



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	<input checked="" type="checkbox"/> Libre internet	<input type="checkbox"/> Réservee aux clients ProSim	<input type="checkbox"/> Réduite	<input type="checkbox"/> 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 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

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. 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].

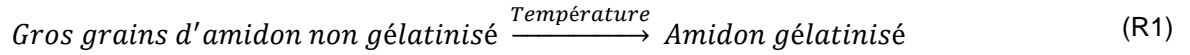
Au cours de l'étape de trempage, les molécules d'amidon sont cassées pour former de la dextrine et des carbohydrates fermentables tels que le glucose, le maltose et le maltotriose. À un rythme plus lent, les molécules de dextrine sont également cassées pour former les mêmes produits. Les enzymes responsables 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.

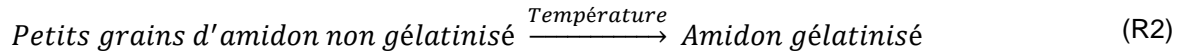
2. MECANISME REACTIONNEL

Le mécanisme réactionnel est le suivant :

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



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



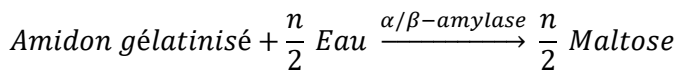
- ✓ Amidon gélatinisé formant du glucose :



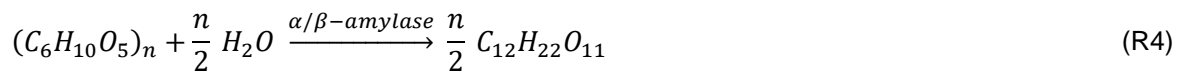
Par exemple :



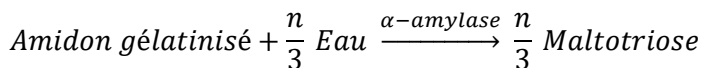
- ✓ Amidon gélatinisé formant du maltose:



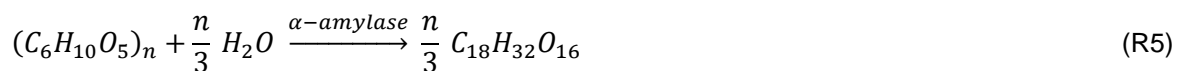
Par exemple :



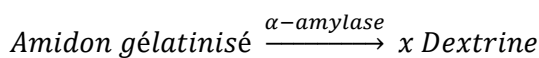
- ✓ Amidon gélatinisé formant du maltotriose :



Par exemple,



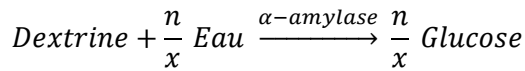
- ✓ Amidon gélatinisé formant de la dextrine :



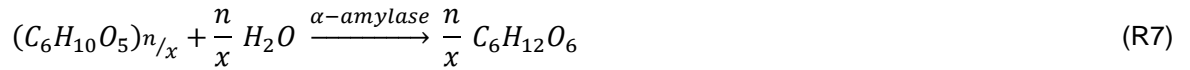
Par exemple :



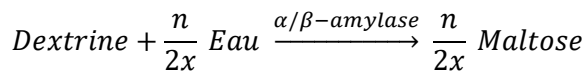
- ✓ Dextrine formant du glucose :



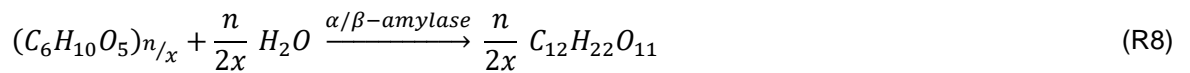
Par exemple,



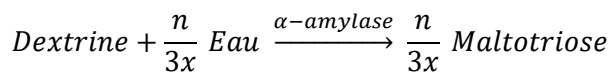
- ✓ Dextrine formant du maltose :



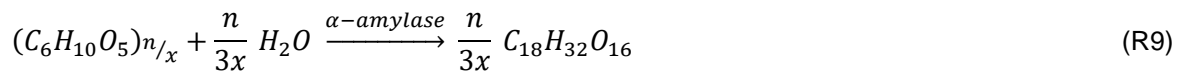
Par exemple,



- ✓ Dextrine formant du maltotriose:

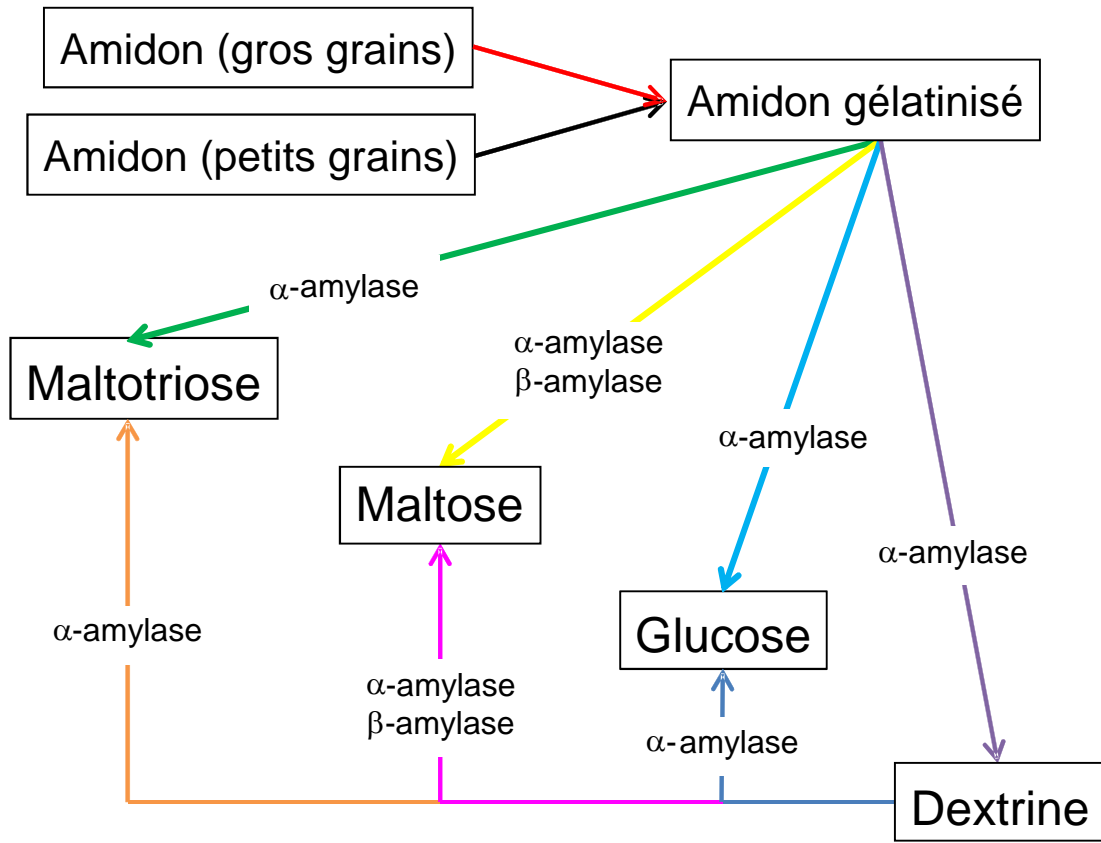


Par exemple,



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.

