

综述与专论

超重力反应强化技术最新进展

邹海魁, 初广文, 向阳, 罗勇, 孙宝昌, 陈建峰

(北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘要: 由于可数量级强化传质和分子混合过程, 超重力技术成为最受关注的化工过程强化技术之一。综述了北京化工大学教育部超重力工程研究中心近几年在超重力反应器基础研究及超重力反应强化技术在硫化氢脱除、氧化、卤化等方面的研究进展及工业应用情况, 并对超重力反应强化技术的发展趋势进行了展望。

关键词: 超重力反应强化技术; 传质; 混合; 硫化氢; 氧化; 卤化

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20150745

中图分类号: TQ 052

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2015) 08—2805—05

New progress of HIGEE reaction technology

ZOU Haikui, CHU Guangwen, XIANG Yang, LUO Yong, SUN Baochang, CHEN Jianfeng

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: HIGEE technology is one of the novel technologies for process intensification and it is usually carried out in a rotating packed bed reactor, which can tremendously intensify mass transfer and micromixing processes. This paper reviews the state-of-the-art of HIGEE reaction technology in fundamental research and industrial applications developed in our group, such as hydrogen sulfide removal, oxidation reaction, halogenation reaction, etc. The prospect for the future development of HIGEE reaction process intensification are also presented.

Key words: HIGEE reaction technology; mass transfer; mixing; hydrogen sulfide; oxidation; halogenation

引 言

作为最受关注的过程强化技术之一, 超重力技术 (HIGEE, 即 High “g”, 意为 high gravity^[1-2]) 已经成为化学工程学科的前沿和热点方向之一。众多研究和工业应用结果表明, 与传统化工过程技术相比, 超重力技术在产品质量、生产效率和过程能耗等方面显现出了优势。目前, 超重力技术已经广泛应用于化工、材料、环境、能源等诸多领域, 并在高端化学品生产、纳米材料制备、硫酸工业尾气

脱硫、油田注水脱氧等方面实现了工业应用, 体现出广阔的应用前景。

超重力技术的概念和相关开发研究, 被认为始于 20 世纪 70 年代末, 基于宇航实验启发, 英国 ICI 公司 (帝国化学工业公司) 的 Ramshaw 等^[1-2]进行了化工分离单元操作——蒸馏、吸收等过程中微重力场和超重力场影响效应的研究, 发现在超重力环境下气液间传递速率系数得到极大的提高, 而且还使气-液逆流操作的泛点气速提高, 增大了设备处理能力, 并正式提出了 “HIGEE (high gravity)” 的概

2015-05-29 收到初稿, 2015-06-10 收到修改稿。

联系人: 初广文。第一作者: 邹海魁 (1973—), 男, 博士, 副研究员。

基金项目: 自然科学基金项目 (21436001, 21206003, 21176014); 国家科技支撑计划项目 (2014BAE13B01)。

Received date: 2015-05-29.

Corresponding author: Prof. CHU Guangwen, chugw@mail.buct.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (21436001, 21206003, 21176014) and the Key Technologies R&D Program (2014BAE13B01).

念。在地球上实现超重力技术最简便的方法是利用旋转产生的离心加速度环境来模拟超重力环境而得以实现。在超重力环境下, 流体受大大超过地球引力的超重力条件控制, 人们可通过旋转获得持续、稳定和可控制的离心力场来研究超重力科学及开发利用超重力技术^[3-4]。

本中心自 20 世纪 80 年代末开始超重力技术的研究, 至今已有 20 多年历史, 本文将概要综述本中心近几年在超重力反应器的基础研究、超重力反应强化新技术的开发及其在脱硫化氢、氧化、卤化反应等新工艺方面的研究与工业应用方面的进展, 并对其未来的应用及发展方向进行展望。

1 超重力反应器基础研究的最新进展

围绕流体微观流动问题, 杨旷^[5]、孙润林等^[6]采用粒子图像测速技术(PIV), 对从填料甩出的液体的尺寸和速度进行测量, 从而对空腔区的液滴速度场和大小进行了测量, 并采用软件 Insight 3G 对液滴进行测量, 获得了液滴大小和飞行速度随径向位置的变化规律, 并对传质端效应和混合端效应区的存在进行了科学合理阐述。

