

Isobutyl-Acetate와 Isobutyl-Alcohol 이성분계의 압력변환증류 공정 최적화 연구

조성진 · 신재선 · 최석훈 · 이의수 · 박상진[†]

동국대학교 화공생물공학과
100-715 서울시 중구 필동로 1길 30
(2013년 12월 26일 접수, 2014년 1월 20일 수정본 접수, 2014년 1월 24일 채택)

Optimization Study for Pressure Swing Distillation Process for the Mixture of Isobutyl-Acetate and Isobutyl-Alcohol System

Sung Jin Cho, Jae Sun Shin, Suk Hoon Choi, Euy Soo Lee and Sang Jin Park[†]

Department of Chemical & Biochemical Engineering, Dongguk University, 30 Pildong-ro 1-gil, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea
(Received 26 December 2013; Received in revised form 20 January 2014; accepted 24 January 2014)

요 약

본 연구에서는 Isobutyl Acetate와 Isobutyl Alcohol의 공비혼합물을 압력변환증류공정(PSD; Pressure Swing Distillation Process)을 이용하여 99.9 mol% 이상의 Isobutyl Acetate를 분리하는 공정모사를 수행하였다. 압력변환증류공정은 공비혼합물의 상대휘발도와 공비조성이 압력의 변화에 따라 차이가 나는 특성을 이용한 공정이다. 액상에서는 Non-Random Two Liquid (NRTL) 모델을 그리고 기상에서는 Peng-Robinson equation을 이용하였다. 최적화 방법으로 환류비와 주입단 위치를 변수로 두고 총 재비기 소요 열량을 최소화시키는 목적으로 최적화를 수행하였다. 압력변환 증류공정은 두 개의 증류탑을 필요로 함에 따라 고압 증류탑과 저압 증류탑의 배열에 따른 최적화 조건 또한 비교를 수행하였다.

Abstract – In this study, an optimization process design has been performed to separate 99.9 mol% of Isobutyl Acetate from binary azeotropic mixture of Isobutyl Acetate and Isobutyl Alcohol system using a Pressure Swing Distillation (PSD). PSD is used to separate binary azeotropic mixtures using the difference between the relative volatilities and azeotropic compositions by changing the system pressure. Non-Random Two Liquid (NRTL) model for liquid phase and the Peng-Robinson equation for vapor phase are used. An optimization study for the reflux ratio and feed stage locations which minimize the total reboiler heat duties are studied. Since PSD process consists of two columns, i.e. high pressure and low pressure, the effect of column sequence on the optimum conditions is reported.

Key words: Pressure Swing Distillation, Simulation, Azeotropic Mixture, Isobutyl-Acetate, Isobutyl-Alcohol, Non-Random Two Liquid (NRTL) Model, Peng-Robinson Equation of State

1. 서 론

Isobutyl acetate (IBAc)는 화학 산업에서 널리 사용되는 용매이다. IBAc는 그 자체 또는 다른 용매와 함께 코팅, 잉크, 접착제, 산업용 세척제, 탈지제로 사용된다. IBAc의 제법은 아세트산과 IBA의 에스터화에 의해 생성된다. 최근에 산업발달과 더불어 폐수의 양이 점차 증가하면서 오염물질의 종류도 다양해지고 있다. 화학공업에서 배출되는 유기성 폐수는 일반적으로 지방족 및 방향족 탄화수소와 그 화

합물이 포함되어 있으며 이러한 폐수는 공비혼합물은 주어진 압력에서 같은 온도에서 끓고 기-액 평형에서 액상의 조성 and 기상의 조성이 같은 혼합물을 가리킨다. 이것은 다음과 같이 크게 두 가지로 구분된다. 동형질의 공비혼합물과 이형질의 공비혼합물로 구분된다. 동형질의 공비혼합물(Homogeneous Azeotrope)은 평형에서 증기와 한 상의 액체를 형성하고, 이형질의 공비혼합물(Heterogeneous Azeotrope)은 평형에서 서로 다른 증기와 두 상의 액체를 형성한다. 여기서 이형질의 공비혼합물은 항상 최소 끓는점을 갖는다.

공비 혼합물을 분리하기 위해, 공비증류, 추출증류 공정들이 일반적으로 사용되고 이 공정들은 추가적으로 공비점 분리제나 용매 등이 필요하다. 이러한 공정들의 적용에 에너지를 절감하여 공비혼합물을 분리할 수 있는 공정들이 최근 연구 되어지고 있다[1-4]. 압력변환증류 공정은 공비점 분리 방법의 하나로, 압력을 변화시킴으로써 상대 휘발도와 공비조성의 차이가 생기는 점을 이용한다[5-8]. 압

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sjpark@dongguk.edu

‡이 논문은 동국대학교 화공생물공학과 김병식 교수님(초당대학교 총장님)의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Table 1. Examples of binary azeotropic mixtures

No	component
1	carbon dioxide - ethylene
2	hydrochloric acid - water
3	water - ethanol
4	water - acrylic acid
5	water - acetonitrile
6	water - propylene oxide
7	water - methyl acetate
8	water - propionic acid
9	water - 2-methoxyethanol
10	water - 2-butanone(methyl ethyl ketone(MEK))
11	water - tetrahydrofuran(THF)
12	carbon tetrachloride - ethanol