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 :



- ✓ Sites β actifs donnant des sites β inactifs



3. CONSTITUANTS

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

Nom	Numéro CAS
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 (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 : 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

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

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):

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

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

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

$$r_{sg} = 0 \quad \text{pour } T < 60^\circ\text{C}$$

$$r_{sg} = k_{sg} \times \exp\left(\frac{-E_{sg}}{RT}\right) [S_{SS}] \quad \text{pour } T > 60^\circ\text{C}$$
(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 :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- ✓ Vitesse de dénaturation des sites actifs :

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

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

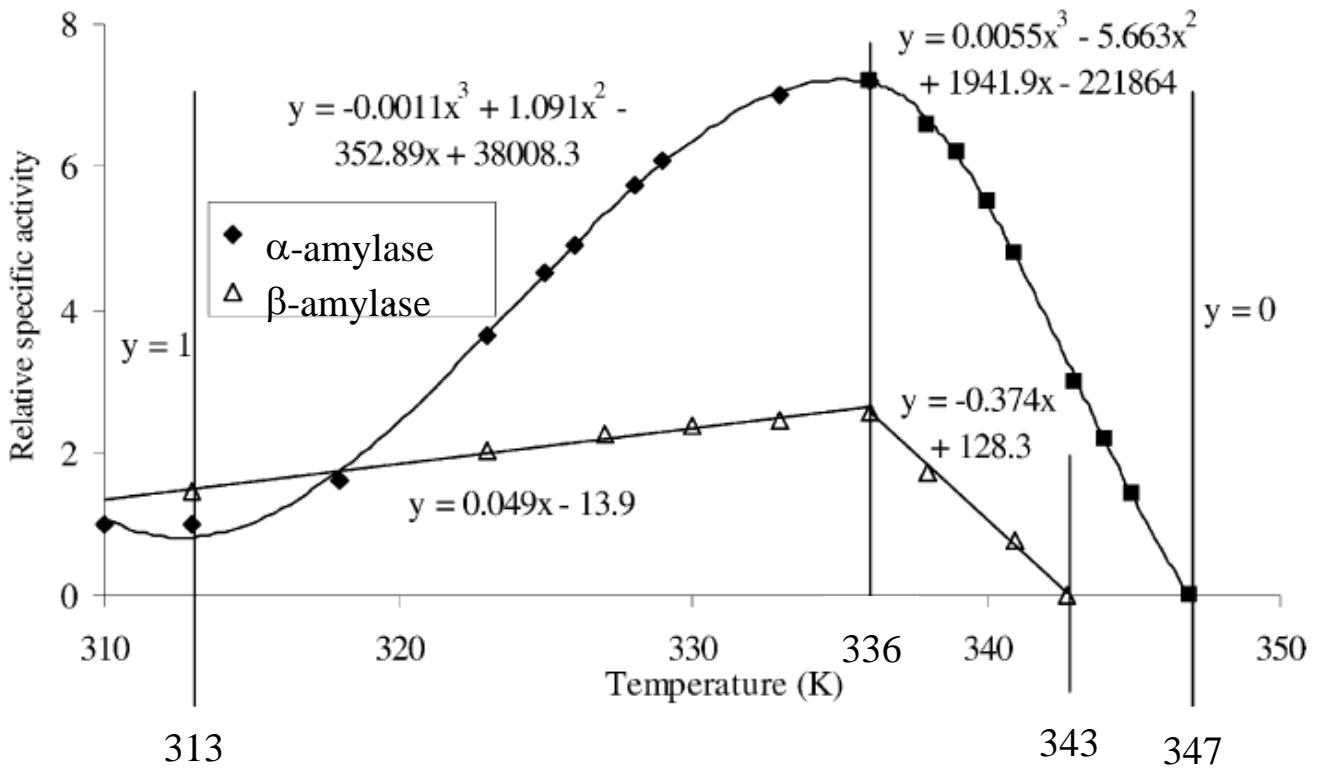
- ✓ Activités enzymatiques a_{α} et a_{β} :

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

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

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 :

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.

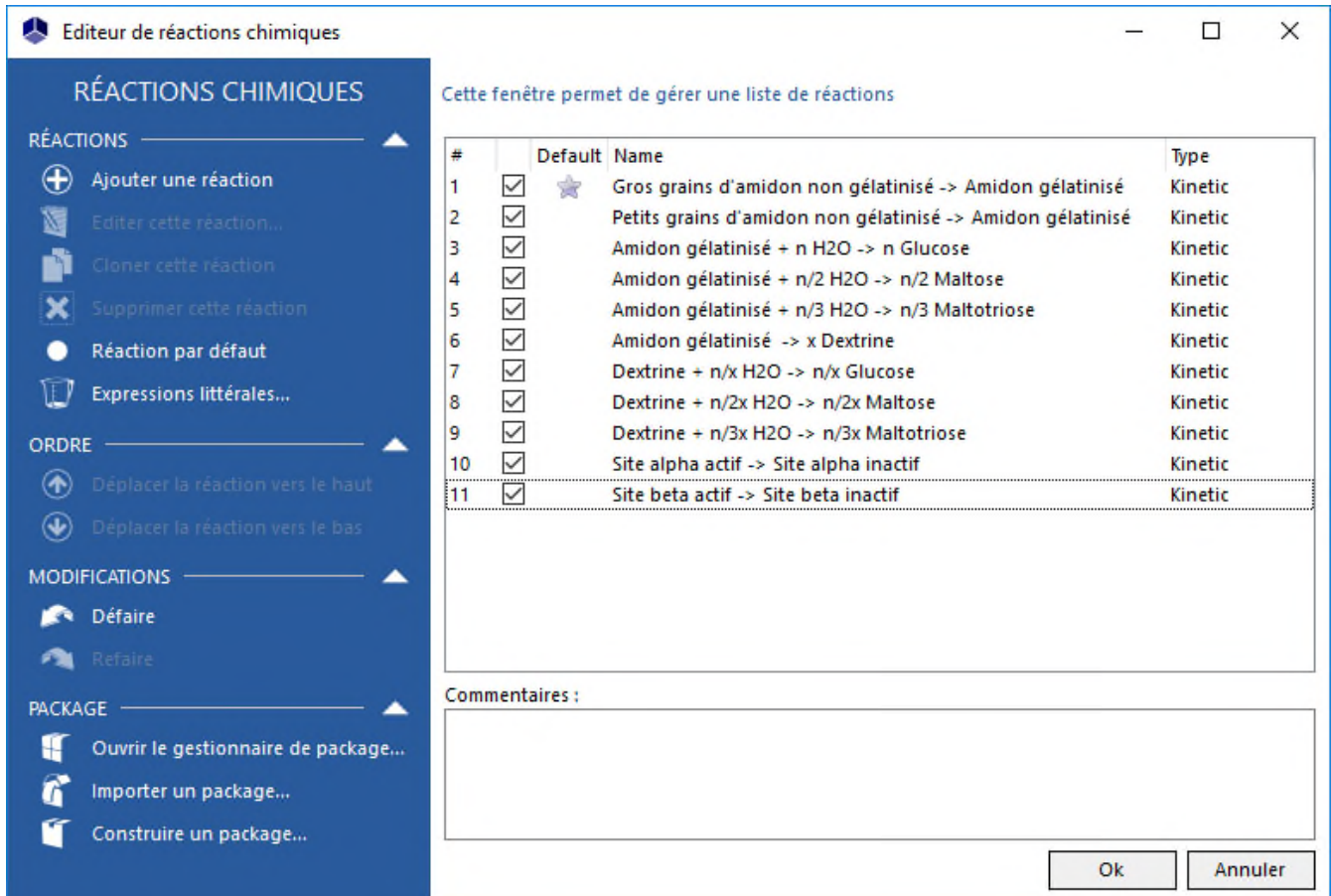
k_{gl}	$k_{\alpha,mal}$	$k_{\beta,mal}$	k_{mlt}	k_{dex}	k'_{gl}	$k'_{\alpha,mal}$	$k'_{\beta,mal}$	k'_{mlt}
(kg/(U.s))								
0,023	0,389	0,137	0,117	0,317	2,9e ⁻⁸	1,2e ⁻⁷	8,4e ⁻⁸	1,5e ⁻⁸

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

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.

