

Részletes szakmai jelentés a K-82070 számú OTKA-projektről

I. A kutatás célja: Új speciális desztillációs eljárások és konfigurációk kidolgozása, validálása, a meglévő eljárások tökéletesítése, optimalizálása (energiahatékonyabb, környezetbarátabb eljárások kidolgozása).

II. A munkatervben vállalt kutatási feladatok:

1. Algoritmus és program kidolgozása több komponensű, homo- és heteroazeotropokat is tartalmazó elegyek desztillációs szétválasztási folyamatának szintézisére.
2. Az általunk korábban javasolt és szimulációval vizsgált új kétkolonnás szakaszos heteroazeotrop rektifikáló rendszer kísérleti megvalósítása, továbbfejlesztése.
3. Az általunk korábban javasolt - kétkomponensű elegyek szétválasztására, szabályozás és optimalizálás nélkül - számításokkal vizsgált új szakaszos nyomásváltó desztilláló rendszerek továbbfejlesztése, működtetési, szabályozási kérdéseinek vizsgálata.
4. A szakaszos reaktív desztilláció vizsgálata
5. A kutatómunka eredményeinek és a projekt keretében beszerzésre kerülő programok, laboratóriumi desztilláló eszközök felhasználása az oktatás (pl. Eljárások és berendezések, Eljárások és berendezések modellezése, Diffúziós eljárások és berendezések tárgyak) fejlesztésére.

III. A szerződésben vállaltak teljesítése

A szerződésben vállalt témakörök mindegyikében sikerült lényegesen előre lépni. Az 1.-4. pontokat illetően rangos publikációk is születtek.

Ugyanakkor olyan, a projekt céljának teljes mértékben megfelelő témákban is rangos cikkeket sikerült közölni, amelyek a munkatervben nem szerepeltek, például:

-Szerves oldószerek szennyvizekből nyomásváltó és extraktív desztillációval történő visszanyerésének vizsgálata [2].

A projekt idejének végső szakaszában több releváns témában is értünk már el kezdeti eredményeket:

- Új üzemeltetési mód kidolgozása a szakaszos extraktív desztillációra.
- Változó dekanter holdupú szakaszos heteroazeotrop desztilláció vizsgálata.
- A szakaszos desztilláció párlat-visszaforgatási kérdéseinek vizsgálata.
- Szakaszos desztilláció mechanikus párakompresszióval.

Ez utóbbi témák részletes kidolgozására már újabb OTKA projekt keretében kerül majd sor.

IV. A kidolgozott elméletek, módszerek, eljárások

A projekt keretében az alábbi fontosabb új módszereket, eljárásokat dolgoztuk ki:

1. Algoritmus több komponensű, homo- és heteroazeotropokat is tartalmazó elegyek desztillációs szétválasztási folyamatának szintézisére.
2. Új kétkolonnás szakaszos heteroazeotrop rektifikáló rendszer kifejlesztése, validálása
3. Új szakaszos nyomásváltó desztilláló rendszerek továbbfejlesztése, szabályozási kérdéseinek vizsgálata.
4. Szakaszos reaktív nyomásváltó desztilláció vizsgálata

IV.1 Algoritmus több komponensű, homo- és heteroazeotropokat is tartalmazó elegyek desztillációs szétválasztási folyamatának szintézisére [3].

A többkomponensű azeotrop elegyekből (például: gyógyszergyári hulladék-oldószerkelegyek) hagyományos szakaszos desztillációval kinyerhető párlatok összetétele és mennyisége (az azeotropok jelenléte miatt) nagymértékben függ a kiindulási összetételtől. Maximális szétválasztás (nagyon magas refluxarány, végtelen tányérszám) feltételezése mellett –

részletes modellező számítások nélkül is – meghatározható a párlatok sorrendje, és maximális mennyiségük. A korábban publikált módszerek két csoportra oszthatóak:

1. A módszer nem igényli a komponensek binér kölcsönhatási paramétereinek ismeretét, pusztán a tiszta komponensek és azeotropok forráspontjait, illetve az azeotrop összetételeket, ugyanakkor csak háromkomponensű (terner) elegyekre használható.
2. A módszer tetszőleges számú komponens esetén alkalmazható, de szükség van a binér kölcsönhatási paraméterek ismeretére.

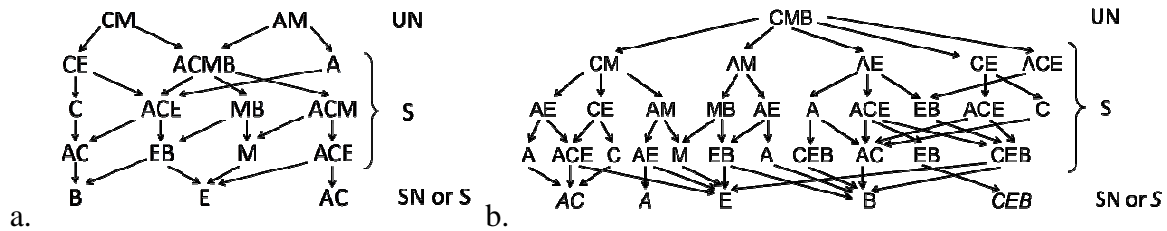
Az általunk kidolgozott algoritmus egyesíti a fenti módszerek előnyeit. Binér kölcsönhatási paraméterek nélkül, a forráspontok és összetételek ismeretében lehet vele meghatározni egy tetszőleges számú komponenset tartalmazó elegyből szakaszos desztillációval kinyerhető párlatok sorrendjét. Ez a következő egyszerűsítő feltétel miatt lehetséges. A maradékgörbétérkép stacionárius pontjainak stabilitása alapján minden terner elegy besorolható a 26 Szerafimov-féle topológiai osztály valamelyikébe. Resetov 1609 terner elegyet vizsgált meg és azt találta, hogy 10 osztályba egyetlen elegy sem tartozott. Az ilyen elegyek gyakorlati előfordulása nagyon valószínűtlen, így feltételeztük, hogy a teljes elegy minden terner részelege a Resetov-statisztikában szereplő topológiai osztályba tartozik.