围绕减少流体流动的能耗问题, 赵志强等^[7]将规整填料应用于超重力反应器中, 实验研究了装填 4 种不同规格规整填料的超重力反应器的压降情况。研究表明, 与常规填料比, 规整填料的压降下降约 50%, 节能效果显著。

围绕填料结构及其表面特性与强化微观混合关系问题, 张文洁等^[8-9]采用碘化物-碘酸盐平行竞争反应体系, 研究了 0.83 和 0.25 mm 两种泡沫陶瓷填料以及 5.08 和 0.51 mm 两种泡沫镍填料旋转填充床的微观混合性能, 并与普通丝网填料旋转填充床的微观混合性能进行了对比。分别采用化学腐蚀方法和磷酸乙醇溶液一步浸泡法对 0.83 mm 泡沫陶瓷填料和 0.51 mm 泡沫镍填料进行了表面处理, 探讨了填料表面微纳结构和疏水性等特性对旋转填充床内微观混合性能的影响规律。研究表明: 与常规不锈钢丝网填料相比, 泡沫陶瓷填料旋转填充床的微观混合性能明显增强, 孔径较小的泡沫陶瓷填料微观混合性能更优; 经化学腐蚀法在泡沫陶瓷填料表面形成的微结构(孔径<500 nm)可明显增强微观混合性能; 表面疏水处理后的泡沫镍填料的接触角增加了 30°, 其微观混合效果有明显增强, 表明在填料表面新构筑的疏水结构对微观混合性能提高有很大促进作用。该研究结果为优化填料

表面微纳结构从而强化分子混合和传质提供了新的途径。

围绕强化传质问题, 为定量揭示旋转填充床内沿程液滴尺度变化对传质系数的影响规律, 易飞等^[10-11]提出了一个变液滴直径的传质模型, 模型假设液体在较高的超重力水平下仅以球形液滴的形式存在, 且液滴尺寸呈现规律性变化, 并以苯菲尔溶液吸收二氧化碳传质过程为实验工作体系, 对超重力旋转床传质过程进行了模拟研究。通过模型计算得到了不同液体流量和不同气体流量下的总传质系数($K_G a$)沿填料径向的变化情况, 从理论上解释了旋转床内端效应区强化传质的实验现象, 为旋转填充床的内部结构优化设计提供了理论基础。另外, 根据不同黏度体系中液体微元存在方式的不同, 分别建立了适用于中等黏度体系(0.1~1 Pa·s)的表面更新传质模型^[12]、适用于高黏度体系(> 1 Pa·s)的液膜传质模型^[13], 模拟揭示了超重力旋转填充床内的不均匀传质规律, 为超重力反应器在不同领域的应用提供了科学基础。

孙润林^[14]通过对填料进行合理简化, 建立了超重力旋转填充床二维计算流体力学模型, 并采用 Fluent 软件模拟了旋转填充床内的气相流场。结果表明: 采用标准 $k-\varepsilon$ 和 RNG $k-\varepsilon$ 湍流模型得到的旋转填充床压降随填料径向厚度、旋转填充床转速、气体流量的变化规律均与实验所得规律一致, 标准 $k-\varepsilon$ 模型能够更好地模拟旋转填充床内的气相分布。另外, 还采用标准 $k-\varepsilon$ 模型模拟了气体不同入口结构的压降情况和气体分布情况, 为不同工艺条件下气体入口方式的选择提供了参考。

上述基础研究工作为超重力反应器的工业放大和工业应用提供了理论和实验基础。

2 超重力反应强化新技术及工业应用的最新进展

2.1 超重力脱硫化氢技术

硫化氢是油田伴生气、焦炉煤气及原油炼制过程中最主要的酸性气体杂质。油田伴生气中的 H_2S 会严重腐蚀管路和设备, 易造成天然气泄漏或溢油事件等, 严重危害环境。焦炉煤气中的硫化氢一方面会腐蚀输送管道, 另一方面, 在后续作为原料使用时会造成催化剂中毒, 作为燃料燃烧则会生成 SO_2 , 造成环境污染。因此, 脱除气体中的 H_2S 已经成为气体净化领域的研究热点之一。本中心研究了不同脱硫介质的超重力脱硫工艺。