력변환증류공정은 공비점 분리제 등의 추가 물질이 필요치 않으므로 환경 친화적이라 할 수 있다. 그러므로 압력변환증류공정은 공비증류나 추출증류의 대안 공정으로 사용한다. 최근, 압력변환증류 공정에 대한 관심이 증대되고 있으며, 많은 공비혼합물 적용이 고려되고 있다[9-17]. 대부분 공비 혼합물은 압력변화에 민감하게 공비점의 이동을 보인다. 압력변환증류 공정의 원리는 이러한 거동을 이용하여 증류탑의 작동압력에 변화를 줌으로써 혼합물의 상대휘발도와 공비점 즉, 공비조성을 달라지게 함으로써 각각의 성분을 거의 순수한 성분으로의 분리를 용이하게 한 것이다. Table 1은 압력변환증류 공정에 의해서 분리될 수 있는 이성분계 공비혼합물을 요약하였다[18].

2. 열역학 이론

기-액 평형 계산을 위해서, 다음과 같은 상평형 알고리즘이 사용된다. 퓨가시티는 온도, 압력, 기-액 조성에 따른 함수로써 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\hat{f}_i^v(T, P, y_i) = \hat{f}_i^l(T, P, x_i) \quad i = 1, 2, \dots, n \tag{1}$$

여기서 \hat{f}_i^v 은 기체상에서 성분 i의 화학적 퓨가시티를, \hat{f}_i^l 은 액체상에서 성분 i의 화학적 퓨가시티를 나타낸다. 각 상에서의 비 이상성을 설명하기 위해, 상태방정식과 활동도 모델은 기체상과 액체상은 아래 식 (2a), (2b)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\hat{f}_i^v(T, P, y_i) = \hat{\phi}_i^v y_i P \quad \text{for vapor phase} \tag{2a}$$

$$\hat{f}_i^l(T, P, x_i) = \gamma_i x_i P_i^{vap} \quad \text{for liquid phase} \tag{2b}$$

이 연구에서는 Peng-Robinson [19] 상태방정식이 기체상에서의 퓨가시티 계수 계산을, NRTL [20] 액체활동도 계수 모델은 액체상의 퓨가시티 계수를 계산하는데 사용되었다.

고압 증류탑의 운전압력이 대기압이며, 저압 증류탑의 압력은 20 kPa로 기체상은 이상적이라 가정할수 있지만, 보다 정확한 계산을 위해 Peng-Robinson 상태방정식이 기체상의 비이상성을 계산하고, 식으로 나타내면 식 (3)과 같다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_c \alpha}{v(v+b) - v(v-b)} \tag{3}$$

$$a = 0.46724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\alpha = [1 + (0.37464 + 1.64226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad b = \sum_i x_i b_i$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad k_{ij} = 0$$

성분 i에대한 NRTL 액체 활동도 모델식은 식 (4), (5)와 같이 표현할 수 있다.

$$\ln \gamma_i = \frac{j}{\sum_k G_{ki} x_k} \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \tag{4}$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad \tau_{ij} = \alpha_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \tag{5}$$

식 (5)에서 b_{ij} , b_{ji} , α_{ij} 의 이성분계 상호작용 변수가 존재한다. NRTL의 이 상호작용변수들을 isobutyl alcohol과 isobutyl acetate의 기준에 나와있는 기-액 상평형 실험 데이터[21]로 회귀분석하여 이성분계의 최적의 상호작용변수들을 구하였다. 회귀분석에는 PRO/II의 Regress 기능을 사용하였다. 최적의 변수를 구하는데 최소화시킬 목적함수로 식 (6)을 사용하였다.

$$\text{ObjectiveFunction} = \sum_{j=1}^N \left(\frac{T_j^{\text{exp}} - T_j^{\text{cal}}}{T_j^{\text{exp}}} \right)^2 \tag{6}$$

최적화된 NRTL 상호작용 변수들은 Table 2에 나타내었다. Isobutyl alcohol과 isobutyl acetate의 기-액 상평형 데이터와 회귀분석으로 추산된 결과를 비교한 그래프는 Fig. 1에 나타내었다.

본 연구에서는 압력변환증류 공정의 총 재비기 소요 열량을 최소화

Table 2. Optimized NRTL binary parameters

b_{ij}	b_{ji}	ij	AAD*
-0.00359975	250.64	0.3	0.000064417

i = isobutyl alcohol, j = isobutyl acetate

*AAD=Average Absolute Deviation

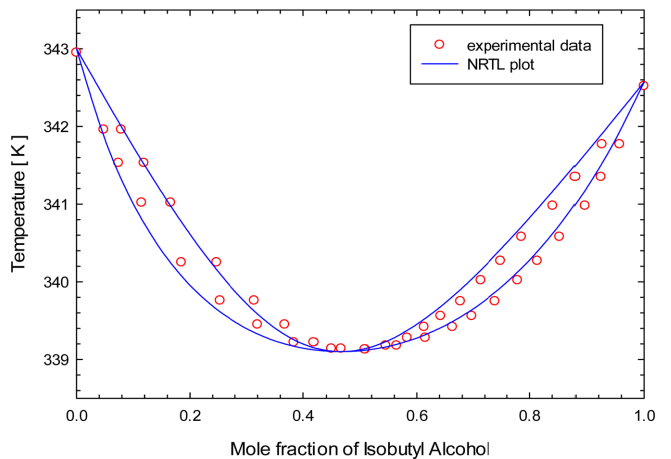


Fig. 1. Isobaric experimental data of isobutyl alcohol/isobutyl acetate azeotrope at 20 kPa and its prediction with NRTL.