A módszer további újdonsága, hogy alkalmas heteroazeotropok és két párlat közti nyomásváltás figyelembevételére is. Heteroazeotrop párlat esetén megadható, hogy melyik folyadékfázis kerüljön elvételre desztillátumként.

Az algoritmus lépései a következők:

1. A teljes elegyet terner részelegekre bontjuk, és meghatározzuk a stacionárius pontok stabilitását a forráspontok alapján, kihasználva azt, hogy ismerjük a gyakorlatban előforduló Szerafimov-osztályok szerkezetét.
2. A terner részelegeket kvaterner (négykomponensű) részelegekké egyesítjük, amelynek során a stacionárius pontok stabilitását felülvizsgáljuk, attól függően, hogy milyen stabilitású volt a terner részelegekben, és hogy megjelenik-e kvaterner azeotrop.
3. A kvaterner részelegeket ötkomponensűekké egyesítjük, és így tovább, egészen addig, amíg meg nem kapjuk a teljes elegyet, immár a stacionárius pontok stabilitásának ismeretében.
4. Az Ahmad-féle algoritmust (Ahmad, B. S.; Zhang, Y.; Barton, P. I. *AICHE J.*, 1998, 44 (5), 1051-1070) használva a stabilitások alapján meghatározható a stacionárius pontok szomszédsági mátrixa, majd a szakaszos desztillációs tartományok, amelyek – N komponens esetén – N stacionárius pont között fekvő területek.
5. A kiindulási elegy, amelynek a párlatsorrendjét meg kívánjuk határozni, csak az egyik szakaszos desztillációs tartomány stacionárius pontjainak lineáris kombinációjaként állítható elő. A lineáris kombináció együtthatói megadják az egyes párlatok relatív mennyiségét, míg a tartomány stacionárius pontjai – a forráspont növekvő sorrendjében – a párlatsorrendet.

Az algoritmus és a program helyes működését számos elegyen sikeresen ellenőriztük, többek között az Ahmad et al. által bemutatott példán is, melyre az *1.a. ábrán* 1,013, az *1.b. ábrán* 10 bar-on lehetséges összes párlatsorrend látható. (A több betűs jelölések az azeotropokat jelentik.)



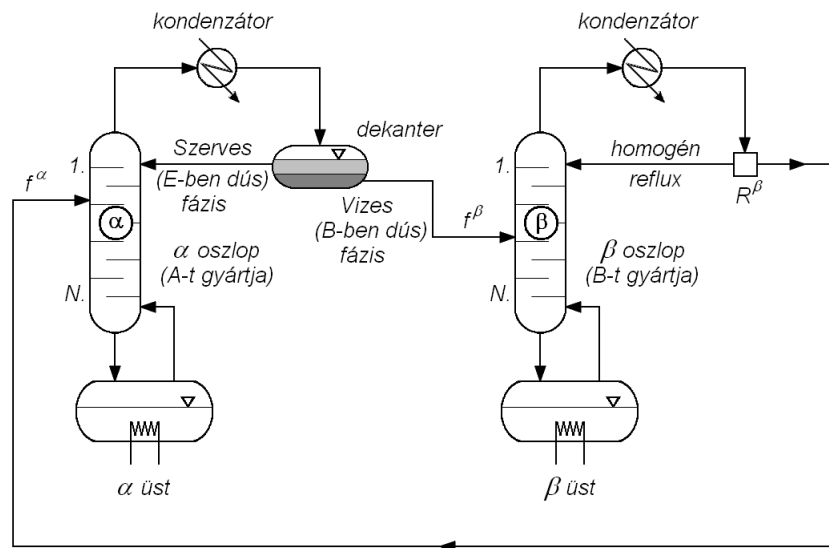
1. ábra. Az aceton (A) – kloroform (C) – metanol (M) – etanol (E) – benzol (B) elegy lehetséges párlatsorrendjei a. 1,013 bar-on, b. 10 bar-on.
(UN: instabil csomó, S: nyereg, SN: stabil csomó)

Az eredményeket többek között egy rangos amerikai folyóiratban (Industrial & Engineering Chemistry and Research) is közöltük.

IV.2. Új kétkolonnás szakaszos heteroazeotrop rektifikáló rendszer kifejlesztése [1].

a. Általánosított kétoszlopos rendszer vizsgálata

A korábban kifejlesztett kétoszlopos heteroazeotrop desztillációs rendszert (KOR) továbbfejlesztettük nagyobb szabadsági fokú, rugalmasabban üzemeltethető, általánosított kétoszlopos rendszerre (ÁKOR, 2. ábra), melynél már az α és β oszlopok betáplálási helye, valamint a β oszlop refluxaránya is szabadon választható. A korábbi egyszerűsített modellt kiterjesztettük az ÁKOR-re, melynek alapján megvalósíthatósági vizsgálatot végeztünk.



2. ábra. Az általánosított kétoszlopos rendszer sémája

Részletes modellezéssel megvizsgáltuk a fenti három új műveleti paraméternek az üzemidőre (a folyamat energiaigénye ezzel arányos) gyakorolt hatását három különböző összetételű szarzsra ciklohexán hordozó alkalmazása mellett.