丁子豪^[15]以空气和硫化氢混合气模拟含 H_2S 焦炉煤气,采用旋转填充床为吸收设备,以碳酸钠溶液为吸收液,以“888”为催化剂,进行了脱 H_2S 的实验研究,考察了碳酸钠浓度、液气比、进口气体 H_2S 浓度、转子转速、温度等工艺参数对脱硫率和体积传质系数的影响。研究表明,旋转填充床中脱硫率和气相体积传质系数 K_{Ga} 随碳酸钠浓度、液气比和转子转速的增大先增大而后趋于稳定,随进口硫化氢浓度的增大而降低,而反应温度的影响则较小。在较佳的工艺条件下, H_2S 脱除率可达 98% 以上。

李华等^[16-17]以氮气和硫化氢的混合气来模拟含硫天然气,采用超重力反应器为吸收设备,以二乙醇胺(DEA)和 *N*-甲基二乙醇胺(MDEA)为吸收剂,考察了液体流量、气体流量、进口气体中 H_2S 含量、反应温度、超重力反应器转子转速等工艺参数对 H_2S 脱除率的影响。结果表明,在工艺条件相当的情况下,DEA 的脱硫效果略优于 MDEA,在较佳工艺条件下,DEA 的脱硫率可以达到 99.9% 以上。但是,当处理的气体中含有 CO_2 时,DEA 几乎没有选择性,而以 MDEA 为吸收剂时采用超重力反应器则展现出良好的脱硫选择性,展现了超重力反应器在选择性脱除硫化氢方面的显著优势。

曹会博等^[18]以络合铁为脱硫剂,在旋转填充床中进行了石油伴生气脱 H_2S 的中试实验研究,考察了气体流量、原料气中 H_2S 浓度、脱硫液流量、转子转速等工艺参数对 H_2S 脱除率和气相传质系数的影响。实验结果表明, H_2S 脱除率和气相传质系数均随脱硫液流量的增大而增加,随旋转填充床转速的增大先增加后降低,随原料气中 H_2S 浓度的增大而降低。在很宽的实验范围内,硫化氢的脱除率均可稳定在 99.8% 以上。

钱智等应用反应-扩散模型对超重力环境下 MDEA 溶液从 CO_2 和 H_2S 混合气中选择性脱除 H_2S 过程进行了定量描述,并在旋转填充床中于不同的温度下进行了 MDEA 选择性脱除 H_2S 的实验。研究表明,旋转填充床可以获得较高的 H_2S 脱除率,反应-扩散模型的模拟结果和实验结果吻合较好。在此基础上,以 MDEA 为吸收剂,进行了选择性脱除 H_2S 和 CO_2 的工业应用。运行结果表明,旋转填充床在选择性脱除方面展现出明显优势,在硫化氢脱除率相当的情况下, CO_2 的脱除率仅有常规塔式设备的 10% 左右^[19-20]。

在实验研究基础上,本中心与中国海洋石油总

公司等合作,成功将超重力脱硫技术应用于海洋平台天然气脱硫化氢工业过程,实现了油田天然气中 H_2S 的深度脱除,效果显著。超重力脱硫反应器设备体积仅约为传统塔相比的 1/10,因此在海洋工程中具有明显的竞争优势^[21]。