시키는 목적으로 최적화 작업을 수행하였고 그에 따른 공정조건을 구하였다. 이를 위해 공비혼합물 즉 Isobutyl Acetate와 Isobutyl Alcohol의 기-액 상평형 실험데이터(T-x-y)를 이용하여 최적의 NRTL 변수 값을 구하였고 저압과 고압 칼럼의 local optimum 값을 구하였고 최종적으로 전체 공정(LP-HP 및 HP-LP Column) 배열에 따른 global optimum 값을 구하였다.

3. 공정모사 및 설계최적화

공정모사 및 최적화를 위하여 상용공정 모사기인 PRO/II with PROVISION release 9.2를 사용하여 수행하였다. 압력변환증류 공정에 의한 분리는 서로 다른 압력에서 작동되는 두 개의 증류탑을 사용하여 수행된다. 각각의 증류탑에서 증류된 증류탑 상부의 조성은 공비조성에 접근하면서 증류되고 두 개의 증류탑 사이로 환류되어 운전된다. 압력변환증류 공정의 주요 문제는 압력 P1과 P2의 증류탑의 배열을 어떻게 할 것인가이다. Fig. 2, 3를 보면, 만약 P1이 첫 번째로 배열하고 P2가 다음에 배열한다면 feed mixture x_F 의 조성은 x_{azeo2} 와 1의 범위 내에 있을 것이다. 반대로 P2가 첫 번째로 배열하고 P1이 배열한다면 feed mixture x_F 의 조성은 0과 x_{azeo1} 의 범위 내에 있을 것이다. 즉, P1이 첫 번째로 배열하고 P2가 다음에 배열될 때 저압인 P1 증류탑에 x_{azeo2} 와 1의 범위 내에 feed mixture x_F 가 주입되면 탑 하부로 순수성분 A를 회수하고 저압의 공비조성 $x_{azeo1}(D_1)$

Table 3. Design conditions

Feed Temperature	25 °C	
High Column Operating Pressure	101.325 kPa	
Low Column Operating Pressure	20 kPa	
Number of Stages (HP & LP)	25 (Assumed)	
Feed Flowrate	100 kgmol/hr	
Feed Composition	Isobutyl Acetate	0.4
	Isobutyl Alcohol	0.6

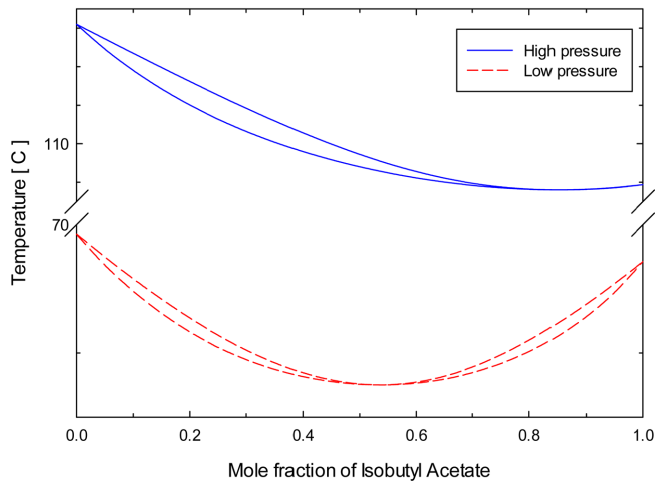


Fig. 4. Isobutyl Acetate Txy Graph.

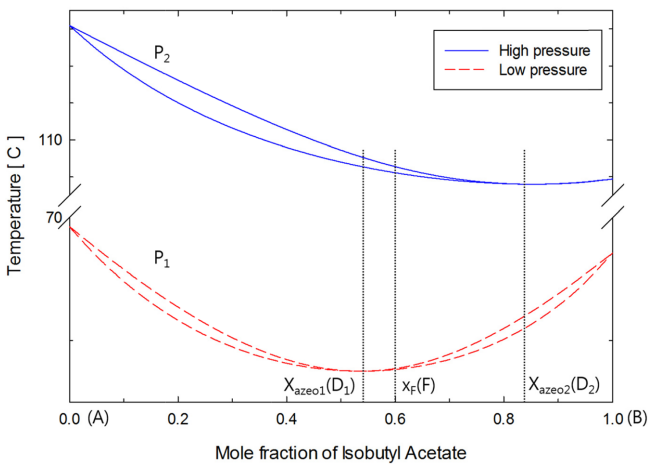


Fig. 2. T-x-y diagram at different pressure P1 and P2.