Részletes modellezéssel három különböző szarzsösszetételre és két különböző hordozóra (ciklohexán, n-hexán) downhill-szimplex módszerrel meghatároztuk a minimális üzemidőket, és az új műveleti paraméterek optimális értékét.

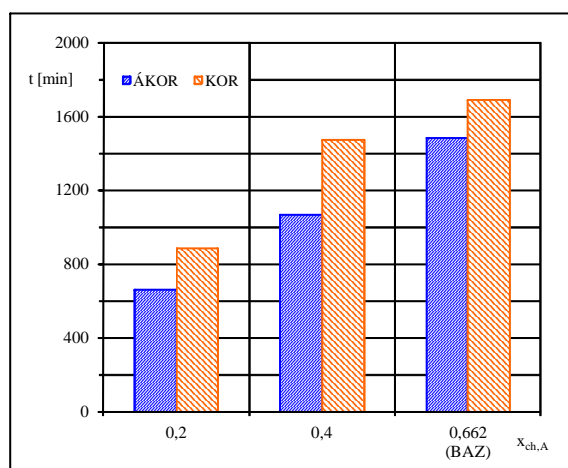
A vizsgálatokból megállapítottuk, hogy:

- Az α oszlopban a betáplálás optimális helye az oszlop felső részén van.
- A β oszlopban a betáplálás optimális helye az oszlop alsó részén van.
- A β oszlopban a refluxarány optimális értéke alacsony (<1).

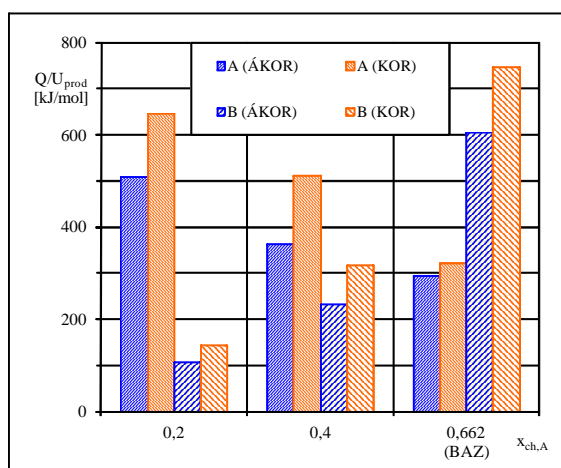
A fenti hat esetre meghatároztuk a KOR üzemidejét is. Összehasonlítva a KOR-t és az ÁKOR-t megállapítottuk, hogy az ÁKOR esetén az üzemidő mindig rövidebb volt (3. ábra), a termékek gyártásának fajlagos energiaigénye pedig 12 esetből 11-ben az ÁKOR esetén volt alacsonyabb (4. ábra). Eredményeinket a rangos, nemzetközi, magas impakt faktorú Separation & Purification Technology folyóiratban is publikáltuk.

b. A KOR validálása laboratóriumi kísérletekkel

Laboratóriumi méretű kétoszlopos rendszerben sikeresen megvalósítottuk azeotrop összetételű kétfázisú 1-butanol – víz elegy szétválasztását, így a KOR megvalósíthatóságát kísérletileg is igazoltuk. Emellett a szétválasztást a berendezést hagyományos szakaszos rektifikálóként (SZR) működtetve is elvégeztük. Összehasonlítva a SZR-val, a KOR esetén ugyanakkora üzemidő mellett mindkét komponens kinyerése nagyobb (így a melléktermékek mennyisége pedig kisebb) volt. Ezen eredményeinket a Distillation & Absorption 2010 nemzetközi konferencia kiadványában 6 oldalas cikkben közöltük [27].



3. ábra. Minimális üzemidő az egyes konfigurációkra (hordozó: ciklohexán)



4. ábra. Az egyes termékek fajlagos energiaigénye az egyes konfigurációkra (A: izopropanol, B: víz, E: ciklohexán)

c. Kétoszlopos konfigurációk validálása félüzemi kísérletekkel

A korábbi és a továbbfejlesztett kétoszlopos rendszereket megvizsgáltunk félüzemi laboratóriumi kísérletekkel is, amelyeket az INP Toulouse egyetemen végeztünk. A kísérletek célja a desztilláló oszlop konfigurációk validálása, a korábbi vizsgálatok során kapott eredmények kísérleti alátámasztása volt. Egy korábban már használt desztilláló oszlophoz hozzáépítettünk egy vele hasonló fő paraméterekkel (oszlopmagasság, oszlopátmérő, üsttérfogat, fűtőtéljesítmény) rendelkező második oszlopot és egy, a kettőt összekötő dekantert. Az új oszlophoz mérő- és adatgyűjtő rendszert is kiépítettünk. A tényleges kísérletek előtt számos tesztmérést végeztünk (elegyek helyett vízzel), az egyes desztilláló oszlopokat külön-külön és egyszerre is üzemeltetve. A berendezéssel megvizsgáltuk egy binér heteroazeotrop (víz – n-butanol) és egy binér homoazeotrop elegy (izopropanol – víz) hordozó komponenssel (hexán, = terner elegy) segített szétválasztását. A kísérleteket a berendezést különböző oszlopkonfigurációkként üzemeltetve is elvégeztük (KOR és ÁKOR). A terméktisztaságok és az üzemi tapasztalatok alapján az új rendszerek alkalmasnak bizonyultak az említett folyadékelegyek komponenseinek szétválasztására. A kétoszlopos konfigurációk legfőbb előnye, hogy melléktermék csak a dekanter végső holdup-ja, míg a hagyományos egyoszlopos konfiguráció esetén n-butanollal, valamint izopropanollal szennyezett vizet is kapunk a folyamat végén. Emellett a fajlagos energiaigényük is kisebb néhány százalékkal.

d. Algoritmus terméksorrend meghatározására

Algoritmust dolgoztunk ki binér heteroazeotrop elegy dekanterrel felszerelt hagyományos szakaszos rektifikálóban való feldolgozása során alkalmazandó helyes terméksorrendjének meghatározására. Az algoritmussal kiválasztható a kevesebb mellékterméket eredményező gyártási sorrend. A módszer csak a kiindulási elegy összetételéé, a kívánt terméktisztaság, és a két komponens kölcsönös oldékonyságának ismeretét igényli.

