As_alpha = 0 'The specific activity cannot be negative
  'Calculation of the molar volume
  Vml = ThermoCalculator.PCalcVml(T,P,z)
  Vml = VmQty.Convert(Vml,"cm3/mol","l/mol")
  'Calculation of the concentrations
  CASN_GelatStarch     = "55100-01-1"
  CASN_ActiveSiteAlpha = "55200-01-6"
  CASN_Malt            = "55521-00-1"
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

```
  For i=1 To ThermoCalculator.Compounds.Count
    With ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1)
      If (.CasRegistryNumber = CASN_GelatStarch) Then
           ipos_GelatStarch = i-1
           Mw_GelatStarch = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
           C_GelatStarch  = z(ipos_GelatStarch) * Mw_GelatStarch / Vml
           Sg             = C_GelatStarch '(g/l)
      ElseIf (.CasRegistryNumber = CASN_ActiveSiteAlpha) Then
           ipos_ActiveSiteAlpha = i-1
           Mw_ActiveSiteAlpha   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
           C_ActiveSiteAlpha    = z(ipos_ActiveSiteAlpha) * Mw_ActiveSiteAlpha / Vml
           E                    = C_ActiveSiteAlpha '(g/l)
      ElseIf (.CasRegistryNumber = CASN_Malt) Then
           ipos_Malt = i-1
           Mw_Malt   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"kg/mol")
           C_Malt    = z(ipos_Malt) * Mw_Malt / Vml '(kg/l)
      End If
    End With
  Next
  'Calculation of the reaction rate
  Aalpha = E * As_alpha / C_Malt      'Enzyme activity (g/kg Malt)
  CalcR = kdex * Aalpha * Sg          'Reaction rate for sugar production (g Starch/l s)
  CalcR = CalcR / Mw_GelatStarch      'Reaction rate for sugar production (mol Starch/l s)
End Function

'CALCULATION PROCEDURE
'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)
  'Units conversion
  Set VmQty = Repository.QuantityByName("Molar volume")
  Set MwQty = Repository.QuantityByName("Molar mass")
  'Reaction rate
  Rate = CalcR(T, P, z, VmQty, MwQty)
  'Temperature derivative
  dT      = 0.1
  T1      = T + dT
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

```
  Rate1   = CalcR(T1, P, z, VmQty, MwQty)
  dRatedT = (Rate1-Rate)/dT
  'Pressure derivative
  dP = 0.1
  P1 = P + dP
  Rate1 = CalcR(T, P1, z, VmQty, MwQty)
  dRatedP = (Rate1-Rate)/dP
  'Compositions derivatives
  NC = ThermoCalculator.Compounds.Count
  Dim z1()
  ReDim z1(NC-1)
  For i=0 To NC-1
    For j=0 To NC-1
      z1(j) = z(j)
    Next
    dz = z1(i)*5e-6
    If (dz < 1e-8) Then
      dz = 1e-8
    End If
    z1(i) = z1(i) + dz
    Tot = 0
    For j=0 To NC-1
      Tot = Tot + z1(j)
    Next
    For j=0 To NC-1
      z1(j) = z1(j) / Tot
    Next
    Rate1      = CalcR(T, P, z1, VmQty, MwQty)
    dRatedN(i) = (Rate1-Rate)/dz
  Next
End Sub
```

Le code VBS pour la réaction (R7) est le suivant :

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


'REACTON RATE CALCULATION FUNCTION
Function CalcR(T, P, z, VmQty, MwQty)
 'Model parameters
  k_gl = 2.9E-8 '(kg/U.s)
  R    = 8.31   '(J/mol.K)
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

```
  Tlim = 336    '(K), temperature that separates the two polynomials of the specific activity
  'Calculation of the specific activity
  If (T < Tlim) Then
     As_alpha = -0.00112295*T^3 + 1.091*T^2 - 352.8982*T + 38008.3367
  ElseIf (T >= Tlim) Then
     As_alpha = -0.02729377*T^2 + 17.935*T - 2937.2174
  End If
  If (As_alpha < 0) Then As_alpha = 0 'The specific activity cannot be negative
  'Calculation of the molar volume
  Vml = ThermoCalculator.PCalcVml(T,P,z)
  Vml = VmQty.Convert(Vml,"cm3/mol","l/mol")
  'Calculation of the concentrations
  CASN_Dextrin         = "55100-02-2"
  CASN_ActiveSiteAlpha = "55200-01-6"
  CASN_Malt            = "55521-00-1"
  For i=1 To ThermoCalculator.Compounds.Count
    With ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1)
      If (.CasRegistryNumber = CASN_Dextrin) Then
           ipos_Dextrin = i-1
           Mw_Dextrin   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
           C_Dextrin    = z(ipos_Dextrin) * Mw_Dextrin / Vml
           D            = C_Dextrin '(g/l)
      ElseIf (.CasRegistryNumber = CASN_ActiveSiteAlpha) Then
           ipos_ActiveSiteAlpha = i-1
           Mw_ActiveSiteAlpha   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
           C_ActiveSiteAlpha    = z(ipos_ActiveSiteAlpha) * Mw_ActiveSiteAlpha / Vml
           E                    = C_ActiveSiteAlpha '(g/l)
      ElseIf (.CasRegistryNumber = CASN_Malt) Then
           ipos_Malt = i-1
           Mw_Malt   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"kg/mol")
           C_Malt    = z(ipos_Malt) * Mw_Malt / Vml '(kg/l)
      End If
    End With
  Next
  'Calculation of the reaction rate
  Aalpha = E * As_alpha / C_Malt 'Enzyme activity (g/kg Malt)
  CalcR  = k_gl * Aalpha * D     'Reaction rate for sugar production (g Dextrin/l s)
  CalcR  = CalcR / Mw_Dextrin    'Reaction rate for sugar production (mol Dextrin/l s)
End Function

'CALCULATION PROCEDURE
'T: Variant - Temperature (K)
'P: Variant - Pressure (atm)
'z: Variant - Molar fractions
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

```
'--- 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)
  'Units conversion
  Set VmQty = Repository.QuantityByName("Molar volume")
  Set MwQty = Repository.QuantityByName("Molar mass")
  'Reaction rate
  Rate = CalcR(T, P, z, VmQty, MwQty)
  'Temperature derivative
  dT      = 0.1
  T1      = T + dT
  Rate1   = CalcR(T1, P, z, VmQty, MwQty)
  dRatedT = (Rate1-Rate)/dT
  'Pressure derivative
  dP = 0.1
  P1 = P + dP
  Rate1 = CalcR(T, P1, z, VmQty, MwQty)
  dRatedP = (Rate1-Rate)/dP
  'Compositions derivatives
  NC = ThermoCalculator.Compounds.Count
  Dim z1()
  ReDim z1(NC-1)
  For i=0 To NC-1
    For j=0 to NC-1
      z1(j) = z(j)
    Next
    dz = z1(i)*5e-6
    If (dz < 1e-8) Then
      dz = 1e-8
    End If
    z1(i) = z1(i) + dz
    Tot = 0
    For j=0 to NC-1
      Tot = Tot + z1(j)
    Next
    For j=0 to NC-1
      z1(j) = z1(j) / Tot
    Next
    Rate1      = CalcR(T, P, z1, VmQty, MwQty)
    dRatedN(i) = (Rate1-Rate)/dz
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