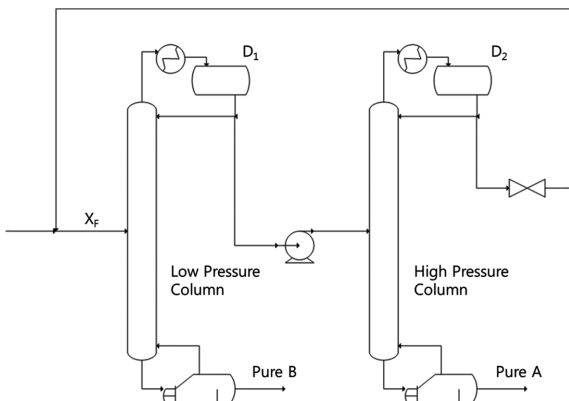


Fig. 3. Configuration of Pressure swing distillation.

에 근접하여 증류된다. 이것은 펌프에 의해서 가압되어 고압인 P2 증류탑에 주입되어 탑 하부로 순수성분 B를 회수하고 고압의 공비조성 $x_{azeo2}(D_2)$ 에 근접하여 증류되고 다시 이것은 밸브에 의해서 감압되어 P1 증류탑으로 환류된다.

Isobutyl Acetate와 Isobutyl Alcohol 공비혼합물 분리를 위한 압력 변환증류 공정의 공정모사를 위해 기본적인 조건들을 Table 3에었다. 저압조건은 20 kPa, 고압조건은 101.325 kPa인 대기압 조건으로 하였다. Isobutyl Acetate을 기준으로 고압과 저압에 대하여 Txy 그래프를 plot하면 Fig. 4와 같고, Fig. 4에서 나타낸 Feed range를 보면 HP column → LP column 순으로 배열하였을 때 Feed의 범위는 약 0.16~1.0이며, 밑의 그래프에서 LP column → HP column 순으로 배열하였을 때 Feed 범위는 약 0.0~0.47이다. 이 두 배열의 공통된 범위는 약 0.16~0.47이고 이 사이의 값을 Feed의 Isobutyl Acetate의 조성 값으로 0.4 mol fraction으로 가정하였다. 앞서 정한 고압 저압 각각의 운전압력 선정은 증류탑에서 응축기의 평균 운영 온도인 45 °C와 재비기의 온도인 180 °C의 범위 내에 있는 압력 값을 사용하기 위하여 저압 증류탑의 압력은 Fig. 5에 나와있듯이 약 67.5 °C일 때의 20 kPa, 고압 증류탑의 압력은 약 107.5 °C일 때의 대기압과 동등한 101 kPa의 값으로 정하였다. Feed 조건은 온도는 실온인 25 °C, 압력은 대기압인 101.325 kPa, 유량은 100 kgmol/hr라고 가정하였다.

Case1으로 고압 저압 배열로 공정모사 및 최적화를 수행하였다. 여기서 환류비에 따른 재비기 소요 열량을 최소로 최적화하는 값을 구하기 위하여, 고압 탑의 경우 x축을 고압 증류탑의 환류비, y축을 재비기 소요 열량으로 두고 plot했을 시 1.8~2.4 사이의 범위에 최소 환류비가 있음을 확인하였고, 다시 범위를 좁게 plot하여 고압 증류탑의 최소 환류비가 2.15일 때 최적인 것을 Fig. 6과 같이 확인하였다.

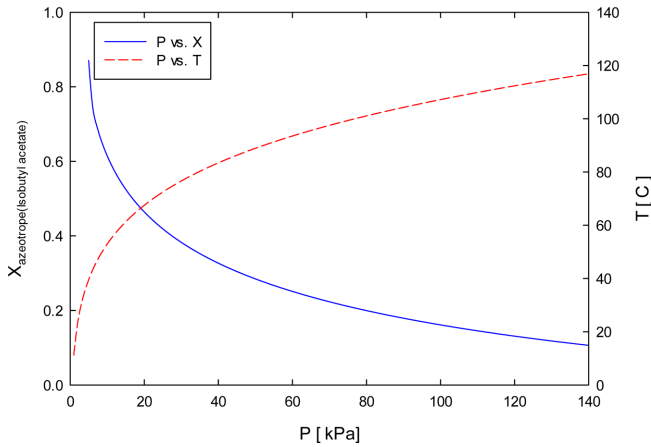


Fig. 5. Isobutyl Acetate PTx(azeotrope) Graph.

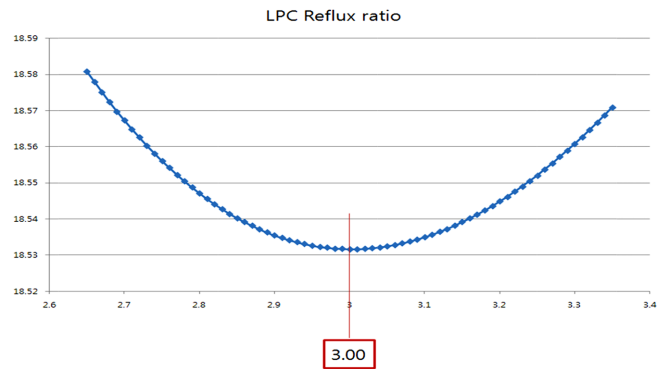
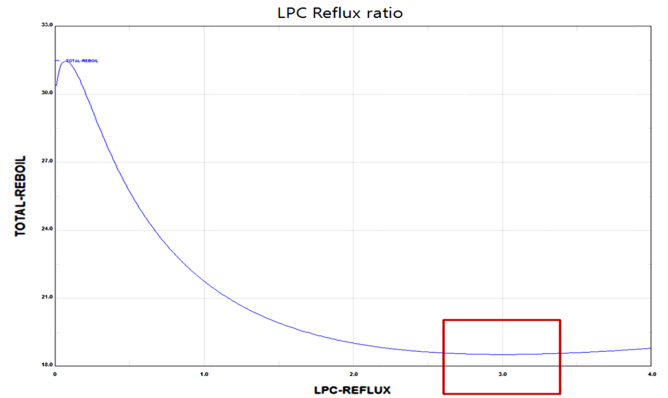


Fig. 7. Reflux ratio vs. Reboiler duty for Low pressure column in Case1.