A fenti eredményeket Dénes Ferenc PhD disszertációjában is közzétette, amely a BME és az INP Toulouse egyetem együttműködésében ún. kétirányítású doktori képzés keretében készült, s amelyet 2012 novemberében sikerrel meg is védett.

IV.3 Új szakaszos nyomásváltó desztilláló rendszerek továbbfejlesztése, szabályozási kérdéseinek vizsgálata [26]

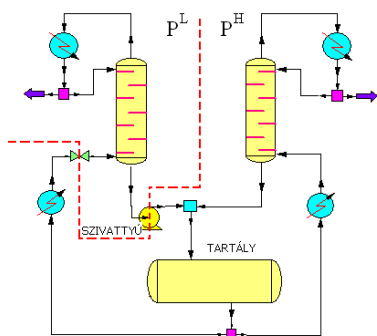
A nyomás-érzékeny azeotropok nyomásváltó desztillációval (NYVD) szétválasztó ágens alkalmazása nélkül elválasztását teszi lehetővé. Előző OTKA-projektünkben két új konfigurációt javasoltunk: a dupla oszlopos szakaszos rektifikálót (DOSZR) és a dupla oszlopos szakaszos sztripper (DOSZSZ), melyeknek számos előnyük van a korábbi konfigurációkhoz képest:

- Az A/B szétválasztás egyetlen gyártási lépéssel lehetséges.
- Nincs szükség (időbeni) nyomásváltásra.
- Mindkét oszlop közel állandósult állapotban üzemeltethető
- A két oszlop termikusan csatlakozható.

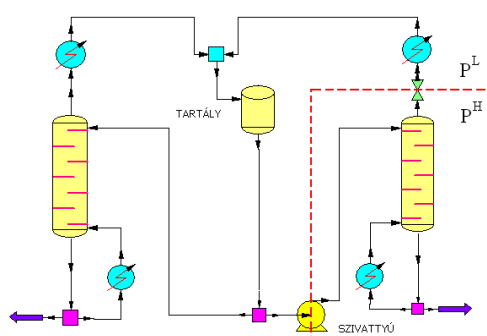
A két kolonna méretei (átmérő, tányérszám) különbözőek lehetnek (rugalmasság)

A *dupla oszlopos szakaszos rektifikálóban* a két rektifikáló oszloprészből (5. ábra) lecsorgó folyadékáramokat a magasabb nyomáson (P^H) üzemelő alsó, közös tartályban keverjük össze. Az alacsonyabb nyomáson (P^L) üzemelő kolonnából érkező folyadékot szivattyú juttatja a tartályba. A tartályt elhagyó folyadékot két részre osztjuk. Az alacsonyabb nyomású ágban csak részlegesen, a nagy nyomású ágban teljes mértékben elpárologtatjuk a folyadékot. Maximális forrponú azeotrop esetében a fejtermékek tiszta komponensek lehetnek.

A *dupla oszlopos szakaszos sztripperben* a két sztrippelő oszloprészből távozó gőz kondenzátuma az alacsonyabb nyomáson üzemelő közös felső tartályban keveredik össze (6. ábra). A magasabb nyomáson üzemelő kolonnából érkező fejtőz nyomását a kondenzátor előtt egy szeleppel csökkentjük le. A tartályt elhagyó folyadékot két részre osztjuk szét. A magasabb nyomású kolonna refluxát szivattyú segítségével juttatjuk az oszlopba (a reflux mindig túlhűtött folyadék). Mindkét oszloprész alatt egy folyadék-elosztó és egy totális elpárologtató található. Minimális forrponú azeotrop esetén a fenéktermékek tiszta komponensek lehetnek.



5. ábra. Dupla oszlopos szakaszos rektifikáló



6. ábra. Dupla oszlopos szakaszos sztripper

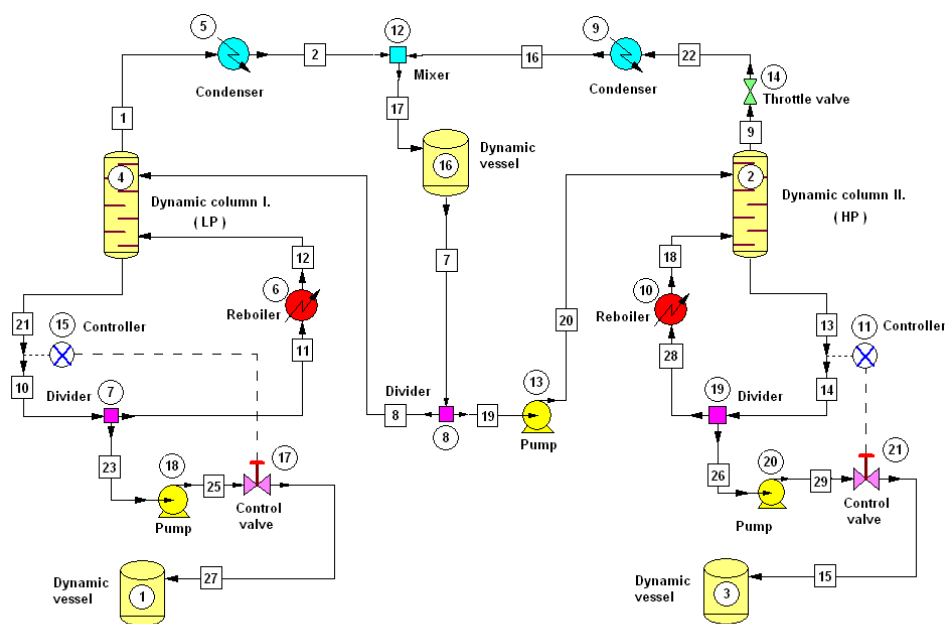
Mindkét konfiguráció esetén termékként tiszta komponens csak akkor gyártható, ha a közös tartálybeli folyadék összetétele a két azeotrop pont közé esik.