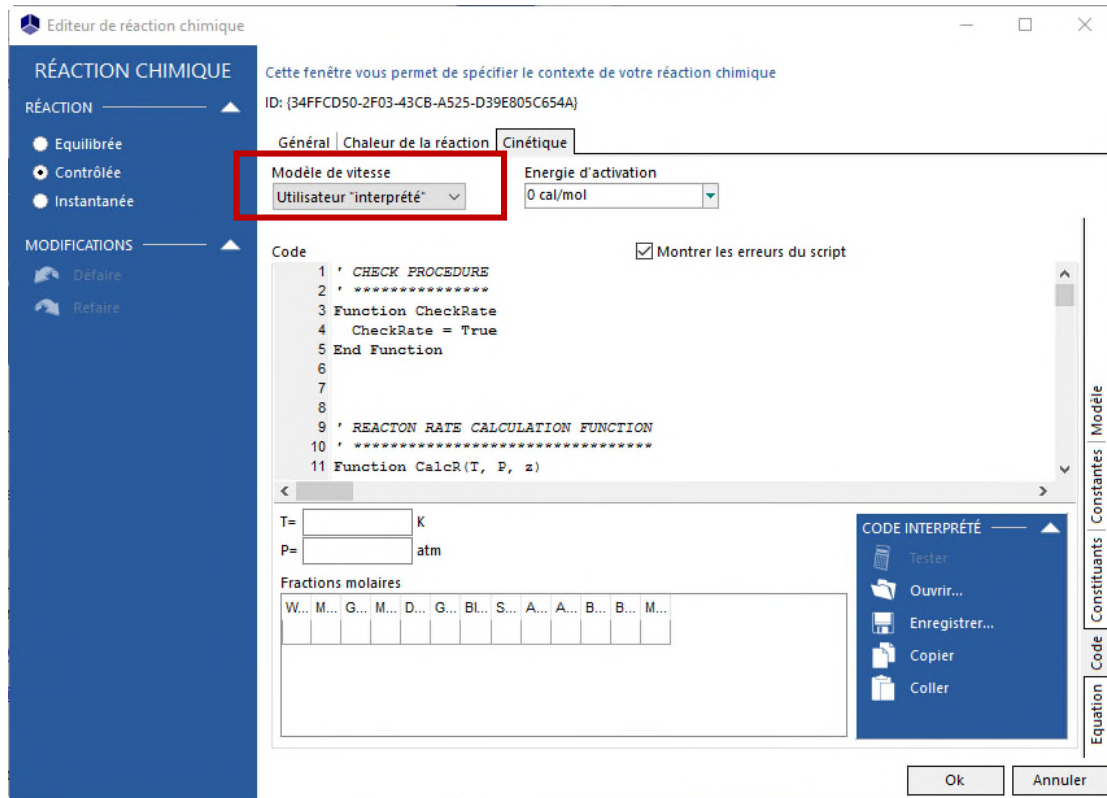


Les deux réactions de dénaturation des sites actifs suivent des lois « classiques » d'Arrhenius. Elles sont donc décrites en utilisant l'interface standard de Simulis Reactions. En ce qui concerne les autres réactions, le mode « utilisateur interprété » a été utilisé pour implémenter le modèle cinétique 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 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

'REACTON RATE CALCULATION FUNCTION
Function CalcR(T, P, z)
    '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
    Vm1 = ThermoCalculator.PCalcVm1(T,P,z)
    'Units conversion
    'Molar volume
  
```

```

Set Repository = CreateObject("CverStarDustRepository.StarDust_CVER_Repository")
Set Quantity = Repository.QuantityByName("Molar volume")
Vml = Quantity.Convert(Vml,"cm3/mol","l/mol")
'Molar mass
Set MwQty = Repository.QuantityByName("Molar mass")
'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)
  'Reaction rate
  Rate = CalcR(T, P, z)
  'Temperature derivative
  dT = 0.1
  T1 = T + dT
  Rate1 = CalcR(T1, P, z)
  dRatedT = (Rate1-Rate)/dT
  'Pressure derivative
  dP = 0.1
  P1 = P + dP
  Rate1 = CalcR(T, P1, z)

```

```

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)
  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)
  'Model parameters
  ksg = 4.18E35 '(s-1)
  Esg = 253600 '(J/mol)
  R = 8.31 '(J/mol.s)
  'Calculation of the molar volume
  Vm1 = ThermoCalculator.PCalcVm1(T,P,z)
  'Units conversion
  'Molar volume
  Set Repository = CreateObject("CverStarDustRepository.StarDust_CVER_Repository")

```

```

Set Quantity = Repository.QuantityByName("Molar volume")
Vml          = Quantity.Convert(Vml,"cm3/mol","l/mol")
'Molar mass
Set MwQty = Repository.QuantityByName("Molar mass")
'Calculation of the concentrations
CASN_LittleNonGelatStarch = "55820-02-5"
For i=1 To ThermoCalculator.Compounds.Count
  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)
  'Reaction rate
  Rate = CalcR(T, P, z)
  'Temperature derivative
  dT = 0.1
  T1 = T + dT
  Rate1 = CalcR(T1, P, z)
  dRatedT = (Rate1-Rate)/dT

```

```
'Pressure derivative
dP = 0.1
P1 = P + dP
Rate1 = CalcR(T, P1, z)
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)
  dRatedN(i) = (Rate1-Rate)/dz
Next
End Sub
```


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)
    'Model parameters
    kg1 = 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)
    'Units conversion
    'Molar volume
    Set Repository = CreateObject("CverStarDustRepository.StarDust_CVER_Repository")
    Set Quantity = Repository.QuantityByName("Molar volume")
    Vml = Quantity.Convert(Vml,"cm3/mol","l/mol")
    'Molar mass
    Set MwQty = Repository.QuantityByName("Molar mass")
    '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
            End If
        End With
    Next
End Function
```

```

        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
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)
    'Reaction rate
    Rate = CalcR(T, P, z)
    'Temperature derivative
    dT    = 0.1
    T1    = T + dT
    Rate1 = CalcR(T1, P, z)
    dRatedT = (Rate1-Rate)/dT
    'Pressure derivative
    dP = 0.1
    P1 = P + dP
    Rate1 = CalcR(T, P1, z)
    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)
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)
    '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
'Calculation of the molar volume
Vml = ThermoCalculator.PCalcVml(T,P,z)
'Units conversion
'Molar volume
Set Repository = CreateObject("CverStarDustRepository.StarDust_CVER_Repository")
Set Quantity = Repository.QuantityByName("Molar volume")
Vml = Quantity.Convert(Vml,"cm3/mol","l/mol")
'Molar mass
Set MwQty = Repository.QuantityByName("Molar mass")
'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
'--- 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)
  'Temperature derivative
  dT = 0.1
  T1 = T + dT
  Rate1 = CalcR(T1, P, z)
  dRatedT = (Rate1-Rate)/dT
  'Pressure derivative
  dP = 0.1
  P1 = P + dP
  Rate1 = CalcR(T, P1, z)
  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
  Next
End Sub

```

```

Next
Rate1      = CalcR(T, P, z1)
dRatedN(i) = (Rate1-Rate)/dz
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)
    'Model parameters
    km1t = 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)
    'Units conversion
    'Molar volume
    Set Repository = CreateObject("CverStarDustRepository.StarDust_CVER_Repository")
    Set Quantity   = Repository.QuantityByName("Molar volume")
    Vml            = Quantity.Convert(Vml,"cm3/mol","l/mol")
    'Molar mass
    Set MwQty = Repository.QuantityByName("Molar mass")
    '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")
            End If
        End With
    Next
End Function

```

```

    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 = km1t * 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)
    'Temperature derivative
    dT = 0.1
    T1 = T + dT
    Rate1 = CalcR(T1, P, z)
    dRatedT = (Rate1-Rate)/dT
    'Pressure derivative
    dP = 0.1
    P1 = P + dP
    Rate1 = CalcR(T, P1, z)
    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)
  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)
  '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)
'Units conversion
'Molar volume
Set Repository = CreateObject("CverStarDustRepository.StarDust_CVER_Repository")
Set Quantity = Repository.QuantityByName("Molar volume")
Vml = Quantity.Convert(Vml,"cm3/mol","l/mol")
'Molar mass
Set MwQty = Repository.QuantityByName("Molar mass")
'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)
    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)
    'Reaction rate
    Rate = CalcR(T, P, z)
    'Temperature derivative
    dT      = 0.1
    T1      = T + dT
    Rate1   = CalcR(T1, P, z)
    dRatedT = (Rate1-Rate)/dT
    'Pressure derivative
    dP = 0.1
    P1 = P + dP
    Rate1 = CalcR(T, P1, z)
    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)
        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)
    'Model parameters
    k_g1 = 2.9E-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 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
    Vm1 = ThermoCalculator.PCalcVm1(T,P,z)
    'Units conversion
    'Molar volume
    Set Repository = CreateObject ("CverStarDustRepository.StarDust_CVER_Repository")
    Set Quantity   = Repository.QuantityByName("Molar volume")
    Vm1            = Quantity.Convert(Vm1,"cm3/mol","l/mol")
    'Molar mass
    Set MwQty = Repository.QuantityByName("Molar mass")
    '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 / Vm1
                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 / Vm1
            End If
        End With
    Next
End Function
```

```

        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
'--- 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)
    'Temperature derivative
    dT    = 0.1
    T1    = T + dT
    Rate1 = CalcR(T1, P, z)
    dRatedT = (Rate1-Rate)/dT
    'Pressure derivative
    dP = 0.1
    P1 = P + dP
    Rate1 = CalcR(T, P1, z)
    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)
dRatedN(i) = (Rate1-Rate)/dz
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)
    '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)
'Units conversion'
'Molar volume'
Set Repository = CreateObject("CverStarDustRepository.StarDust_CVER_Repository")
Set Quantity = Repository.QuantityByName("Molar volume")
Vml = Quantity.Convert(Vml,"cm3/mol","l/mol")
'Molar mass'
Set MwQty = Repository.QuantityByName("Molar mass")
'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
      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)
  'Reaction rate
  Rate = CalcR(T, P, z)
  'Temperature derivative
  dT = 0.1
  T1 = T + dT
  Rate1 = CalcR(T1, P, z)
  dRatedT = (Rate1-Rate)/dT
  'Pressure derivative
  dP = 0.1
  P1 = P + dP
  Rate1 = CalcR(T, P1, z)
  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
  Next