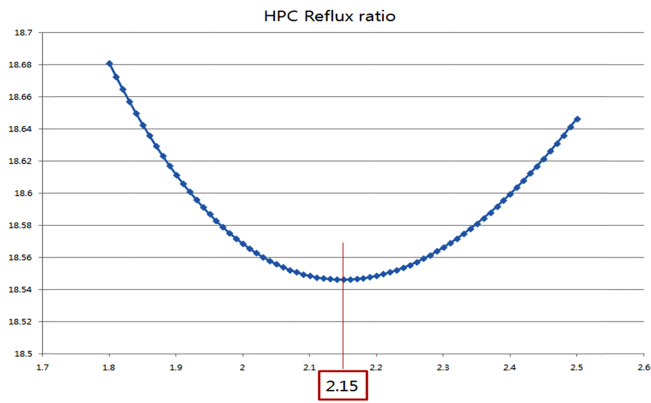
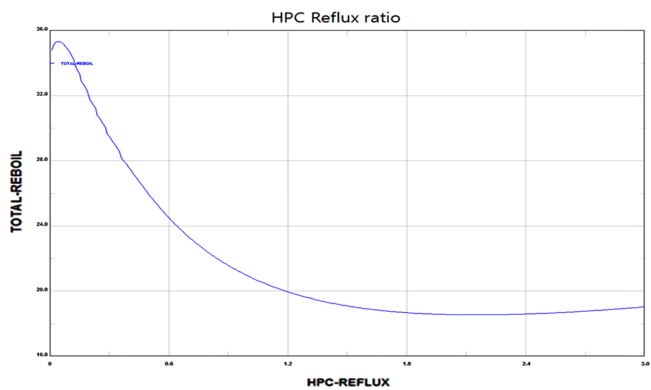


Fig. 6. Reflux ratio vs. Reboiler duty for High pressure column in Case1.

앞의 고압 탑의 경우와 같은 방법으로 저압 탑의 경우도 x축을 저압 증류탑의 환류비, y축을 재비기 소요 열량으로 두고 plot했을 시 2.5~3.5 사이의 범위에 최소 환류비가 있음을 확인하였고, 다시 범위를 좁게 plot하여 저압 증류탑의 최소 환류비가 3.00일 때 최적인 것을 Fig. 7과 같이 확인하였다.

그 다음 최적화 방법으로 공급단 위치의 따른 재비기 소요 열량을 최소화 하는 최적화 값을 구하기 위하여 고압 증류탑의 공급단에 변화를 주면서 재비기 소요 열량의 변화를 살펴보았다. 저압 증류탑 공급단에 따른 재비기 소요 열량 값을 plot하였을 때 4~6단 사이에서 공급이 이루어질 때 최적의 상태인 것을 확인할 수 있었다. 다시 범위를 좁게 plot하여 저압 증류탑의 공급단에 대한 재비기 소요 열량

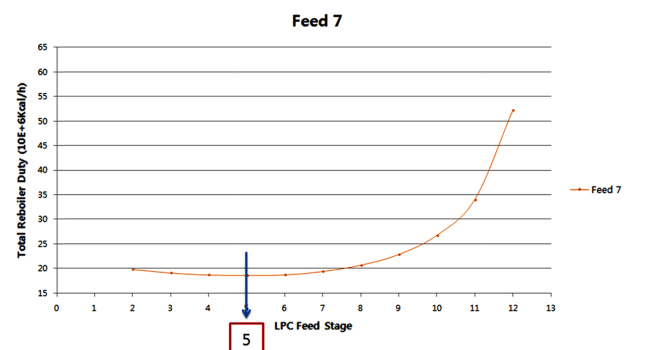
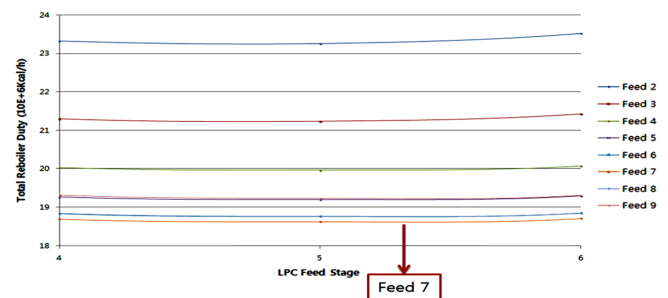
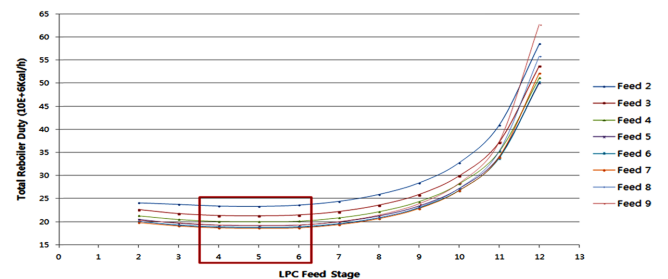


Fig. 8. Feed stage vs. Reboiler duty in Case1.