Jelen projektben ezen új konfigurációk szabályozási kérdéseit vizsgáltuk.

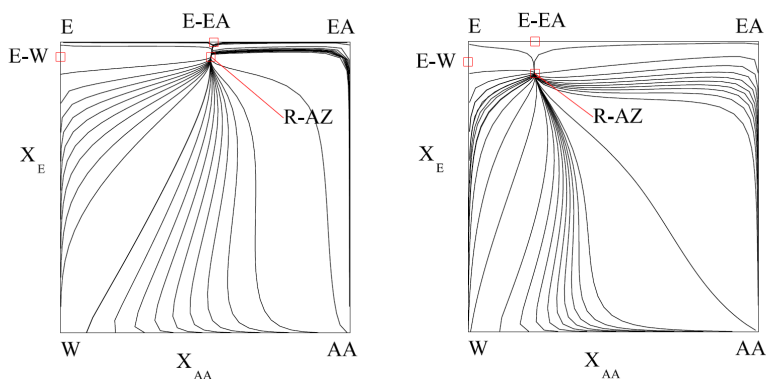
Az új konfigurációk szabályozása

Az új konfigurációk helyes működéséhez a két oszlopból távozó *A* és *B* komponensek arányát kell megfelelően beállítanunk. Adott terméktisztasági követelmények mellett ez a termékáramok arányának megfelelő beállítását igényli, amit a refluxarány (DOSZR) ill. visszaforralási (DOSZSZ) arány, illetve közös tartályt elhagyó folyadékáram két oszlop közötti elosztási arányával befolyásolhatunk.

Egyszerű szabályozási sémát javasoltunk, melyet a DOSZSZ konfigurációra vizsgáltunk meg (7. ábra). A két oszlop termékének összetételét szabályozzuk (pl. hőmérséklet szabályozással), a visszaforralási arányok változtatása révén, ami a termékek áramába való beavatkozással valósul meg. Az alkalmazott PID szabályozókat behangoltuk, hogy azok - az előírt terméktisztaságok (pl. 98 mol%) mellett - stabil és - a maximális túllendülés, lengések száma, és szabályozási idő alapján - jó minőségű szabályozást biztosítsanak a teljes folyadék elosztási arány tartományon belül. A 8. ábrán látható, hogy mindkét oszlop termékének tisztasága a végtelen visszaforralási arányok melletti felfutási szakasz (hossza kb. 10 perc) után elfogadható időn belül az előírt értéken stabilizálódik.

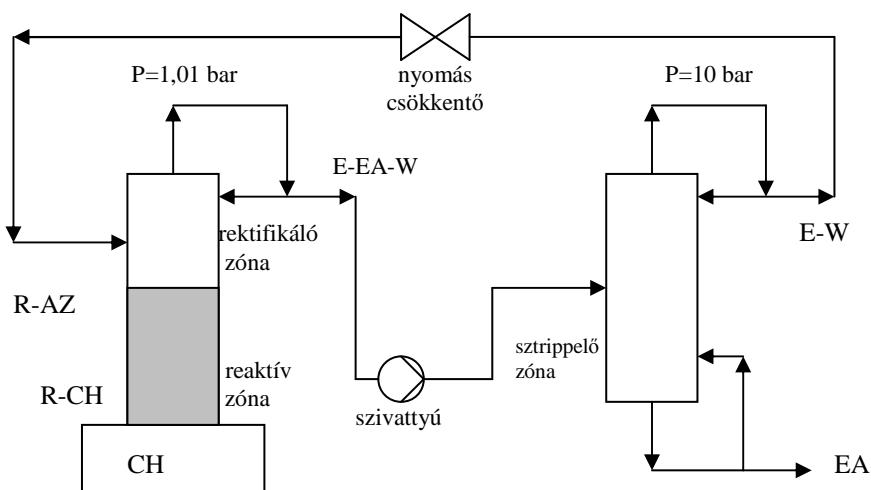


7. ábra. A szabályozott DOSZSZ CHEMCAD modellje

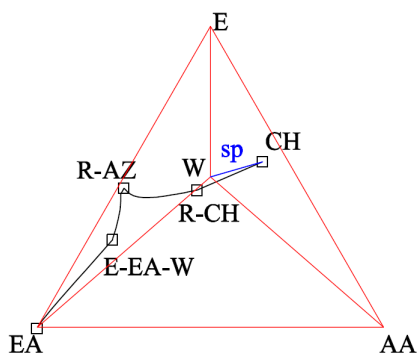


10. ábra. Reaktív maradékgörbe-térképek
a. 1,01 bar b. 10 bar

Két folyamatot találtunk megvalósíthatónak. Az első esetben (11. ábra) a reaktív kolonna alacsonyabb (1.01 bar), míg a nem reaktív kolonna magasabb nyomáson (10 bar) működik, a második esetben pedig pont fordítva. Az első esetben az etilacetát terméket, a másodikban pedig a víz mellékterméket vesszük el a nem reaktív oszlopból. A két folyamat közül az elsőt a ChemCad professzionális folyamat-szimulátorral is megvizsgáltuk, a kolonnaprofilokat és az üstnyomvonalat (sp) a 12. ábra mutatja.