```

```

Next
Rate1      = CalcR(T, P, z1)
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)
    'Model parameters
    k_mlt = 1.5E-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 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)
    'Units conversion
    'Molar volume
    Set Repository = CreateObject("CverStarDustRepository.StarDust_CVER_Repository")
    Set Quantity   = Repository.QuantityByName("Molar volume")
    Vml            = Quantity.Convert(Vml,"cm3/mol","l/mol")
    'Molar mass
    Set MwQty = Repository.QuantityByName("Molar mass")
    '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")
            End If
        End With
    Next
End Function

```



```

    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
'--- 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)
    'Temperature derivative
    dT    = 0.1
    T1    = T + dT
    Rate1 = CalcR(T1, P, z)
    dRatedT = (Rate1-Rate)/dT
    'Pressure derivative
    dP = 0.1
    P1 = P + dP
    Rate1 = CalcR(T, P1, z)
    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)
  dRatedN(i) = (Rate1-Rate)/dz
Next
End Sub
```

7. SIMULATION

7.1. Description du procédé

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

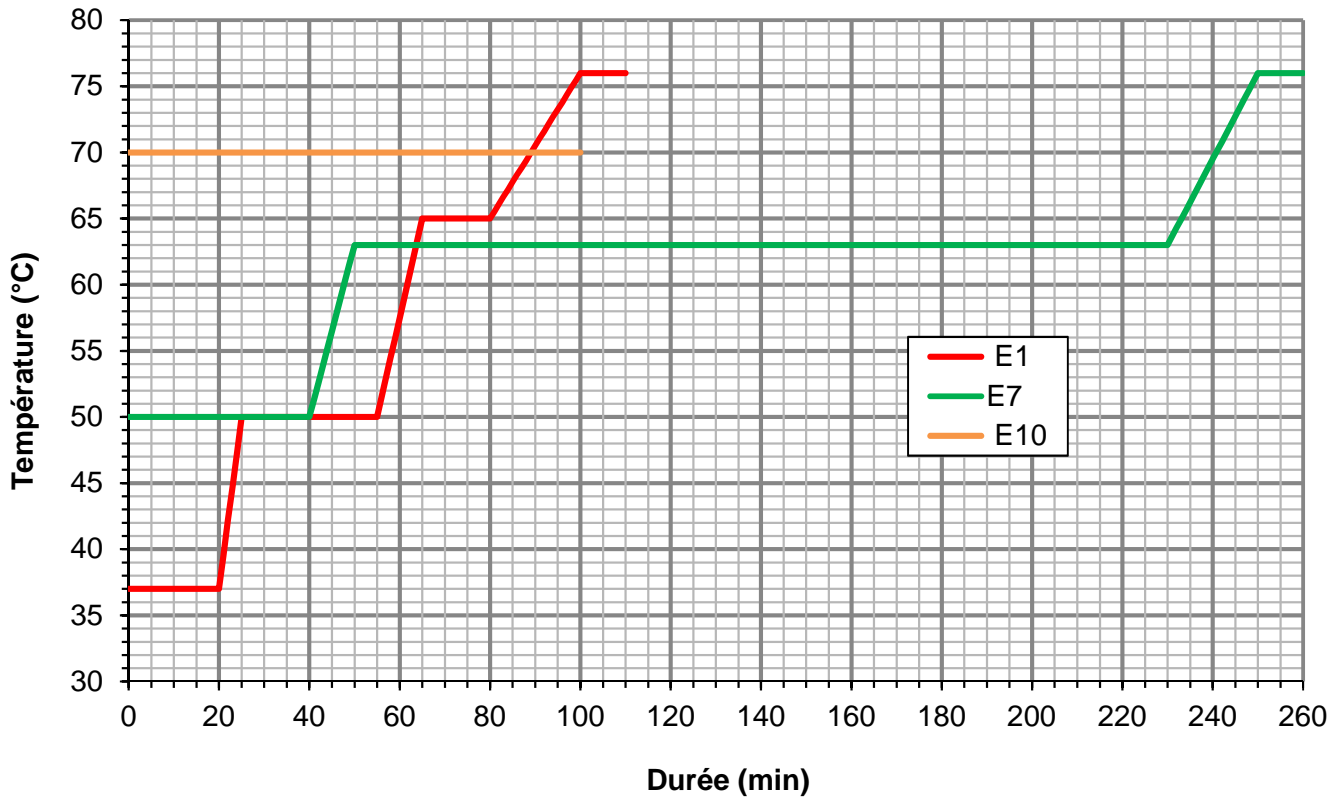
La masse initiale du réacteur provient des données expérimentales. La charge initiale est identique pour les 3 cas étudiés. Dans [BRA03], les concentrations sont données en g/kg_{malt} ou en U/kg_{malt}, c'est-à-dire une quantité donnée de malt. Une quantité de 20 kg de malt est donc choisie dans la 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.

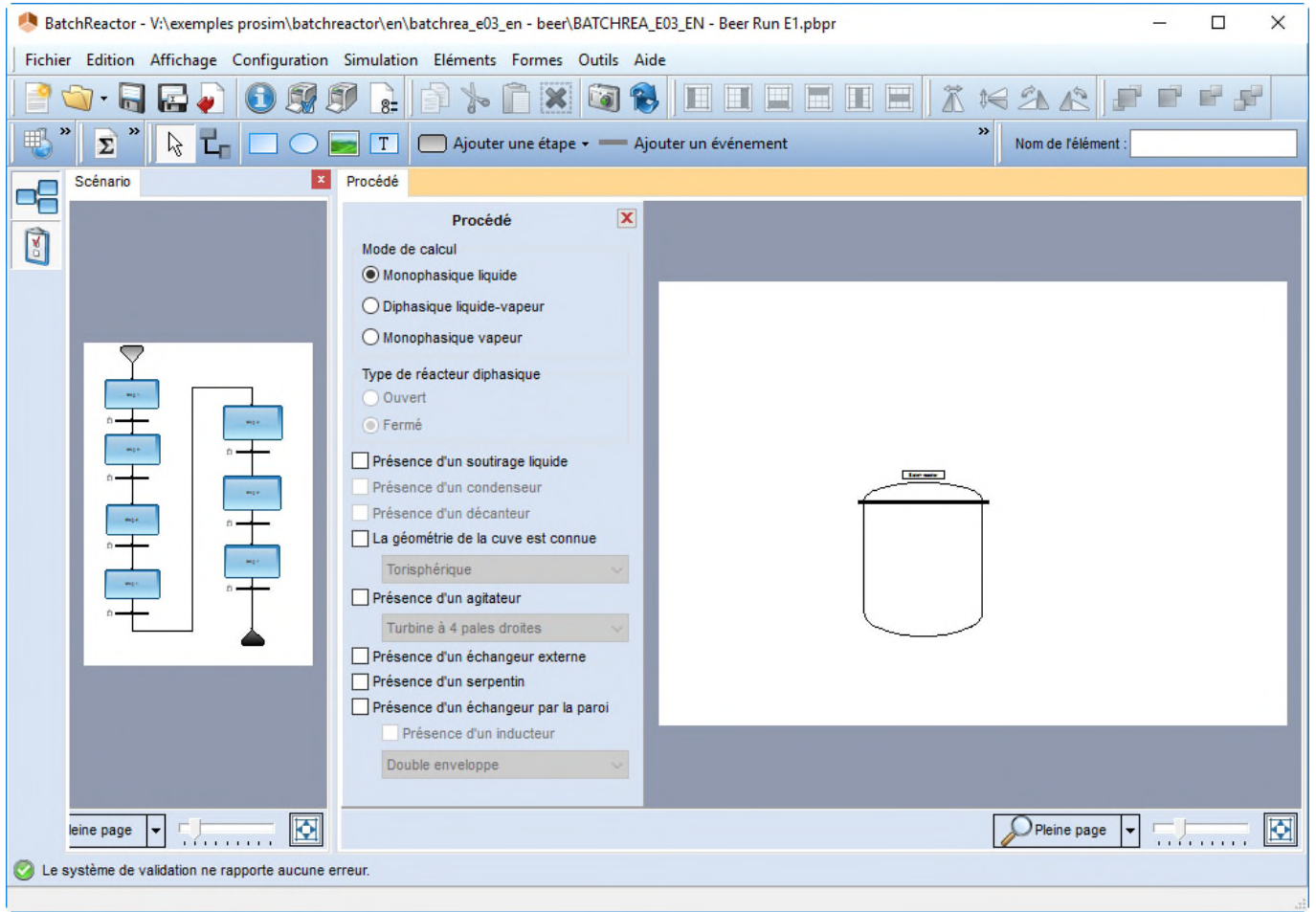
Conditions initiales		
Température	37°C	
Pression	1 atm	
Compositions initiales		
	Concentration [BRA03]	Charge (kg)
Eau	-	70
Maltose	5 g/kg _{malt}	0,100
Glucose	4 g/kg _{malt}	0,080
Petits grains d'amidon non gélatinisé	113,5 g/kg _{malt}	0,1135
Gros grains d'amidon non gélatinisé		2,1565
Sites α	210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