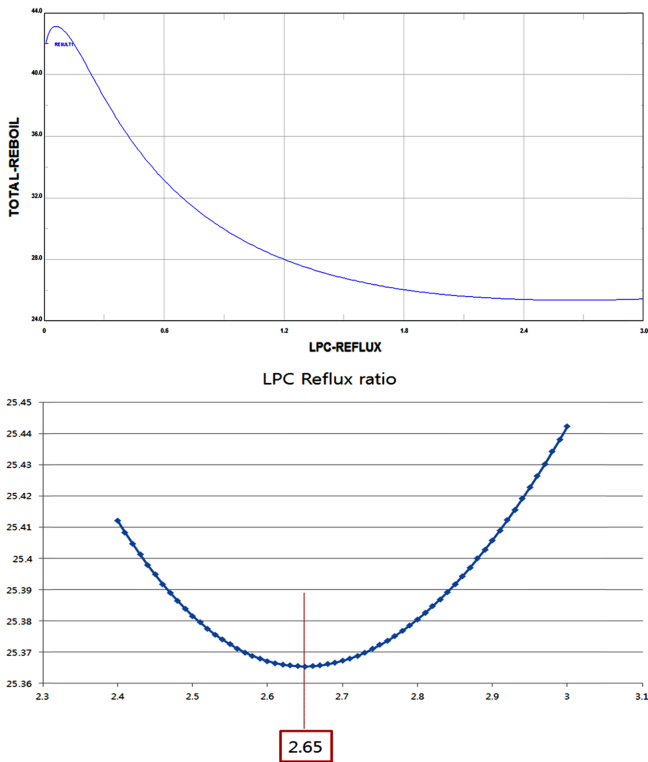


Fig. 9. Reflux ratio vs. Reboiler duty for Low pressure column in Case2.

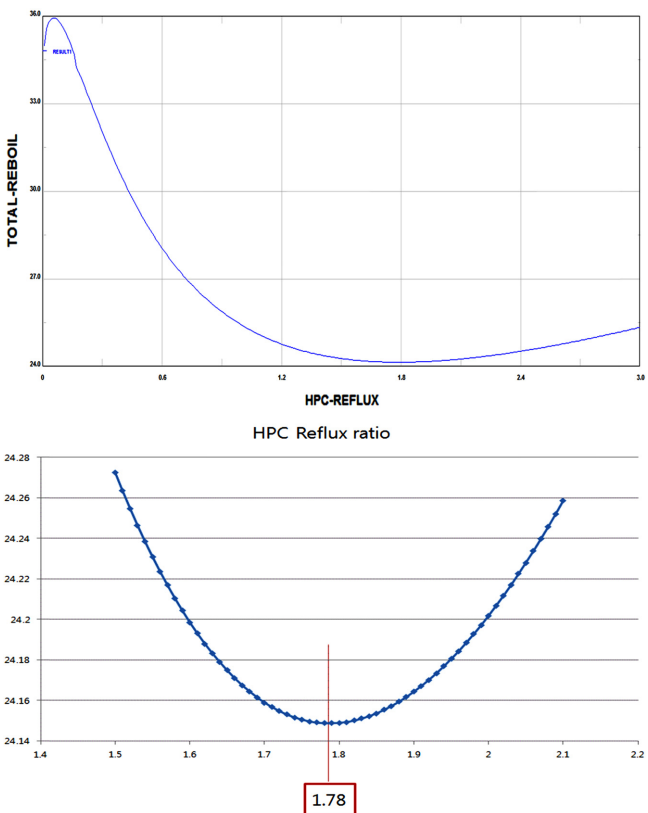


Fig. 10. Reflux ratio vs. Reboiler duty for High pressure column in Case2.

값을 plot하여 고압 증류탑이 7단으로 공급이 이루어질 때 최적의 상태인 것을 Fig. 8과 같이 확인할 수 있었다.