```
  Next
End Sub
```

Le code VBS pour la réaction (R8) est le suivant :

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


'REACTON RATE CALCULATION FUNCTION
Function CalcR(T, P, z, VmQty, MwQty)
 'Model parameters
  kmal_alpha = 1.2E-7 '(kg/U.s)
  kmal_beta  = 8.4E-8 '(kg/U.s)
  R          = 8.31   '(J/mol.K)
  Tlim       = 336    '(K), temperature that separates the two polynomials of the specific activity
  'Calculation of the specific activities
  If (T < Tlim) Then
      As_alpha = -0.00112295*T^3 + 1.091*T^2 - 352.8982*T + 38008.3367
  ElseIf (T >= Tlim) Then
      As_alpha = -0.02729377*T^2 + 17.935*T - 2937.2174
  End if
  If (T < Tlim) Then
      As_beta = 0.0495*T - 13.993
  ElseIf (T >= Tlim) Then
      As_beta = -0.37416*T + 128.274
  End if
  If (As_alpha < 0) Then As_alpha = 0 'The specific activities cannot be negative
  If (As_beta < 0) Then As_beta  = 0
 'Calculation of the molar volume
  Vml = ThermoCalculator.PCalcVml(T,P,z)
  Vml = VmQty.Convert(Vml,"cm3/mol","l/mol")
 'Calculation of the concentrations
  CASN_Dextrin         = "55100-02-2"
  CASN_ActiveSiteAlpha = "55200-01-6"
  CASN_ActiveSiteBeta  = "55300-01-1"
  CASN_Malt            = "55521-00-1"
  For i=1 To ThermoCalculator.Compounds.Count
    With ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1)
      If (.CasRegistryNumber = CASN_Dextrin) Then
           ipos_Dextrin = i-1
           Mw_Dextrin = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
           C_Dextrin  = z(ipos_Dextrin) * Mw_Dextrin / Vml
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

```
            D          = C_Dextrin '(g/l)
        ElseIf (.CasRegistryNumber = CASN_ActiveSiteAlpha) Then
            ipos_ActiveSiteAlpha = i-1
            Mw_ActiveSiteAlpha   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
            C_ActiveSiteAlpha    = z(ipos_ActiveSiteAlpha) * Mw_ActiveSiteAlpha / Vml
            Ealpha               = C_ActiveSiteAlpha '(g/l)
        ElseIf (.CasRegistryNumber = CASN_ActiveSiteBeta) Then
            ipos_ActiveSiteBeta = i-1
            Mw_ActiveSiteBeta   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
            C_ActiveSiteBeta    = z(ipos_ActiveSiteBeta) * Mw_ActiveSiteBeta / Vml
            Ebeta               = C_ActiveSiteBeta '(g/l)
        ElseIf (.CasRegistryNumber = CASN_Malt) Then
            ipos_Malt = i-1
            Mw_Malt   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"kg/mol")
            C_Malt    = z(ipos_Malt) * Mw_Malt / Vml '(kg/l)
        End If
      End With
    Next
    'Calculation of the reaction rate
    Aalpha = Ealpha * As_alpha / C_Malt                      'Enzyme activity (g/kg Malt)
    Abeta  = Ebeta * As_beta / C_Malt                        'Enzyme activity (g/kg Malt)
    CalcR  = kmal_alpha * Aalpha * D + kmal_beta * Abeta * D 'Reaction rate for sugar production (g Dextrin/l s)
    CalcR  = CalcR / Mw_Dextrin                              'Reaction rate for sugar production (mol Dextrin/l s)
End Function

'CALCULATION PROCEDURE
'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)
  'Units conversion
  Set VmQty = Repository.QuantityByName("Molar volume")
  Set MwQty = Repository.QuantityByName("Molar mass")
  'Reaction rate
  Rate = CalcR(T, P, z, VmQty, MwQty)
  'Temperature derivative
  dT      = 0.1
  T1      = T + dT
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

```
  Rate1   = CalcR(T1, P, z, VmQty, MwQty)
  dRatedT = (Rate1-Rate)/dT
  'Pressure derivative
  dP = 0.1
  P1 = P + dP
  Rate1 = CalcR(T, P1, z, VmQty, MwQty)
  dRatedP = (Rate1-Rate)/dP
  'Compositions derivatives
  NC = ThermoCalculator.Compounds.Count
  Dim z1()
  ReDim z1(NC-1)
  For i=0 To NC-1
    For j=0 to NC-1
      z1(j) = z(j)
    Next
    dz = z1(i)*5e-6
    If (dz < 1e-8) Then
      dz = 1e-8
    End If
    z1(i) = z1(i) + dz
    Tot = 0
    For j=0 to NC-1
      Tot = Tot + z1(j)
    Next
    For j=0 to NC-1
      z1(j) = z1(j) / Tot
    Next
    Rate1      = CalcR(T, P, z1, VmQty, MwQty)
    dRatedN(i) = (Rate1-Rate)/dz
  Next
End Sub
```

Le code VBS pour la réaction (R9) est le suivant :

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


'REACTON RATE CALCULATION FUNCTION
Function CalcR(T, P, z, VmQty, MwQty)
  'Model parameters
  k_mlt = 1.5E-8 '(kg/U.s)
  R     = 8.31   '(J/mol.K)
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

```
  Tlim  = 336    '(K), temperature that separates the two polynomials of the specific activity
  'Calculation of the specific activity
  If (T < Tlim) Then
      As_alpha =-0.00112295*T^3 + 1.091*T^2 - 352.8982*T + 38008.3367
  ElseIf (T >= Tlim) Then
      As_alpha = -0.02729377*T^2 + 17.935*T - 2937.2174
  End if
  If (As_alpha < 0) Then As_alpha = 0 'The specific activity cannot be negative
  'Calculation of the molar volume
  Vml = ThermoCalculator.PCalcVml(T,P,z)
  Vml = VmQty.Convert(Vml,"cm3/mol","l/mol")
  'Calculation of the concentrations
  CASN_Dextrin         = "55100-02-2"
  CASN_ActiveSiteAlpha = "55200-01-6"
  CASN_Malt            = "55521-00-1"
  For i=1 To ThermoCalculator.Compounds.Count
    With ThermoCalculator.Compounds.Items(i-1)
      If (.CasRegistryNumber = CASN_Dextrin) Then
           ipos_Dextrin = i-1
           Mw_Dextrin   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
           C_Dextrin    = z(ipos_Dextrin) * Mw_Dextrin / Vml
           D            = C_Dextrin
      ElseIf (.CasRegistryNumber = CASN_ActiveSiteAlpha) Then
           ipos_ActiveSiteAlpha = i-1
           Mw_ActiveSiteAlpha   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"g/mol")
           C_ActiveSiteAlpha    = z(ipos_ActiveSiteAlpha) * Mw_ActiveSiteAlpha / Vml
           E                    = C_ActiveSiteAlpha
      ElseIf (.CasRegistryNumber = CASN_Malt) Then
           ipos_Malt = i-1
           Mw_Malt   = MwQty.Convert(.Mw.Value,.Mw.UnitName,"kg/mol")
           C_Malt    = z(ipos_Malt) * Mw_Malt / Vml '(kg/l)
      End If
    End With
  Next
  'Calculation of the reaction rate
  Aalpha = E * As_alpha / C_Malt 'Enzyme activity (g/kg Malt)
  CalcR  = k_mlt * Aalpha * D    'Reaction rate for sugar production (g Dextrin/l s)
  CalcR  = CalcR / Mw_Dextrin    'Reaction rate for sugar production (mol Dextrin/l s)
End Function

'CALCULATION PROCEDURE
'T: Variant - Temperature (K)
'P: Variant - Pressure (atm)
'z: Variant - Molar fractions
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

```
'--- 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)
  'Units conversion
  Set VmQty = Repository.QuantityByName("Molar volume")
  Set MwQty = Repository.QuantityByName("Molar mass")
  'Reaction rate
  Rate = CalcR(T, P, z, VmQty, MwQty)
  'Temperature derivative
  dT      = 0.1
  T1      = T + dT
  Rate1   = CalcR(T1, P, z, VmQty, MwQty)
  dRatedT = (Rate1-Rate)/dT
  'Pressure derivative
  dP = 0.1
  P1 = P + dP
  Rate1 = CalcR(T, P1, z, VmQty, MwQty)
  dRatedP = (Rate1-Rate)/dP
  'Compositions derivatives
  NC = ThermoCalculator.Compounds.Count
  Dim z1()
  ReDim z1(NC-1)
  For i=0 To NC-1
    For j=0 To NC-1
      z1(j) = z(j)
    Next
    dz = z1(i)*5e-6
    If (dz < 1e-8) Then
      dz = 1e-8
    End If
    z1(i) = z1(i) + dz
    Tot = 0
    For j=0 To NC-1
      Tot = Tot + z1(j)
    Next
    For j=0 To NC-1
      z1(j) = z1(j) / Tot
    Next
    Rate1      = CalcR(T, P, z1, VmQty, MwQty)
    dRatedN(i) = (Rate1-Rate)/dz
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

```
  Next

End Sub
```

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

7. SIMULATION

7.1. Description du procédé

Le réacteur utilisé pour l'hydrolyse de l'amidon est un réacteur monophasique liquide.