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 « TR fixée sans dispositif thermique » 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 évènement de fin de chaque étape. Les durées correspondantes proviennent également des profils de températures des cas étudiés.

Profil de température pour E1, E7 et E10 [BRA03]



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.

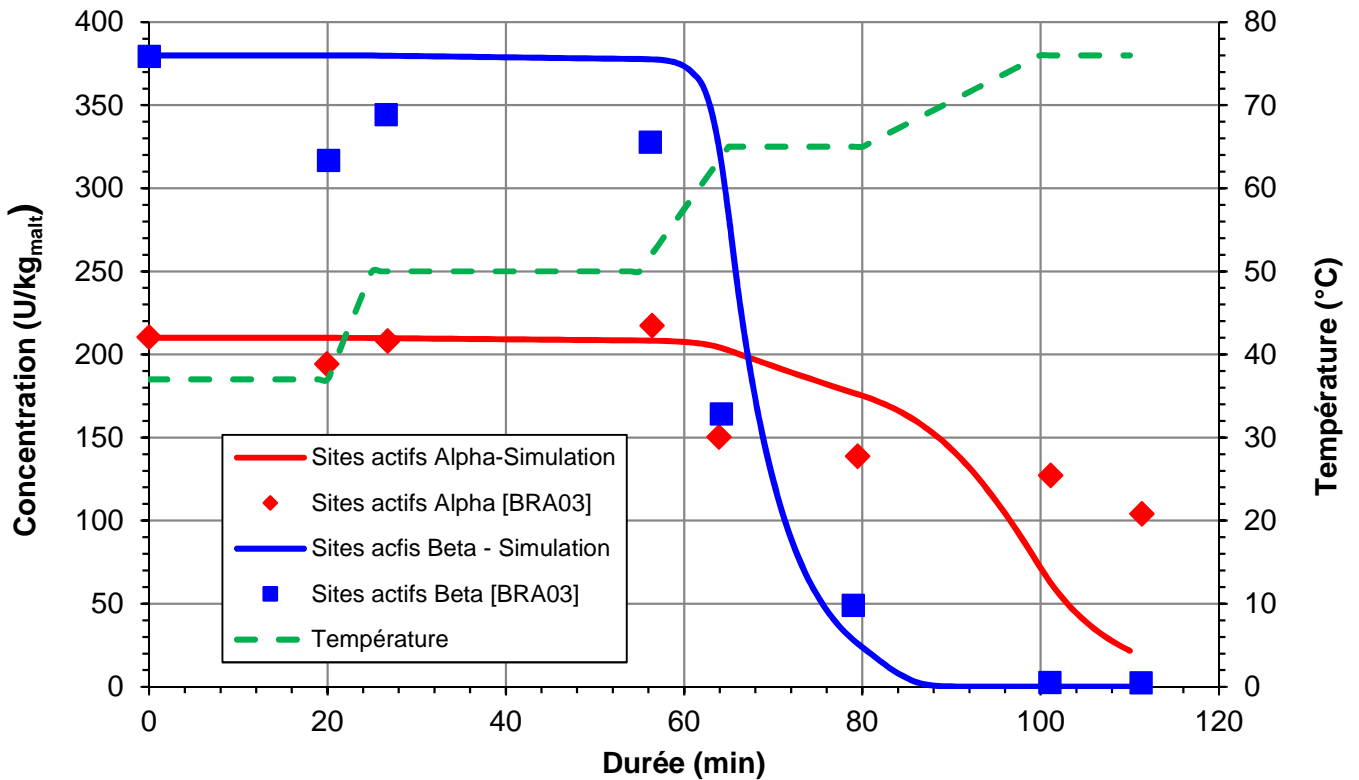


7.2. Résultats

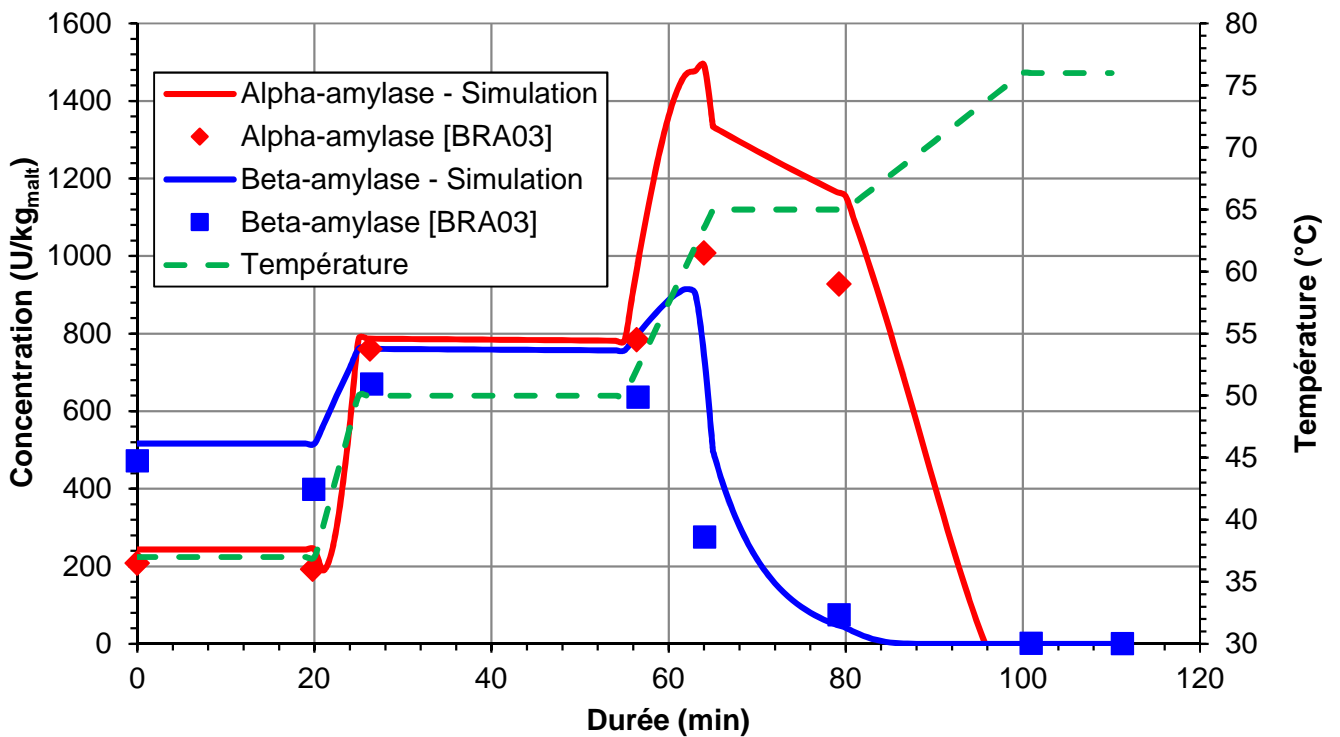
Les comparaisons entre les profils de concentration obtenus avec BatchReactor et les informations figurant dans [BRA03] sont présentées dans les paragraphes ci-après.