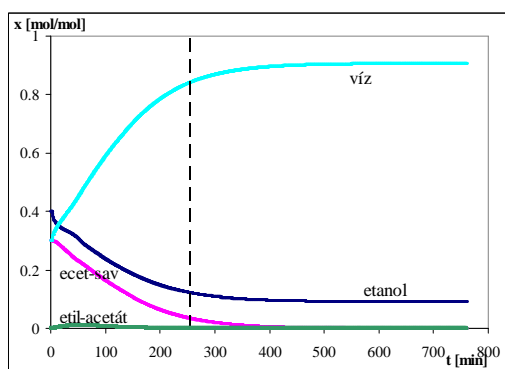


11. ábra. Megvalósítható művelet kolonna konfigurációja (1. folyamat)

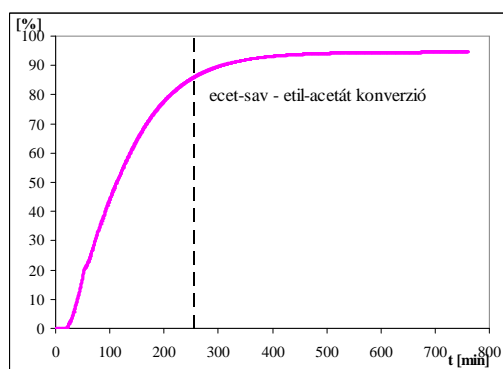


12. ábra. Kolonna profilok és üstnyomvonal (1. folyamat)

A reaktív tartály folyadék összetétele a 255. percg jelentősen változik (13. ábra), amikor is az ecetsav konverzió (14. ábra) elérte a 86%-ot. Ettől kezdve a folyamat jelentősen lelassul.



13. ábra. A reaktív tartály folyadék összetételének időbeli változása



14. ábra. Ecetsav konverzió

A részletes modellező számítások eredménye azt mutatja, hogy a javasolt technológiával nagy tisztaságú etil-acetát is gyártható, ezért érdemes további vizsgálatokat (műveleti paraméterek hatása, folyamatoptimalizálás) végezni a későbbiekben.

V. Az elért eredmények ismertetése

A projekt ideje alatt összesen 40 publikáció, dolgozat, előadás illetve szabadalom született (lásd Melléklet). Ezek között van 8 db cikk a szakterületünkön legrangosabb, magas impakt faktorú amerikai és európai folyóiratokban és 4 cikk nemzetközi folyóiratban. Emellett megvédésre került egy (kétirányításúvá alakított, partner INP Toulouse) PhD dolgozat. 11 konferenciánk jelent meg rangos külföldi konferenciák kiadványában.

Jelenleg befejezéshez közeledik egy újabb kétirányításúvá alakított PhD munka (védés az év végén várható). A projekt ideje alatt 3 fiatal résztvevőnek sikerült több rangos külföldi konferencián szóbeli illetve poszter előadási lehetőséget biztosítani. Modla Gábor és Hégyel László 5-5, Dénes Ferenc 3 nemzetközi konferencián szerepelt előadással (Hollandiában, Olaszországban, Görögországban, Angliában (Hégyel, Modla) és Szingapúrban (Hégyel) ill. Kubában (Modla). A projekt időszakára esett a szakaszos extraktív desztilláció újabb sikeres hazai ipari alkalmazása a Richter Gedeon Rt dorogi gyáregységében, illetve újabb üzemeltetési politikájának kidolgozása.

A vezető kutató továbbra is aktívan képviseli hazánkat az EFCE „Fluid Separations” munkabizottságban. Meghívást kapott a rangos, 4 évenként megrendezendő Distillation & Absorption világkonferenciák (Eindhoven, 2010; Ludwigshafen, 2014) tudományos bizottságába is. Az utóbbi konferencia rendezésére a Magyar Kémikusok Egyesületével pályázatot nyújtott be. A pályázatot a fenti munkabizottság jó színvonalúnak ítélte meg, ezért a 2018-ban esedékes konferencia Budapesten történő rendezésével komolyan számol. Ennek feltételeként a munkabizottság 2015. évi ülésének sikeres megrendezését írta elő.

VI. Hivatkozások

A vezető kutató szakaszos desztillációs kutatásaira eddig (főleg rangos angolszász folyóiratokban) több mint 300 független hivatkozást kapott 1995-től kezdve.

VII. A kutatási téma további főbb irányai:

1. Változó dekanter holdup-ú szakaszos heteroazeotrop desztilláció vizsgálata szimulációval.
2. A hagyományos szakaszos és szakaszos extraktív desztilláció párlat-visszaforgatási kérdéseinek vizsgálata azeotropokat tartalmazó többkomponensű elegyre, optimális visszaforgatási stratégia kialakítása.
3. Új szakaszos extraktív desztillációs (SZED) üzemeltetési politikák vizsgálata olyan esetekre, amikor a szolvenssel kimosandó komponens nem szennyező, hanem nagy koncentrációban jelenlévő célkomponens; laborkísérletek ipari partnernél. A SZED szabályozásának vizsgálata a bevitt szétválasztó ágens mennyiségének minimalizálása céljából szimulációval.
4. Desztilláló rendszerek energiafogyasztása csökkentési lehetőségeinek (pl. hőintegráció, osztott falú kolonna, pára-kompresszió) vizsgálata.