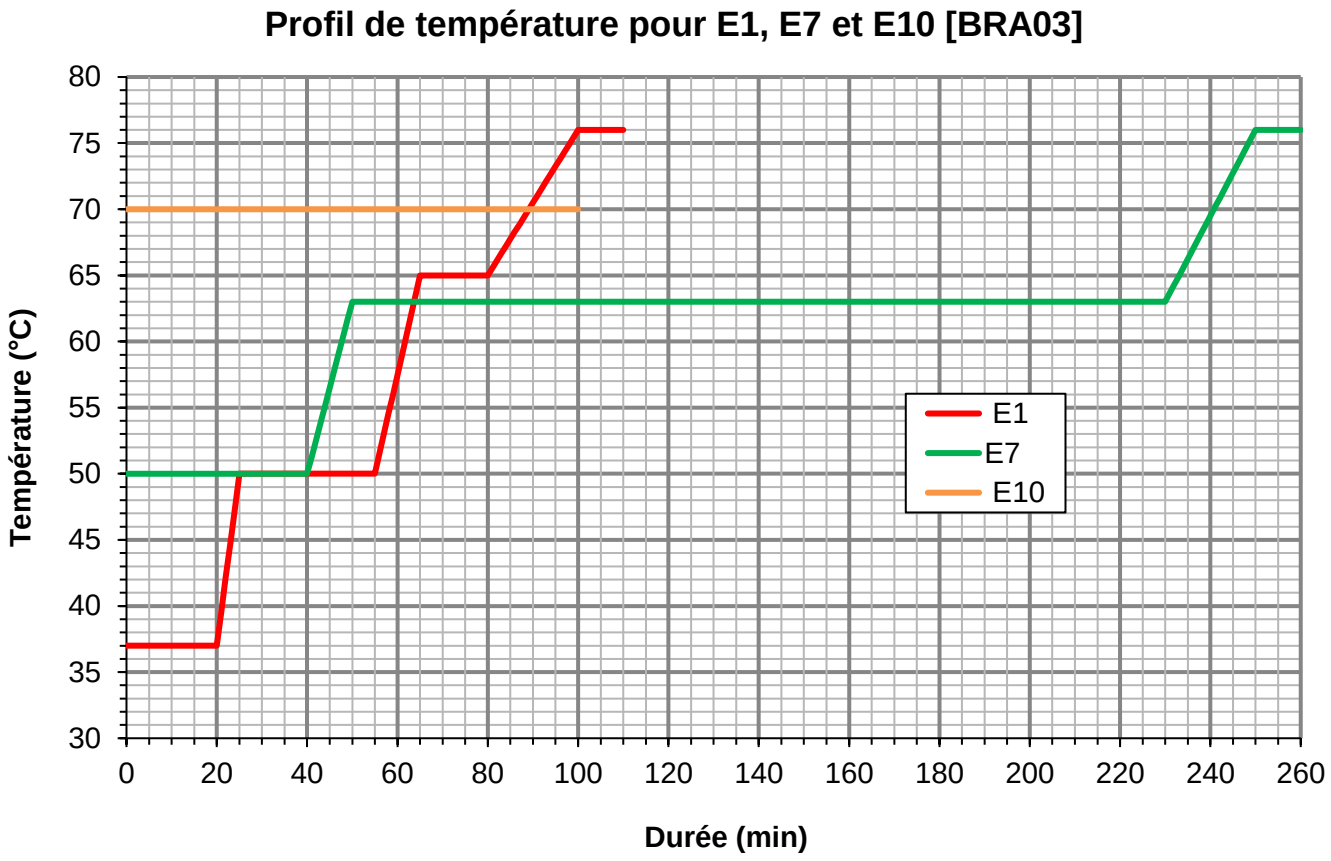
La masse initiale du réacteur provient des données expérimentales. La charge initiale est identique pour les 3 cas étudiés. Dans [BRA03], les concentrations sont données en g/kg_{malt} ou en U/kg_{malt}, c'est-à-dire une quantité donnée de malt. Une quantité de 20 kg de malt est donc choisie dans la simulation afin de déterminer les quantités initiales de chaque constituant. Cette quantité de malt correspond à une charge liquide de 70 kg. En ce qui concerne la granulométrie de l'amidon, on considère que l'amidon est constitué à 95% de gros grains et à 5% de petits grains. De plus, selon les données expérimentales, les quantités d'eau et de malt sont respectivement de 70 kg et 20 kg.

Le tableau suivant présente les concentrations des essais pris dans [BRA03] et les charges initiales correspondantes utilisées dans les simulations.

Conditions initiales		
Température	37°C	
Pression	1 atm	
Compositions initiales		
	Concentration [BRA03]	**Charge (kg)**
Eau	-	70
Maltose	5 g/kg_{malt}	0,100
Glucose	4 g/kg_{malt}	0,080
Petits grains d'amidon non gélatinisé	113,5 g/kg_{malt}	0,1135
Gros grains d'amidon non gélatinisé		2,1565
Sites α	210 U/kg_{malt}	4,200
Sites β	380 U/kg_{malt}	7,600
Malt	-	20
Autres constituants	0	0

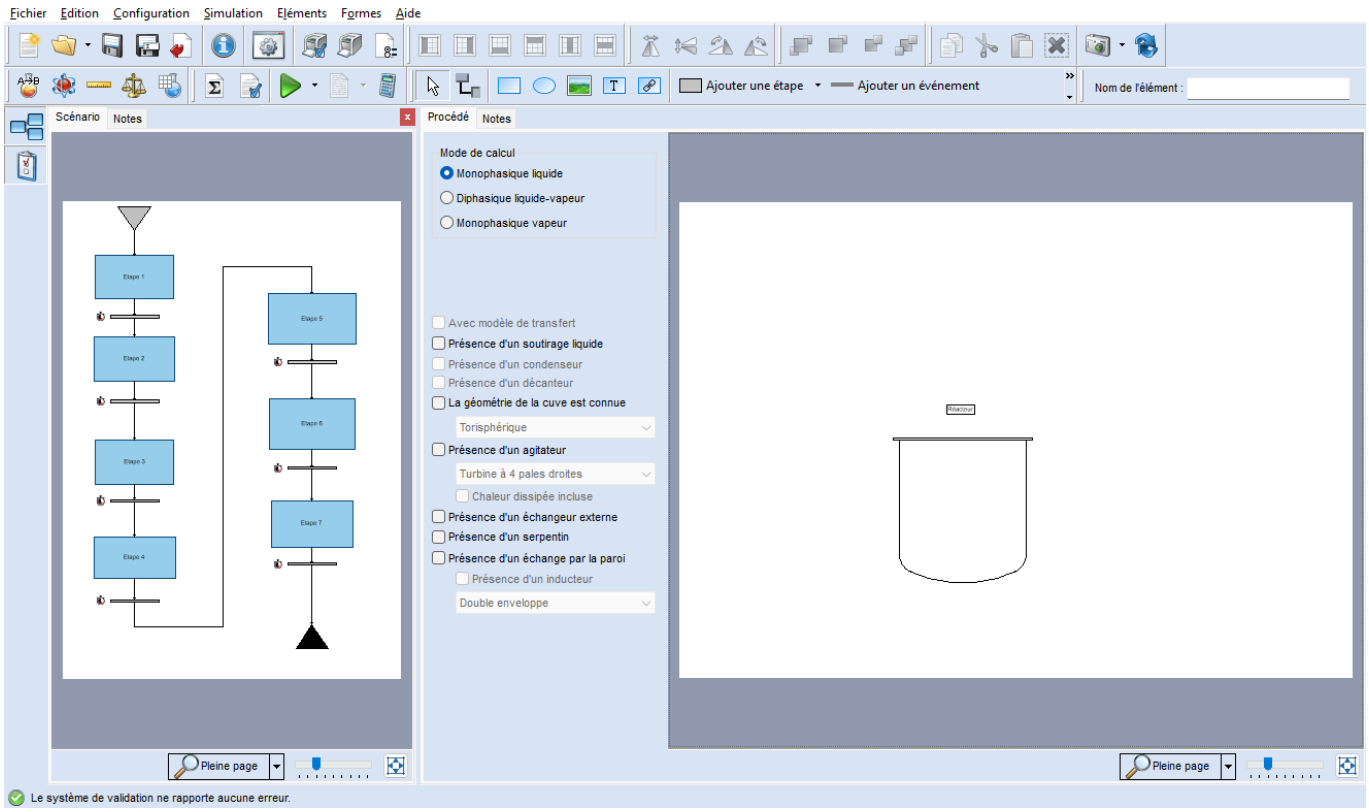
Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