7.2.1. Cas E1

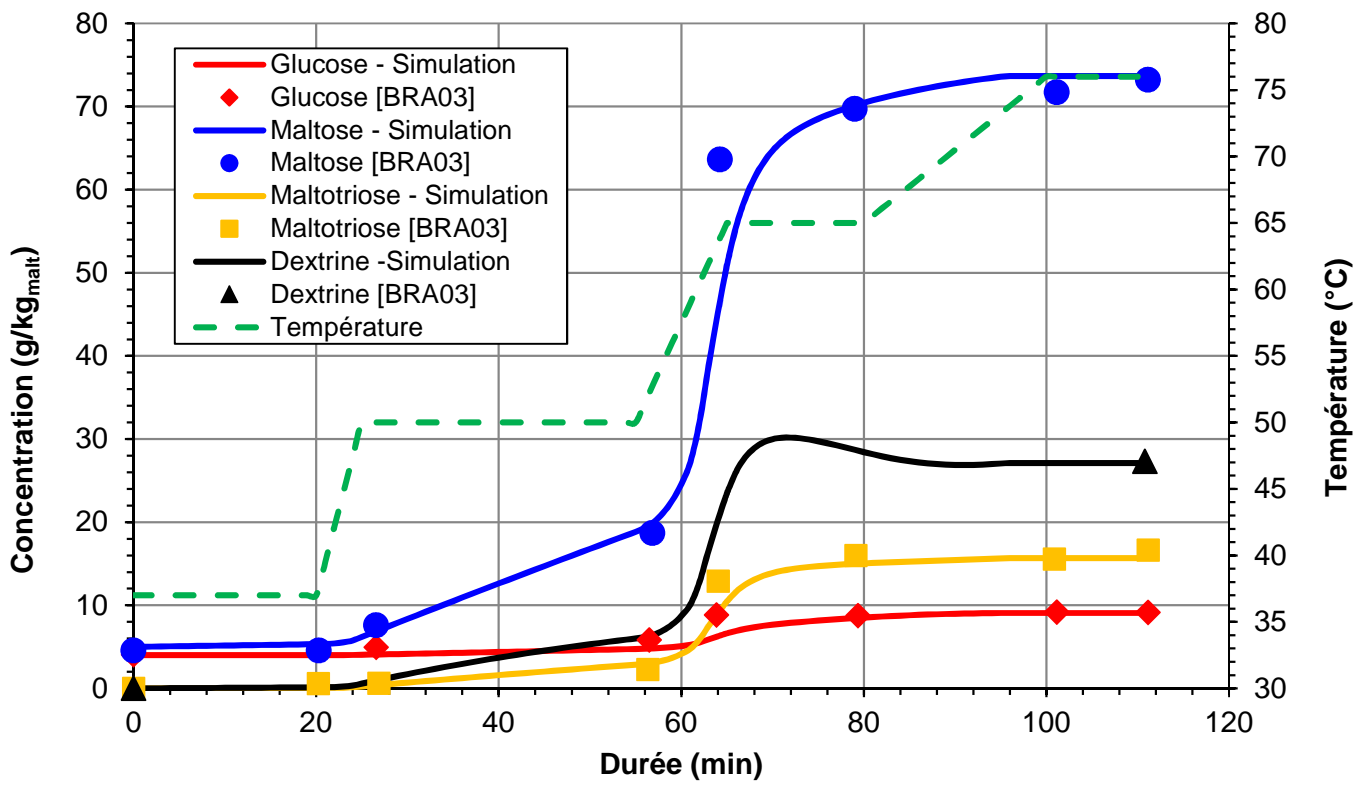
Evolution dans le temps de la concentration des sites actifs (E1)



Evolution dans le temps de la concentration de l'activité enzymatique (E1)

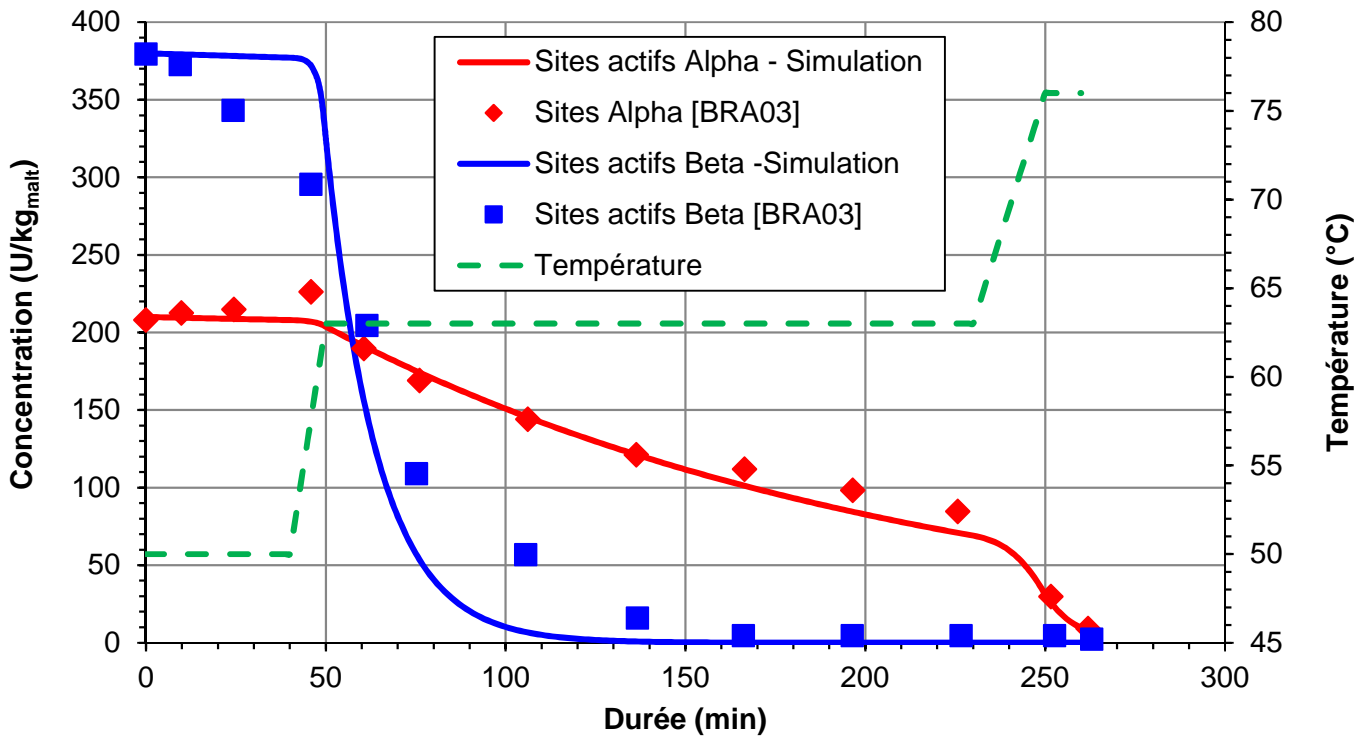


Evolution dans le temps de la concentration des produits (E1)