VIII. Az eredmények hasznosításának lehetőségei

A szakaszos extraktív desztillációs kutatások eredményeit a Richter Gedeon Rt dorogi gyáregységében 2012-ben ismét hasznosították (sikeres kísérleti gyártások metanol visszanyerésére THF- és toluol-tartalmú vizes oldószerkelegetből). A párlatsorrend meghatározására szolgáló programunkat a Palota Kft. számára végzett megbízásos munkában 2010-ben már felhasználtuk. ez a továbbiakban is értékes segítséget nyújt majd oldószer-regenerálási feladataink megoldásában. Eredmények további hasznosítására az oldószer-visszanyeréssel (is) foglalkozó ipari partnereinknél (Palota Kft., Egis, Richter Dorog) jó esélyt látunk.

IX. A kutatás megvalósításához kapott további támogatás

A projektbeli feladataink megoldását a következő támogatások segítették elő:

- a. Doktori és doktorjelölti ösztöndíjak
- b. Bolyai-ösztöndíj
- c. Konferencia-részvételek támogatása különböző forrásokból

IX.a. Doktori és doktorjelölti ösztöndíjak

Dénes Ferenc és Hégyel László összesen 3 évig állami doktori ösztöndíjban részesült. Ezután Dénes Ferenc 6 hónapig, Hégyel László pedig 12 hónapig doktorjelölti ösztöndíjat kapott. E mellett mindketten 3x5 hónapig kapták a francia kormány ösztöndíját is.

IX.b. Bolyai-ösztöndíj

Modla Gábor, a projekt szenior kutatója 2011-ig részesült ebben az ösztöndíjban. Sikeres munkájának elismeréséért 2012-ben Bolyai plakett kitüntetésben részesült.

IX.c. Konferencia-részvételek támogatása különböző forrásokból

A konferencia-részvételek támogatására számos projekten kívüli forrást is igénybe tudtunk venni:

- Kutatóegyetemi (TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002) és TÁMOP-pályázatok (TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0009)
- Külföldi partner (INP Toulouse) támogatása a doktoranduszoknak (Hégyel Lászlónak 2, Dénes Ferencnek 3 konferencia összes költsége)
- Hazai partner (BME EGR Tanszék) támogatása a vezető kutatóknak (CIFQ2011, Kanada)

MELLÉKLET

A projekt keretében született publikációk listája

a. Cikk nemzetközi folyóiratban:

1. Denes F, P Lang, X Joulia, Generalised closed double-column system for batch heteroazeotropic distillation, *Separation and Purification Technology* 89, 297-308 (2012), IF: 2.774
2. Modla G., P. Lang, Removal and Recovery of Organic Solvents from Aqueous Waste Mixtures by Extractive and Pressure Swing Distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 11473–11481(2012), IF=2.0
3. Hegely L., P. Lang, 2011, A New Algorithm for the Determination of Product Sequences in Azeotropic Batch Distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 (22), 12757-12766, ISSN: 0888-5885 IF=2.0
4. Denes F., Lang P., Joulia X., 2011, Batch Heteroazeotropic Distillation in a New Generalised Double-Column System, *Chemical Engineering Transactions*, 25, 725-730, 2011. ISBN 978-88-95608-16-7, ISSN 1974-9791,
5. Hegely L., Lang P., New Algorithm for the Determination of Product Sequences of Batch Azeotropic and Pressure Swing Distillation, *Chemical Engineering Transactions*, 25, 261-266, 2011.
6. Hegely L., Lang P., Comparison of Closed and Open Operation Modes of Batch Distillation, *Chemical Engineering Transactions*, 25, 695-700, 2011.
7. Modla, Lang, Comparison of extractive and pressure-swing batch distillation for acetone-methanol separation, *Chemical Engineering Transactions*, 24, 721-726, ISBN 978-88-95608-15-0, ISSN 1974-9791.
8. G Modla, Separation of a Chloroform–Acetone–Toluene Mixture by Pressure-Swing Batch Distillation in Different Column Configurations, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50 (13), pp 8204–8215
9. Modla G., Reactive pressure swing batch distillation by a new double column system, *Computers and Chemical Engineering* 35 (2011) 2401– 2410
10. Modla G., P. Lang, F. Denes, Feasibility of separation of ternary mixtures by pressure swing batch distillation, *Chem. Eng. Sci.*,65(1) 870-881, 2010. IF=2.379
11. Modla G, 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. IF=2.072
12. G. Modla, Pressure swing batch distillation by double column systems in closed mode, *Computers and Chemical Engineering*, 34 (2010) 1640–1654. IF=1.8

b. Értekezések:

13. Dénes Ferenc: „New Double-Column Systems for Batch Heteroazeotropic Distillation”, PhD értekezés, BME Gépészmérnöki Kar, INP Toulouse, védés: Toulouse, 2012.11.13., témavezetők: Láng P (BME), X Joulia (INP Toulouse)

c. Cikk (fejezetek) konferenciakiadványokban

14. L Hegely, V Gerbaud, P Lang, Batch heteroazeotropic distillation with variable decanter hold-up: Feasibility studies, ESCAPE-22. London, 2012.06.17-20. *Computer Aided Chemical Engineering*,30, 527-531 (ISBN: 978-0-444-59431-0)
15. Modla G., Lang P.: Removal and recovery of organic solvents from wastewater by distillation, ESCAPE-22. London, 2012.06.17-20. *Computer Aided Chemical Engineering*,30, 637-641