Les essais étudiés dans cet exemple (essais E1, E7 et E10) suivent différents profils de températures (voir figure ci-dessous). Dans BatchReactor, plusieurs étapes de type « Température du réacteur fixée » ont été choisies. En fonction des profils de températures des essais, ces étapes sont à température constante ou définies avec un profil de température. L'évènement « Temps écoulé depuis le début de l'étape » est utilisé comme événement de fin de chaque étape. Les durées correspondantes proviennent également des profils de températures des cas étudiés.



La copie d'écran suivante présente la simulation pour le cas E1. Le scénario apparaît à gauche de l'écran, et le schéma procédé sur la droite.

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

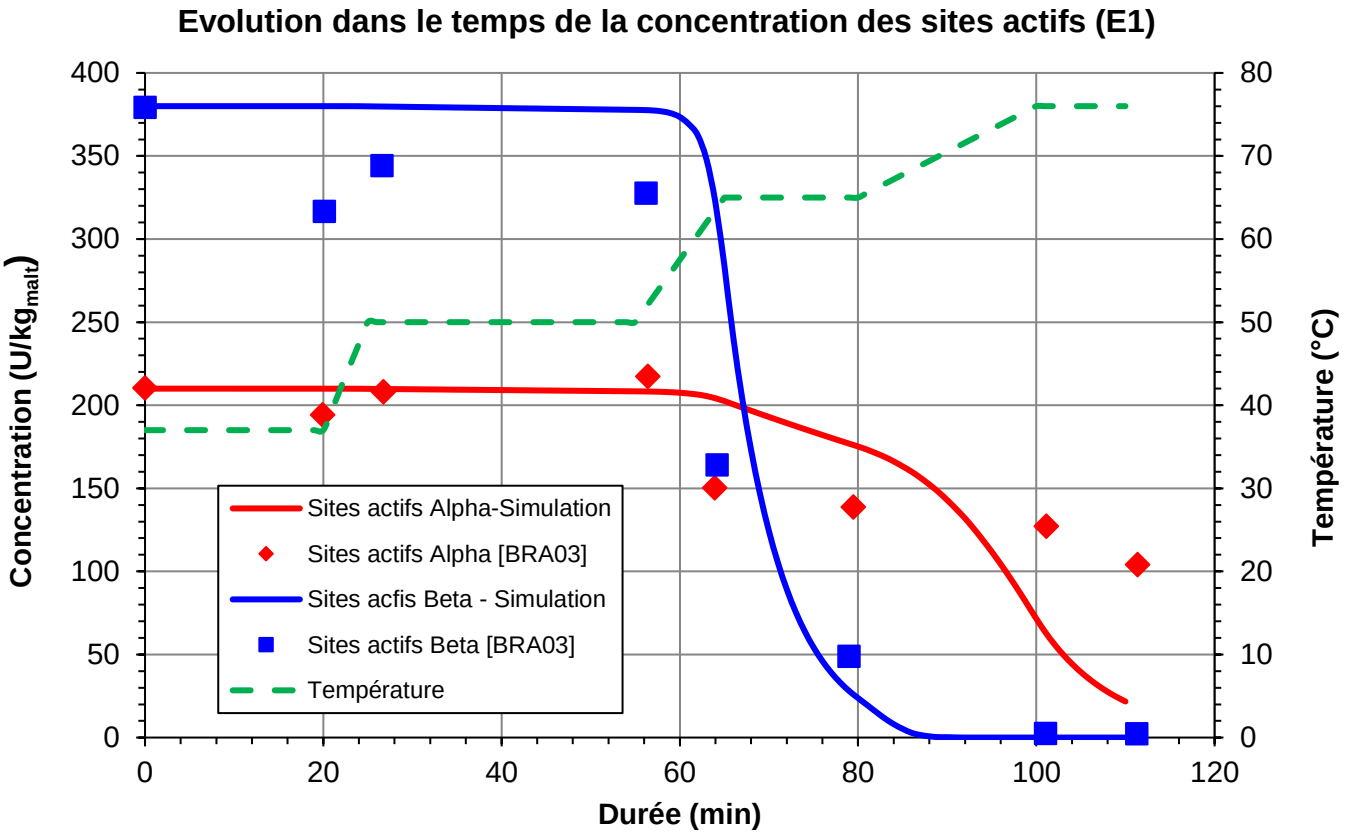


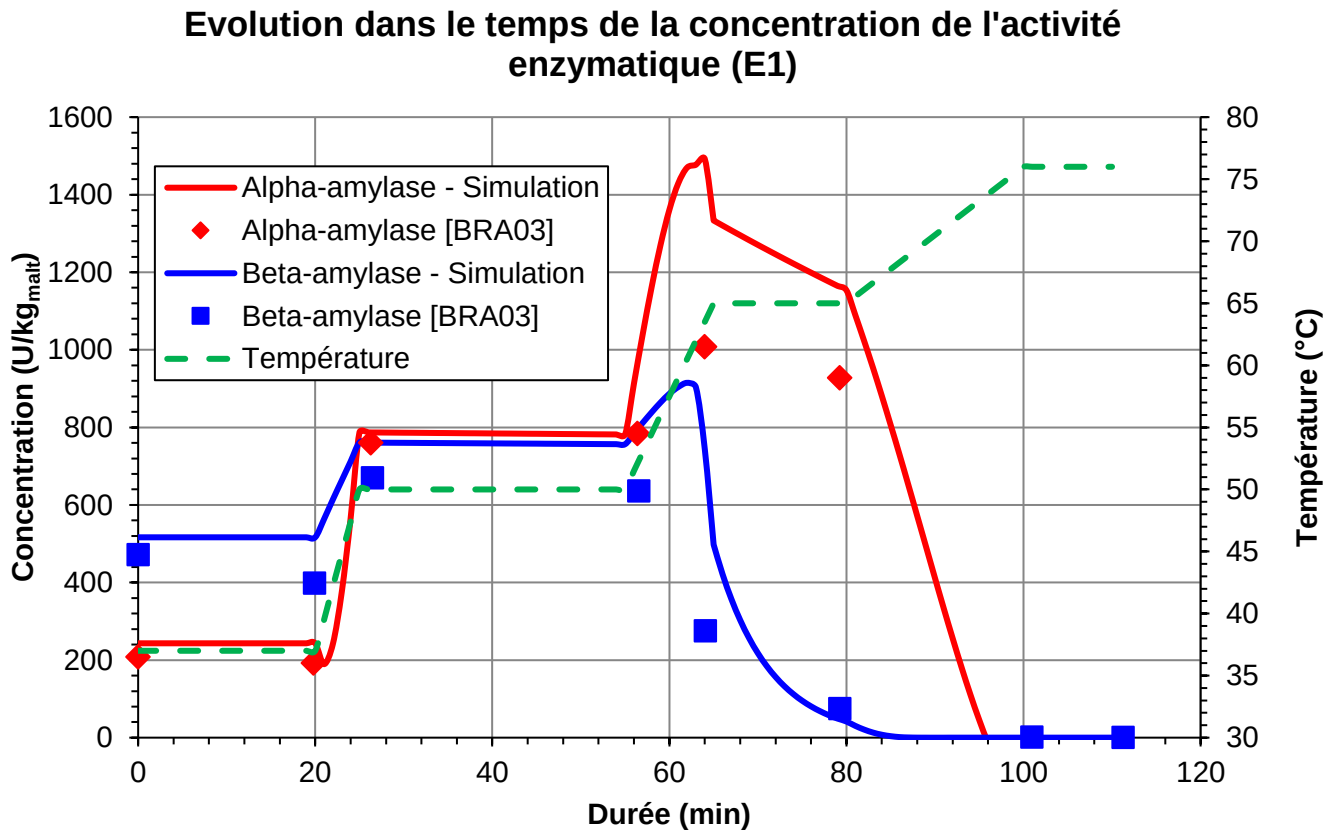
7.2. Résultats

Les comparaisons entre les profils de concentration obtenus avec BatchReactor et les informations figurant dans [BRA03] sont présentées dans les paragraphes ci-après.

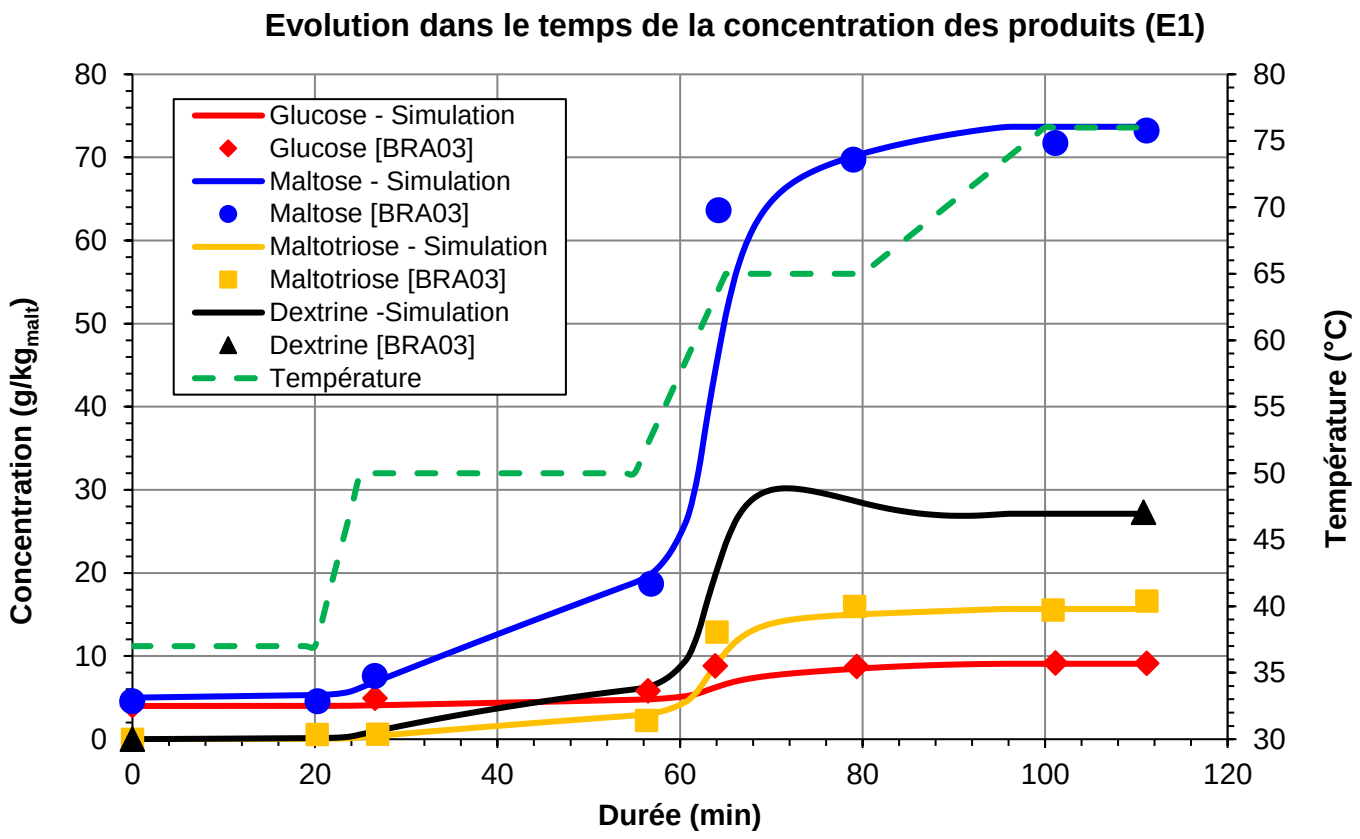
Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