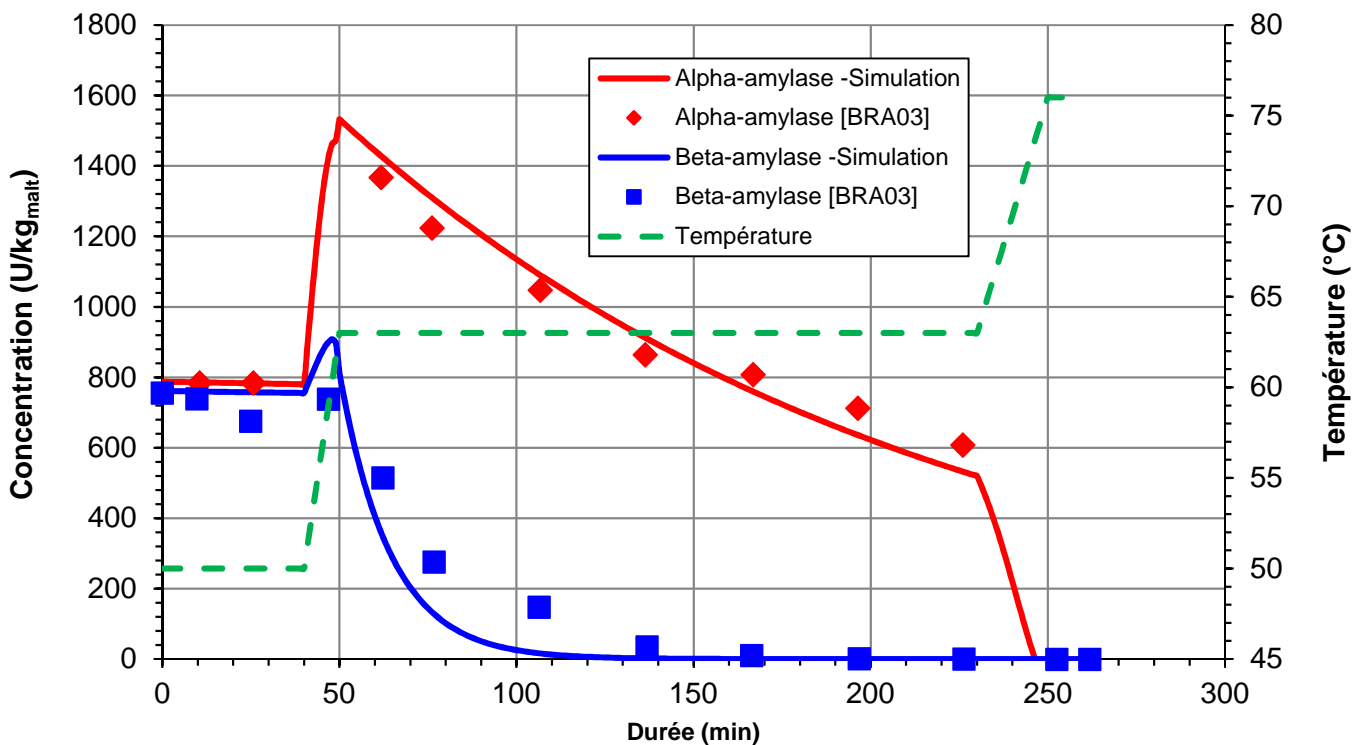


7.2.2. Cas E7

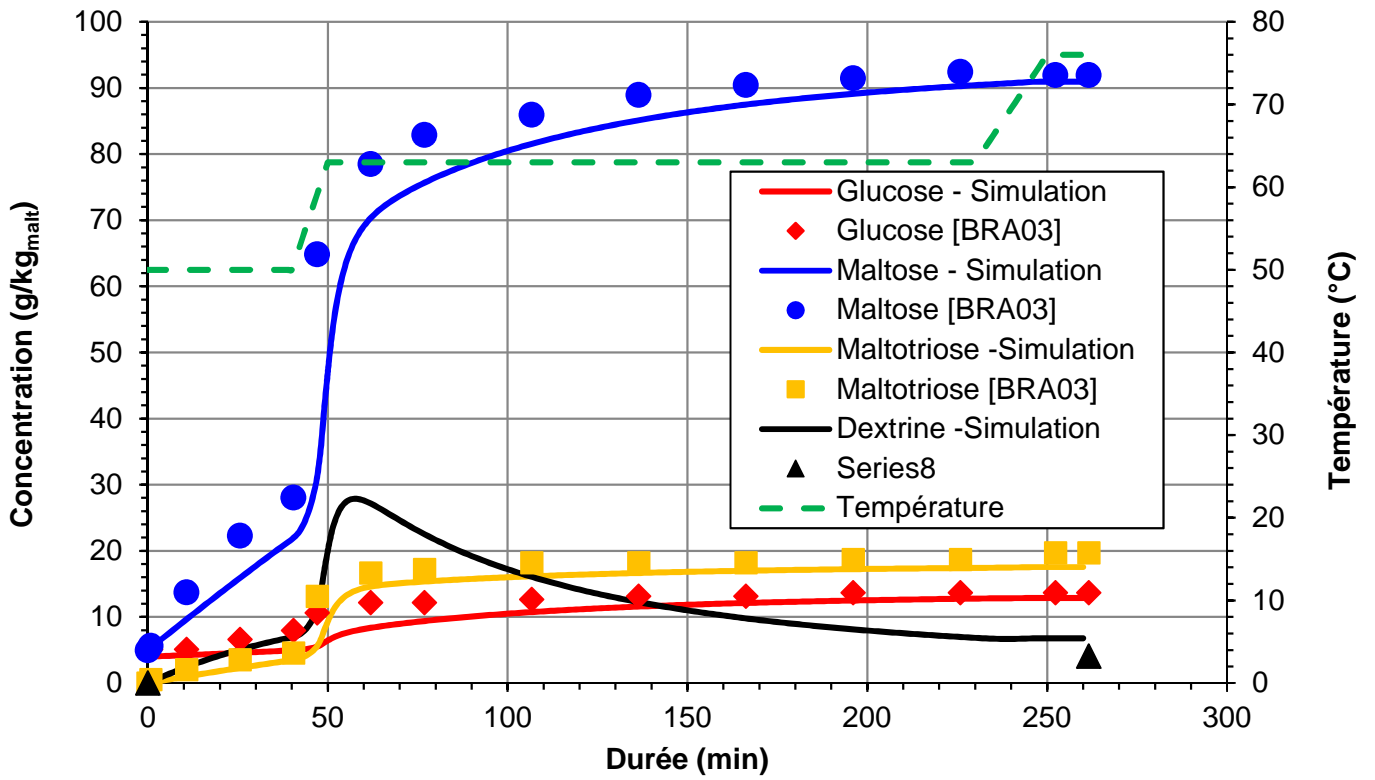
Evolution dans le temps de la concentration des sites actifs (E7)



Evolution dans le temps de la concentration de l'activité enzymatique (E7)