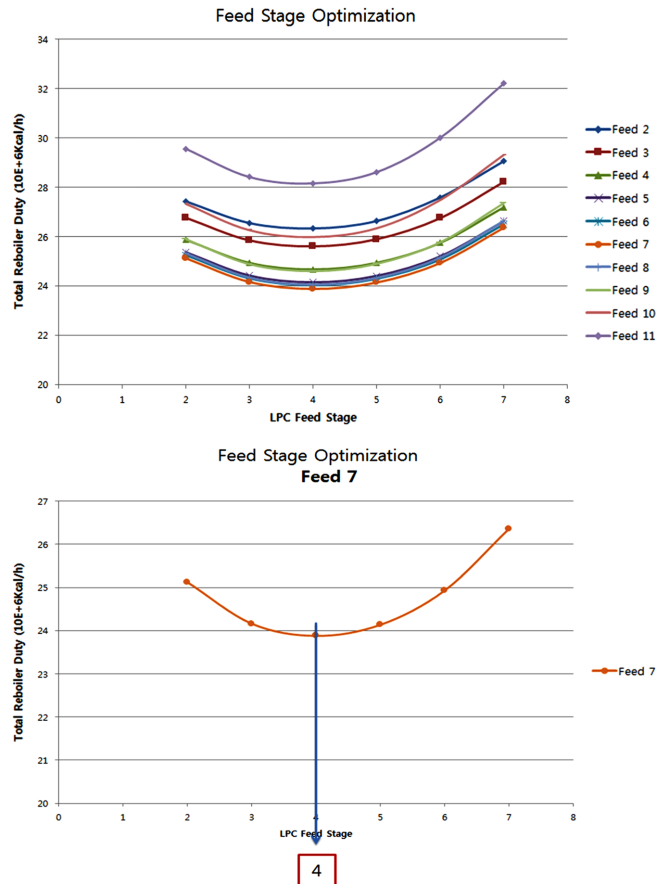


Fig. 11. Feed stage vs. Reboiler duty in Case2.

고압 증류탑의 공급단이 7단일 때 저압 증류탑의 공급단은 5단이 되고 그 때의 재비기 소요 열량은 $18.616 \times 10^6 \text{Kcal/h}$ 으로 최소가 되어 최적의 조건이 됨을 Fig. 6에서 볼 수 있다. 운전 압력에 따른 두 개의 증류 배열을 앞서 수행한 고압 저압 배열과 반대로 저압 고압 배열로 바꾸어 앞과 같은 방법으로 최적화 과정을 수행 하였다.

앞선 경우와 다른 증류탑 배열에서의 환류비에 따른 재비기 소요 열량 최적화를 위해, x축을 저압 증류탑의 환류비, y축을 재비기 소요 열량으로 봤을 때 2.4~3.0 사이의 범위에 최소 환류비가 있음을 확인하였고, 다시 범위를 좁게 plot하여 저압 증류탑의 최소 환류비가 2.65일 때 최적인 것을 Fig. 9와 같이 확인하였다.

고압 증류탑의 경우도, x축을 고압 증류탑의 환류비, y축을 재비기 소요 열량으로 봤을 때 1.5~2.1 사이의 범위에 최소 환류비가 있음을 확인하였고, 다시 범위를 좁게 plot하여 고압 증류탑의 최소 환류비가 1.78일 때 최적인 것을 Fig. 10과 같이 확인하였다.

최적의 고압 증류탑과 저압 증류탑의 공급단을 알아보기 위하여 저압 증류탑의 공급단에 변화를 주면서 재비기 소요 열량의 변화를 살펴보았다. PRO/II를 이용하여 재비기 소요 열량 값을 구한 뒤 저압 증류탑의 공급단에 따른 재비기 소요 열량 값을 plot하였을 때 3~5 단 사이에서 공급이 이루어질 때 최적의 상태인 것을 확인할 수 있었고, 더 정확히 plot하여 저압 증류탑에서 4단으로 공급이 이루어질 때 최적의 상태인 것을 Fig. 11과 같이 확인할 수 있었다.

고압 증류탑의 공급단이 7단일 때 저압 증류탑의 공급단은 4단이 되고 그 때의 총 재비기 소요 열량은 $23.88 \times 10^6 \text{Kcal/h}$ 으로 최소가 되

Table 4. Results for optimized process

Column	HP Column	LP Column
Number of Stage	25	25
Reflux ratio	2.15	3
Feed Stage Location	7	5
Total Reboiler Heat Duty	18.616 (10 ⁶ Kcal/h)	
Column	LP Column	HP Column
Number of Stage	25	25
Reflux ratio	2.65	1.78
Feed Stage Location	4	7
Total Reboiler Heat Duty	23.880 (10 ⁶ Kcal/h)	

어 최적의 조건이 되었다. 이는 Fig. 7에 나타내었고, Fig. 8에서 총 재비기 소요 열량을 비교하였을 때, Case1: HP → LP 이 Case2: LP → HP 보다 총 재비기 소요 열량이 더 작은 것을 확인할 수 있었다. 따라서 Case1: HP → LP 이 더 효율적이며 최적의 배열인 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

Isobutyl acetate와 Isobutyl alcohol 공비혼합물을 압력변환증류 공정을 통하여 분리하는 공정을 모사하고 최적화를 수행하여, 최적의 환류비, 공급단, 고압 저압 증류탑의 배열 등의 결과를 얻을 수 있었다. 고압 저압 순 배열이 18.616×10⁶ Kcal/h로 저압 고압 배열의 23.88×10⁶ Kcal/h 보다 더 효율적인 공정이라 계산되었다. 여기서 고압 증류탑의 최적 환류비는 2.15, 저압 증류탑은 3.00으로 계산되었고, 최적 공급단의 경우 고압은 7단, 저압은 5단으로 계산되었다. 이 결과를 아래 Table 4에 정리하였다. 본 연구는 Isobutyl Acetate and Isobutyl Alcohol의 공비혼합물 압력변환증류 공정으로서의 최적공정설계 및 공정운영시의 효과적인 도구로서 응용 가능하 할 것이다.

감 사

이 논문은 환경부의 지식기반 환경서비스 전문인력 양성사업 과제로 지원되었습니다.