7.2.1. Cas E1

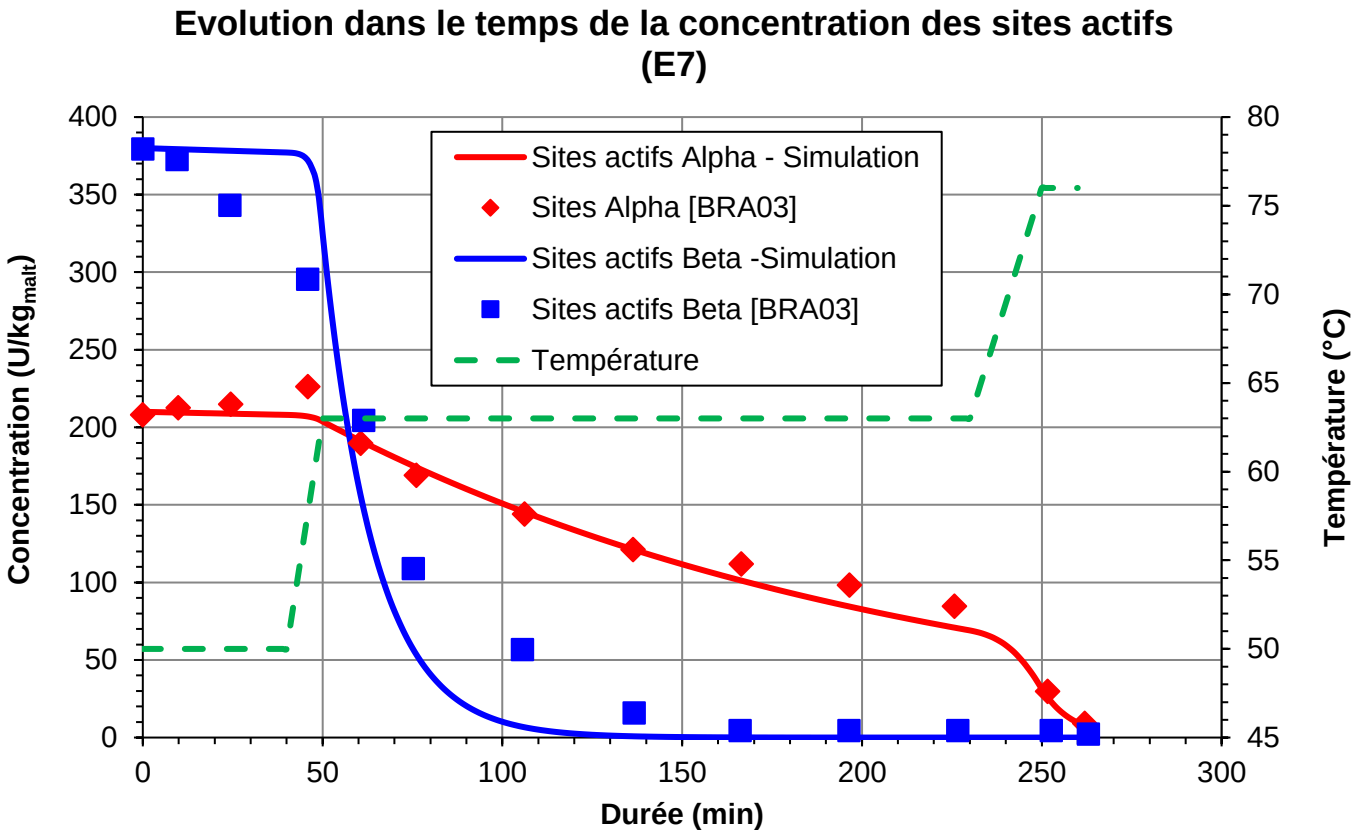


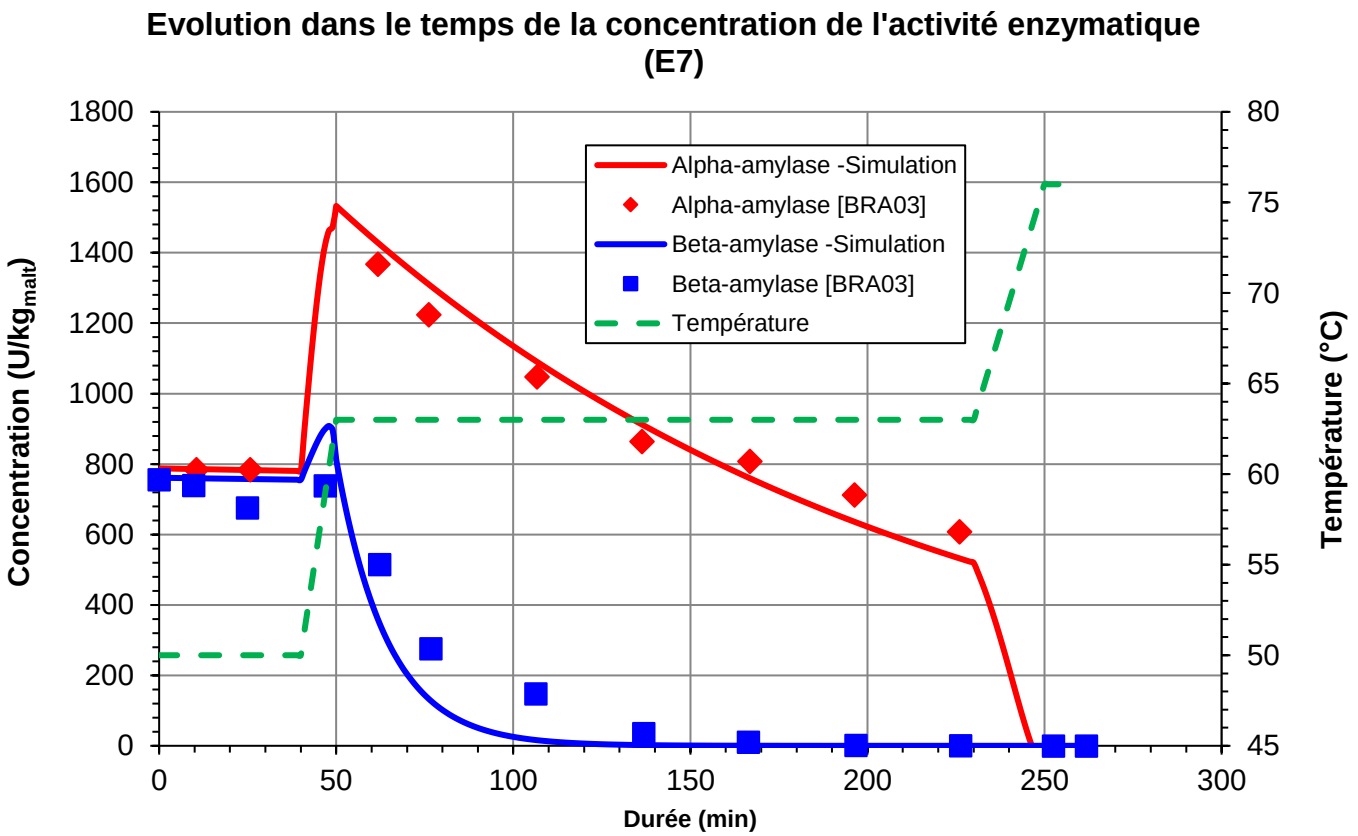


Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

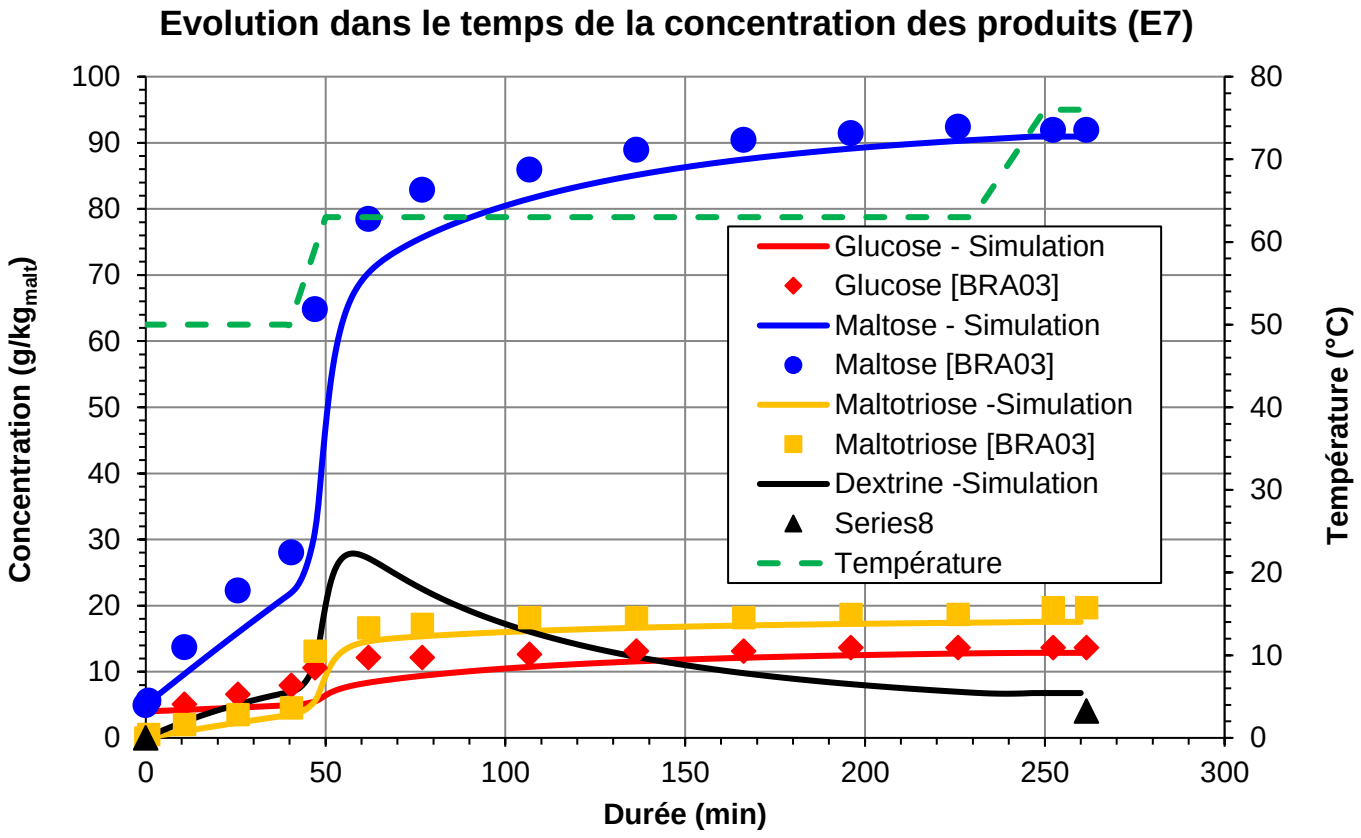

Evolution dans le temps de la concentration des produits (E1)
Glucose - Simulation
Glucose [BRA03]
Maltose - Simulation
Maltose [BRA03]
Maltotriose - Simulation
Maltotriose [BRA03]
Dextrine -Simulation
Dextrine [BRA03]
Température
Concentration (g/kg$_{malt}$)
Température (°C)
Durée (min)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
0
20
40
60
80
100
120