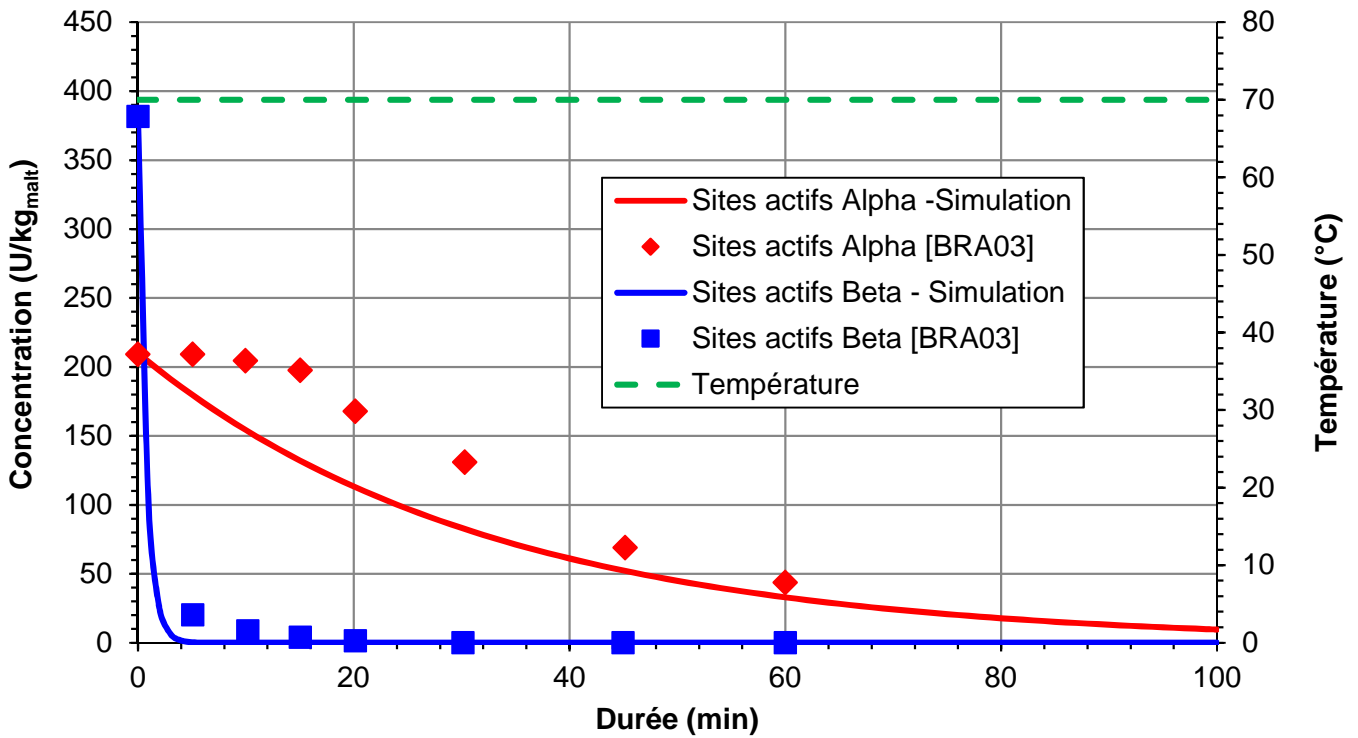


Evolution dans le temps de la concentration des produits (E7)

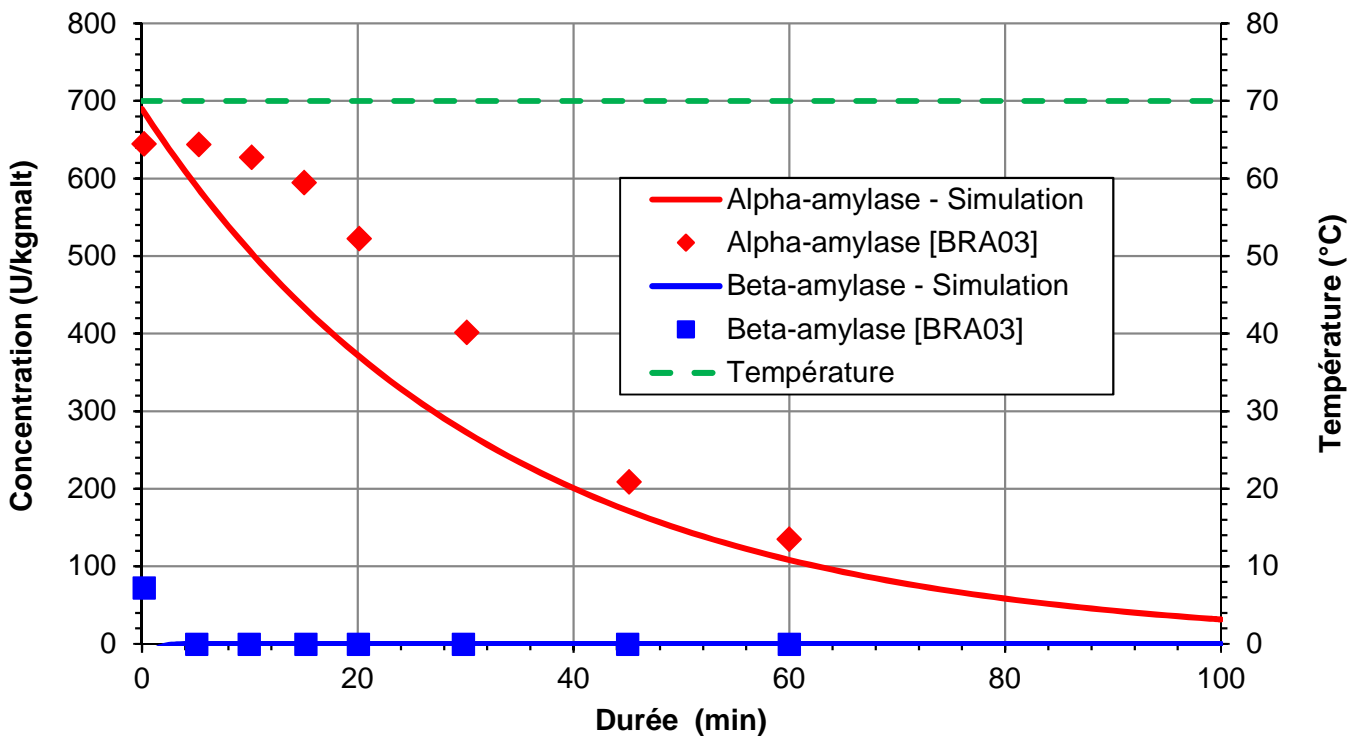


7.2.3. Cas E10

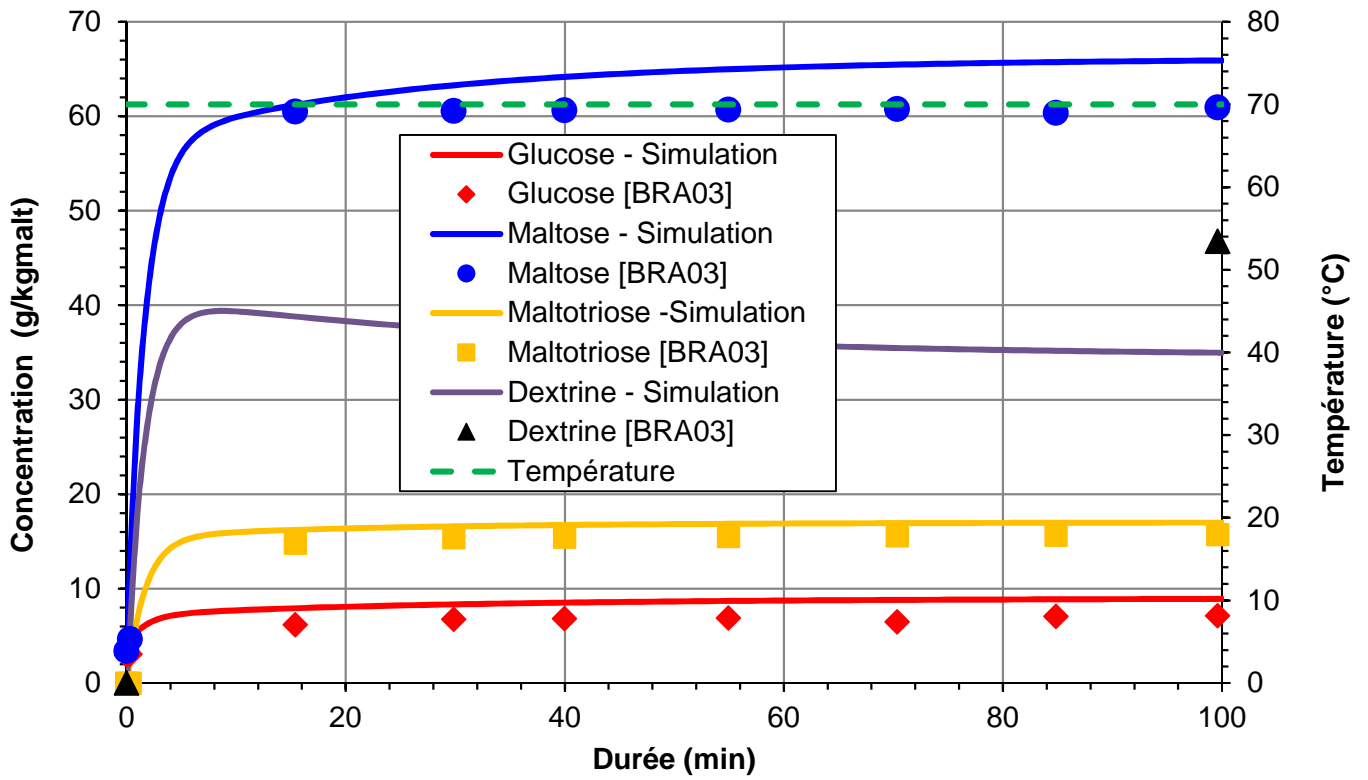
Evolution dans le temps de la concentration des sites actifs (E10)



Evolution dans le temps de la concentration de l'activité enzymatique (E10)



Evolution dans le temps de la concentration des produits (E10)



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)

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)

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