Nomenclatures

T	: absolute temperature [K]
P	: pressure [kPa]
R	: gas constant [J/gmole K]
N	: number of moles
v	: molar volume [m ³ /gmole]
x _i and y _i	: liquid and vapor phase mole fraction of component <i>i</i> and <i>j</i>
\hat{f}_i^{vap}	: vapor phase fugacity coefficient of component <i>i</i> in a mixture
γ_i	: activity coefficient of component <i>i</i>
P _i ^{vap}	: vapor pressure of component <i>i</i>
b _{ij} , b _{ji} , α _{ij}	: binary interaction parameters in NRTL model

a _c	: energy parameter in Peng-Robinson equation
b	: size parameter in Peng-Robinson equation
α	: alpha function in Peng-Robinson equation
T _i ^{exp} and T _i ^{cal}	: experimental and calculated dew point temperature [K]

References

- Song, J. S., Kang, T. I. and Park, S. J., "Phase Behavior of IPA-Water-Entrainer and Process Design on IPA Azeotropic Distillation Process," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **38**(5), 633-638(2000).
- Cho, J. H., Park, J. K. and Jeon, J. K., "Comparison of Three- and Two-Column Configurations in Ethanol Dehydration Using Azeotropic Distillation," *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**(2), 206-215(2006).
- Cho, J. H. and Jeon, J. K., "Optimization Study on the Azeotropic Distillation Process for Isopropyl Alcohol Dehydration," *Korean J. Chem. Eng.*, **23**(1), 1-7(2006).
- Kim, J. H., Lee, D. H., Hong, S. K. and Park, S. J., "Process Design of Low Energy Azeotropic and Extractive Distillation Process for Bioethanol Recovery," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **46**(2), 348-355(2008).
- Roscoe, H. E. and William, D., "XV.-On the Absorption of Hydrochloric Acid and Ammonia in Water," *Q. J. Chem. Soc.*, **12**(1), 128-151(1860).
- Roscoe, H. E., "XVIII.-On the Composition of the Aqueous Acids of Constant Boiling Point," *Q. J. Chem. Soc.*, **13**(2), 146-164(1861).
- Lewis, W. K., "Dehydrating Alcohol and the Like," U. S. Patent, 1676700(1928).
- Knapp, J. P. and Doherty, M. F., "A New Pressure-Swing-Distillation Process for Separating Homogeneous Azeotropic Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**(1), 346-357(1992).
- Phimister, J. R. and Seider, W. D., "Semicontinuous, Pressure-Swing Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**(1), 122-130(2000).
- Luyben, W. L., "Comparison of Pressure-Swing and Extractive-Distillation Methods for Methanol-Recovery Systems in the TAME Reactive-Distillation Process," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**(15), 5715-5725(2005).
- Luyben, W. L., "Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for Acetone-Methanol Separation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(8), 2696-2707(2008).
- Luyben, W. L., "Design and Control of a Fully Heat-Integrated Pressure-Swing Azeotropic Distillation System," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(8), 2681-2695(2008).
- Repke, J.-U., Klein, A., Bogle, D. and Wozny, G., "Pressure Swing Batch Distillation for Homogeneous Azeotropic Separation," *Chem. Eng. Res. Des.*, **85**(4), 492-501(2007).
- Modla, G. and Lang, P., "Feasibility of New Pressure Swing Batch Distillation Methods," *Chem. Eng. Sci.*, **63**(11), 2856-2874 (2008).
- Modla, G. and Lang, P., "Separation of an Acetone-Methanol Mixture by Pressure-Swing Batch Distillation in a Double-Column System with and without Thermal Integration," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**(8), 3785-3793(2010).
- Modla, G., Lang, P. and Denes, F., "Feasibility of Separation of Ternary Mixtures by Pressure Swing Batch Distillation," *Chem. Eng. Sci.*, **65**(2), 870-881(2010).

17. Klein, A. and Repke, J.-U., "Regular and Inverted Batch Process Structures for Pressure Swing Distillation: A Case Study," *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, **4**(6), 893-897(2009).
18. Lee, J. H., Cho, J. H., Kim, D. M. and Park, S. J., "Separation of Tetrahydrofuran and Water Using Pressure Swing Distillation: Modeling and Optimization," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(2), 591-596(2011).
19. Peng, D. Y. and Robinson, D. B., "A New Two-Constant Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, **15**(1), 59-64(1976).
20. Renon, H. and Prausnitz, J. M., "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures," *AIChE J.*, **14**(1), 135-144(1968).
21. Monton, J. B., Munoz, R., Burguet, M. C. and Torre, J. de la, "Isobaric Vapor-liquid Equilibria for the Binary Systems Isobutyl Alcohol + Isobutyl Acetate and Tert-butyl Alcohol + Tert-butyl Acetate at 20 and 101.3 kPa," *Fluid Phase Equilib.*, **227**(1), 19-25(2005).
22. Kim, K. W., Shin, J. S., Kim, S. H., Hong, S. K., Cho, J. H. and Park, S. J., "A Computational Study on the Separation of Acetonitrile and Water Azeotropic Mixture Using Pressure Swing Distillation," *J. Chem. Eng. Jap.*, **46**(5), 347-352(2013).
23. Repke, J.-U., Forner, F. and Klein, A., "Separation of Homogeneous Azeotropic Mixtures by Pressure Swing Distillation - Analysis of the Operation Performance," *Chem. Eng. Technol.*, **28**(10), 1151-1158(2005).