7.2.2. Cas E7



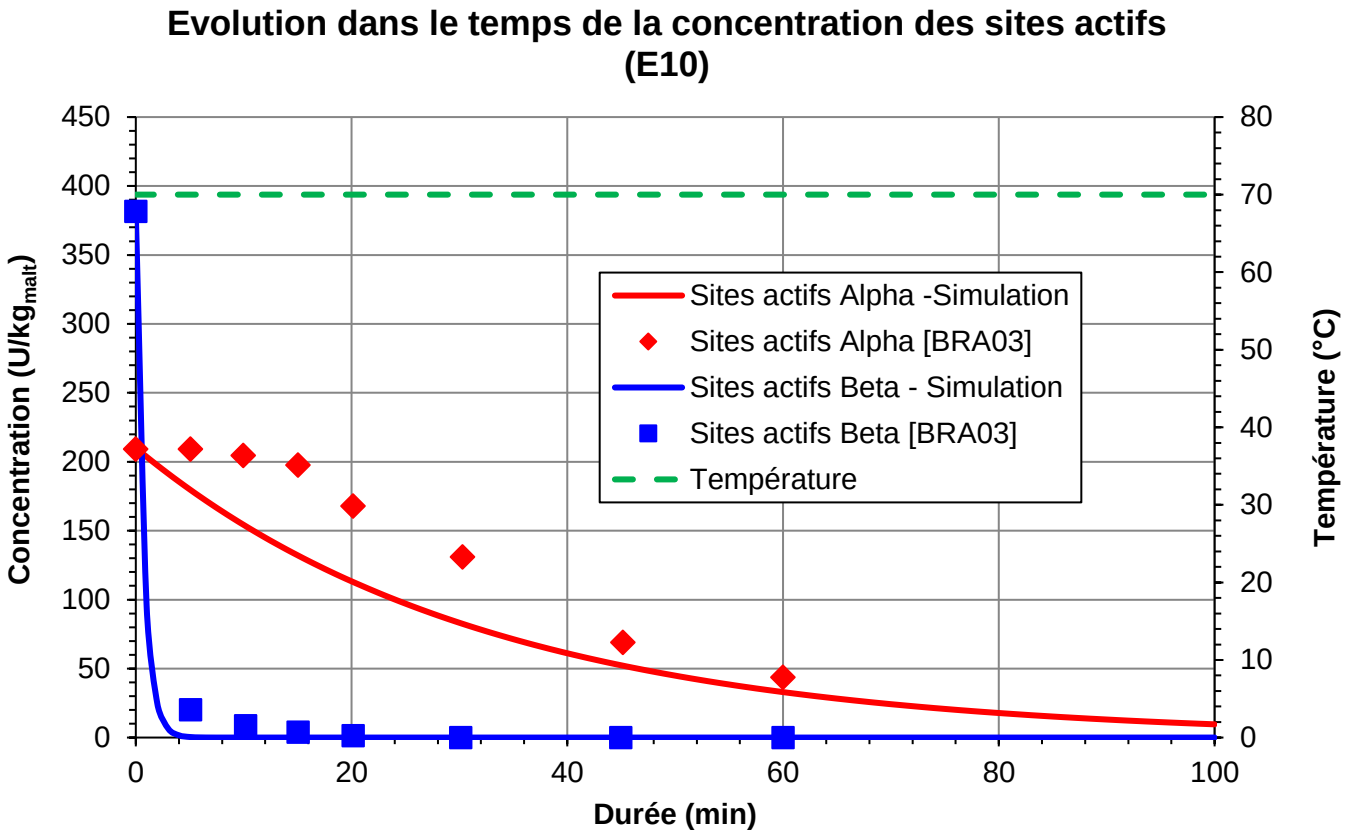


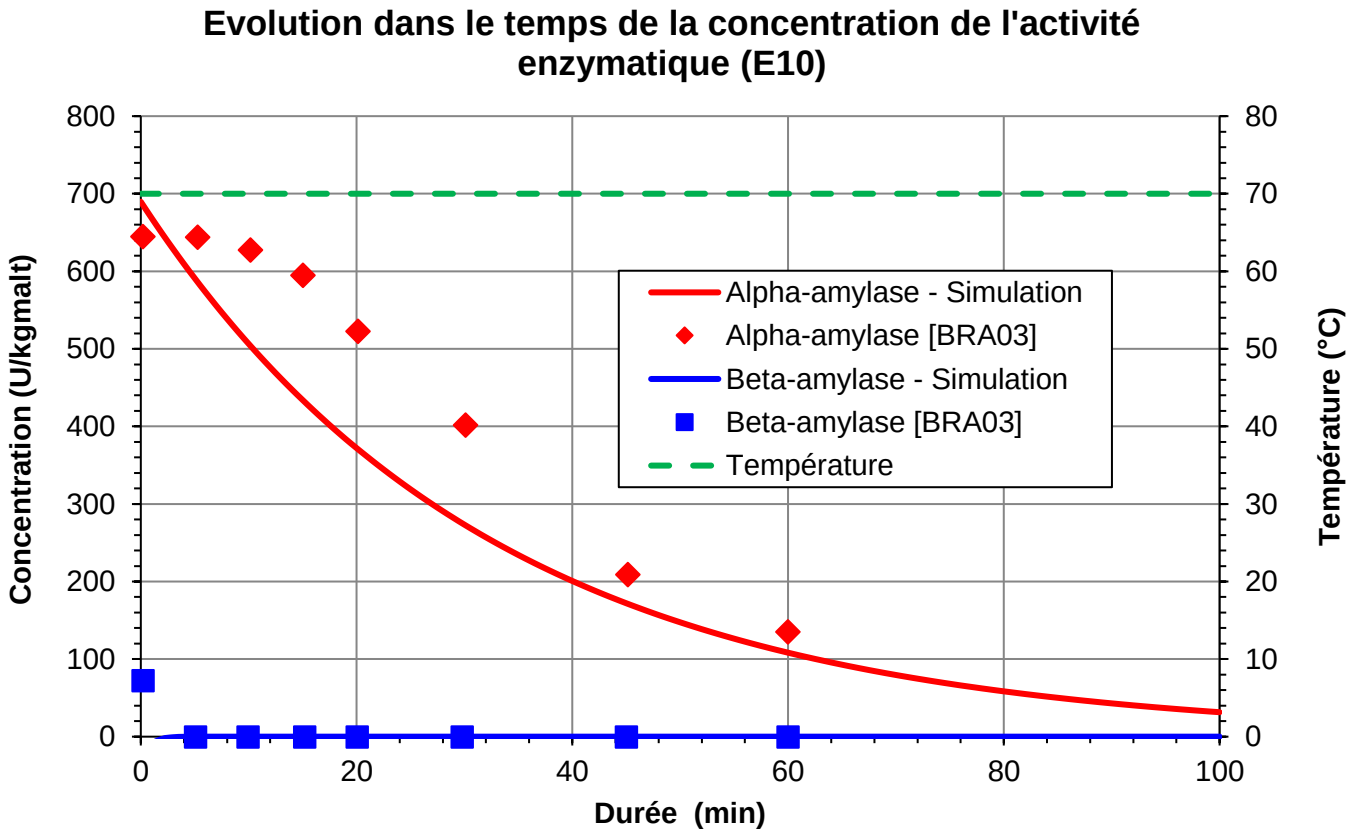
Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés



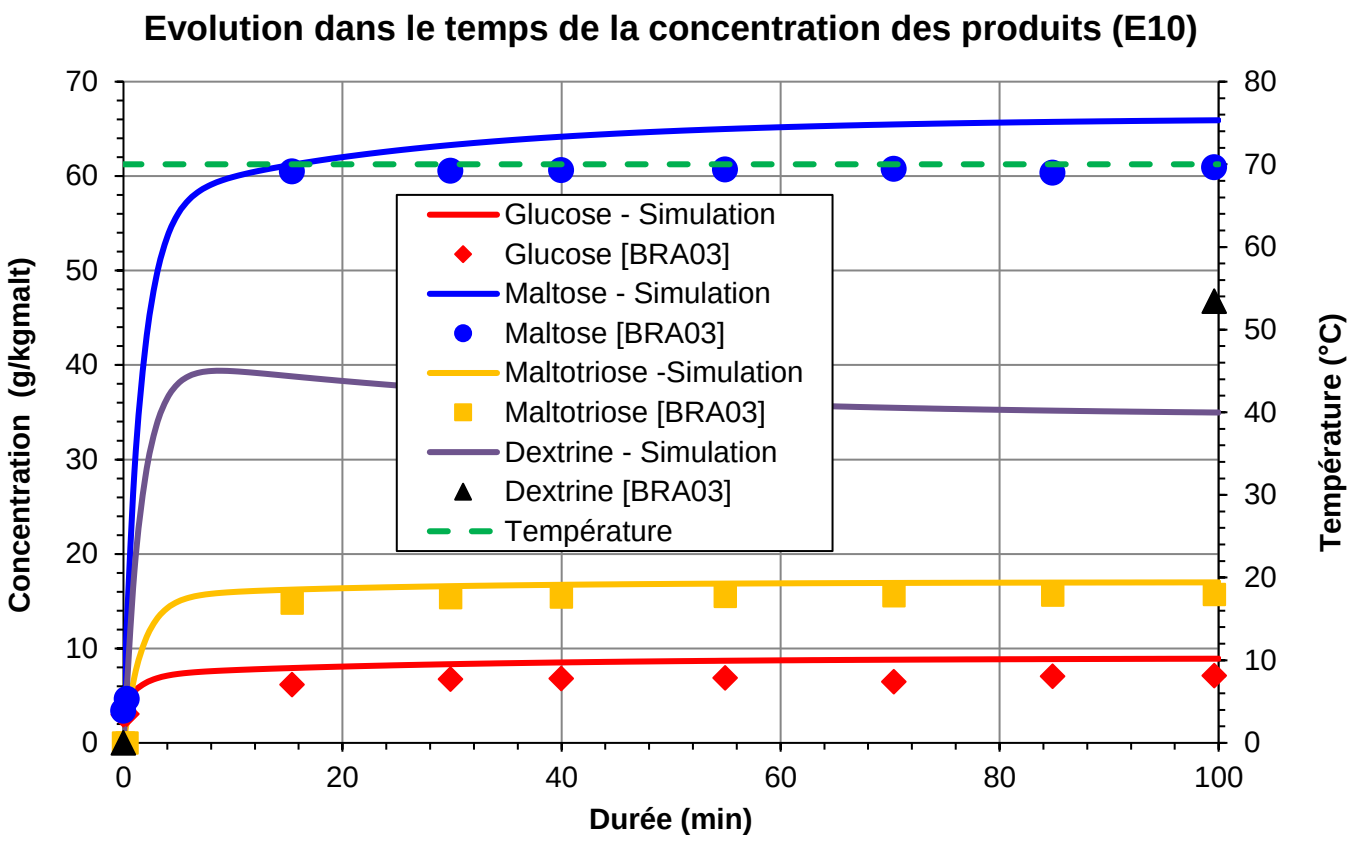
Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

7.2.3. Cas E10





Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés



Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

8. BIBLIOGRAPHIE

[BRA03] BRANDAM C., MEYER X.M., PROTH J., STREHAIANO P., PINGAUD H., "An Original Kinetic Model for the Enzymatic Hydrolysis of Starch during Mashing", Biochem. Eng. J., 13, 43-52 (2003)

[ROW2015] 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)

[WIK15] https://en.wikipedia.org/wiki/Starch (link verify in September 2015)

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

9. NOMENCLATURE

a_α	Activité globale de l'enzyme α-amylase	U/kg_{malt}
a_β	Activité globale de l'enzyme β-amylase	U/kg_{malt}
a_s	Activité enzymatique spécifique relative	(-)
$[D]$	Concentration de dextrine	g/kg_{malt}
$[E_\alpha]$	Concentration des sites actifs d'enzyme α-amylase	g/kg_{malt}
$[E_\beta]$	Concentration des sites actifs d'enzyme β-amylase	g/kg_{malt}
E_i	Énergie d'activation	J/mol
$k_{\alpha,mal}$	Facteur cinétique	kg/(U.s)
$k'_{\alpha,mal}$	Facteur cinétique	kg/(U.s)
$k_{\beta,mal}$	Facteur cinétique	kg/(U.s)
$k'_{\beta,mal}$	Facteur cinétique	kg/(U.s)
$k_{d\alpha}$	Facteur pré-exponentiel	s^{-1}
$k_{d\beta}$	Facteur pré-exponentiel	s^{-1}
k_{dex}	Facteur cinétique	kg/(U.s)
k_{g1}	Facteur pré-exponentiel	s^{-1}
k_{g2}	Facteur pré-exponentiel	s^{-1}
k_{gl}	Facteur cinétique	kg/(U.s)
k'_{gl}	Facteur cinétique	kg/(U.s)
k_{mlt}	Facteur cinétique	kg/(U.s)
k'_{mlt}	Facteur cinétique	kg/(U.s)
k_{sg}	Facteur pré-exponentiel	s^{-1}
R	Constante des gaz parfaits	J/(mol/K)
$r_{d\alpha}$	Vitesse de réaction	U/(kg.s)
$r_{d\beta}$	Vitesse de réaction	U/(kg.s)
r_{dex}	Vitesse de réaction	$g/(kg_{malt}.s)$
r_g	Vitesse de réaction	$g/(kg_{malt}.s)$
r_{gl}	Vitesse de réaction	$g/(kg_{malt}.s)$

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés

r'_{gl}	Vitesse de réaction	g/(kg$_{malt}$.s)
r_{mal}	Vitesse de réaction	g/(kg$_{malt}$.s)
r'_{mal}	Vitesse de réaction	g/(kg$_{malt}$.s)
r_{mlt}	Vitesse de réaction	g/(kg$_{malt}$.s)
r'_{mlt}	Vitesse de réaction	g/(kg$_{malt}$.s)
r_{sg}	Vitesse de réaction	g/(kg$_{malt}$.s)
$[S_g]$	Concentration de l'amidon gélatinisé	g/kg$_{malt}$
$[S_S]$	Concentration de gros grains d'amidon non gélatinisé	g/kg$_{malt}$
$[S_{SS}]$	Concentration de petits grains d'amidon non gélatinisé	g/kg$_{malt}$
T	Température	K
T_g	Seuil de température	°C

Copyright © 2025 Fives ProSim, Labège, France – Tous droits réservés