16. L Hegely, V Gerbaud, P Lang, Heterogeneous batch distillation with variable decanter hold-up, PSE'11, Singapor, 2012 júl. 15-19, *Computer-Aided Chemical Engineering*, 31, 1607-11 (ISSN: 1570-7946)
17. L Hegely, P Lang: Off-cut recycle in the batch distillation recovery of a pharmaceutical waste solvent mixture, CIIQBA2012, Havanna, 2012 nov. 25-29, pp. 1-9
18. Lang P, L Hegely, Gy Kovacs, The Influence of Recycle on The Solvent Recovery with Distillation, *Gépészet 2012: Proceedings of the eighth international conference on mechanical engineering*. Budapest, Magyarország, 2012.05.24-2012.05.25.pp. 282-287 (ISBN: 978-963-313-055-1)
19. Denes F., P. Lang, X. Joulia, Nouveaux systèmes de double colonne pour la distillation hétéroazéotropique discontinue, *CIFQ2011, Chicoutimi, 20-22 Juin*, ISBN978-2-9812621-0-3, 40-45, 2011.
20. Lang P., L. Hegely, V. Gerbaud, Récupération de solvant d'un mélange à multiconstituant par distillation extractive discontinue et procédé hybride, *CIFQ2011*, 46-51, 2011.
21. Hegely L. P. Lang, New algorithm for the determination of product sequences in azeotropic batch distillation, *ESCAPE-21, Chalkidiki, Greece, 28.05-01.06*, *Computer Aided Chemical Engineering*, 29, ISBN:978-0-444-53711-9, 281-285, 2011.
22. Denes F., P. Lang, X. Joulia, New generalised double-column system for batch heteroazeotropic distillation, *Computer Aided Chemical Engineering*, 29, 366-370, 2011
23. Modla G., P. Lang, Comparison of Extractive and Pressure-Swing Batch Distillation for Acetone-Methanol Separation, *Computer Aided Chemical Engineering*, 29, 382-386, 2011.
24. Hegely L. P. Lang, Investigation of Non-conventional Closed Batch Distillation Column Operation Modes, *Computer Aided Chemical Engineering*, 29, 1050-1054, 2011.
25. Lang P., L. Hegely, Gy. Kovacs, J. Gaal-Szilagyi and B. Kotai, Solvent Recovery From A Multicomponent Mixture By Batch Extractive Distillation And Hybrid Process, *Distillation&Absorption2010*, Eindhoven, 11 -15 Sept., ISBN 978-90-386-2215-6, 295-300.
26. Kopasz A., G. Modla, P. Lang Product Composition Control of a Pressure Swing Double Column Batch Rectifier, *Distillation&Absorption2010*, 557-562.
27. Denes F., P. Lang X. Joulia, Experimental validation of a new double-column system for heteroazeotropic batch distillation, *Distillation&Absorption2010*, 289-294.
28. Denes, F., Lang, P., Joulia, X.: „Validation of a new double-column system for heteroazeotropic batch distillation”, *7th International Conference on Mechanical Engineering 2010 (Gépészet 2010)* Budapest, 25-26 May, ISBN 978-963-313-007-0, 559-564.
29. Hegely L., P. Lang, M. Lang Lazi: Investigation of Non-conventional Closed Batch Distillation Column Operation Modes, *Gépészet 2010*, 565-570,
30. Hegely L., P. Lang: Simulation of Batch Extractive Distillation Laboratory Experiments, *Gépészet 2010*, p. 484-489.
31. Modla G., Lang P., Separation of acetone-methanol mixture by pressure swing batch distillation in a double column system with thermal integration. *Gépészet 2010*, 571-576.
32. Kopasz A., G. Modla, P. Lang, Operation and Control of the Double Column Batch Rectifier System, *Gépészet 2010*, 460 -465.
33. Modla G, Láng P., Aceton-metanol elegy elválasztása nyomásváltó szakaszos desztillációval termikusan csatolt két oszlopos rendszerben. *Műszaki Kémiai Napok 2010*, Veszprém, 27-29 April, ISBN:978-963-9696-93-8, 119-125.
34. Hégyely L., Láng P.: Szakaszos rektifikálás nem-hagyományos, zárt üzemeltetési módjainak vizsgálata., *Műszaki Kémiai Napok 2010*, 113-118.

d. Előadások külföldi konferencián:

35. G. Modla, P Lang: Off-cut recycle in the batch distillation recovery of a pharmaceutical waste solvent mixture, CIIQBA2012, Havana, 2012 nov. 25-29. (poszter)
36. Denes F., Lang P., Joulia P., Batch Heteroazeotropic Distillation in a New Generalised Double-Column System, *PRES2011, 08-11 May, Florence, Italy* (szóbeli),
37. Hegely L., Lang P., New Algorithm for the Determination of Product Sequences of Batch Azeotropic and Pressure Swing Distillation, *PRES2011, 08-11 May, Florence, Italy* (poszter)
38. Hegely L., Lang P., Comparison of Closed and Open Operation Modes of Batch Distillation, *PRES2011, 08-11 May, Florence, Italy* (szóbeli),
39. Modla, Lang, Comparison of extractive and pressure-swing batch distillation for acetone-methanol separation, *PRES2011, 08-11 May, Florence, Italy* (szóbeli).

e. Szabadalom

40. "Eljárás metanol visszanyerésére többkomponensű oldószerkevegyekből", P 1200245, elfogadott magyar szabadalom. (Feltalálók: Láng Péter (55 %), Hégyel László (15 %), Kovács György (30%)), 2012.