2.2 超重力氧化技术开发及工业应用

以环己烷氧化制备环己酮(以环己烷为原料、空气为氧源)为工作体系,研究了超重力氧化反应新工艺,包括无催化氧化、钴盐催化氧化和仿生催化氧化工艺。探讨了气液比、超重力反应器转子转速等工艺参数对氧化反应过程的影响。结果表明,在较佳的工艺条件下,无催化氧化的环己烷转化率达到 3.8%,醇酮的选择性达到 86%,副产物环己基过氧化氢(CHHP)的选择性为 0.4%;钴盐催化氧化的环己烷转化率达到 4.3%,醇酮的选择性达到 87%,CHHP 的选择性为 1%;金属卟啉仿生催化氧化的环己烷转化率达到 4.1%,醇酮的选择性达到 87%,CHHP 的选择性为 2.5%。从实验结果来看,与常规串联釜式反应工艺相比,采用超重力氧化反应工艺,产品中副产物 CHHP 的选择性显著下降,可以大幅度降低过氧化物在催化剂存在下的碱分解反应产生的大量废碱液的排放,在降低生产成本的同时具有良好的环境效益,是一种绿色环保新工艺^[22-23]。该研究为超重力氧化反应工艺的开发及应用奠定了基础。

液化气是生产甲基叔丁基醚(MTBE)、聚丙烯和烷基化油等产品的重要原料,但往往需要脱硫处理。传统脱硫技术采用“胺法”脱硫化氢和“碱法”脱硫醇,其中“碱法”脱硫醇技术占大多数(约占液化气脱硫醇装置的 90%)。然而,“碱法”应用存在以下难题:一方面,现有生产工艺中废碱液氧化生成的二硫化物无法高效从碱液中分离,造成被液化气反携带;另一方面,由于碱液再生不完全,需要频繁更换新碱,产生大量废碱渣,企业运行成本高和环保压力大,成为“碱法”脱硫醇的技术瓶颈。为此,中国石油石油化工研究院与本中心合作,以超重力机为氧化再生反应器,进行了脱硫醇废碱液深度氧化反应与分离耦合的新工艺技术开发。小试和中试的研究结果表明,采用超重力技术,废碱液中硫醇钠氧化转化率高于 95%,再生后碱液中二硫化物含量低于 $20 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在此基础上,2014 年,本中心与中国石油(石油化工研究院、庆阳石化、东北炼化工程公司葫芦岛设计院)合作,在庆阳石化公司开发建成了 30 万吨/年液化气深度脱硫醇-超

重力法碱液循环再生工业装置, 数月的连续工业运行结果表明: 新技术既能满足油品升级对高品质 MTBE 的生产需求, 又实现了碱渣近零排放, 为液化气深加工产业减轻环保压力^[24]。以庆阳石化为例, 新技术每年可为企业创效 1000 余万元, 具有广阔的市场应用前景。

2.3 超重力卤化技术

溴化丁基橡胶 (BIIR) 不仅具备丁基橡胶 (IIR) 在气密性、耐热耐腐蚀性等诸多方面的优点, 还克服了 IIR 在硫化、共混等方面的缺点, 因而广泛应用于轮胎、医用胶塞、防腐防化等领域, 市场需求量日益增加。但是, BIIR 制备技术主要被几个国外公司垄断, 中国市场自给能力严重不足, 研究开发拥有自主知识产权的 BIIR 制备新技术具有显著意义。

王伟等^[25-28]首先以搅拌釜为反应器, 系统研究了辅助溶剂用量与极性、Br₂ 与丁基橡胶摩尔比、氧化剂 NaClO 用量等对溴化丁基橡胶产品中溴含量及不饱和度的影响规律, 并考察了搅拌速率对溴化反应过程的影响。在较优工艺条件下制得了溴含量大于 1.85% (质量分数)、不饱和度为 1.54% (摩尔分数) 的 BIIR 产品。另外, 在产品溴含量相当的情况下, 溴化反应时间随着搅拌速率的提高而缩短, 表明混合强度对溴化反应过程有较大影响。在此基础上, 将超重力反应器用于强化丁基橡胶溴化反应过程, 系统考察了溶剂用量、反应时间、氧化剂用量、溴与丁基橡胶摩尔比、转子转速等工艺参数对产品溴含量及不饱和度的影响。研究结果表明, 在实现目标产物收率和选择性分别达到 82.6% 和 91.4% 的同时, 可将反应所需时间缩短到 2 min (传统工艺反应所需时间在小时量级), 单位时间内的生产效率数量级提高, 制得溴含量大于等于 1.84% (质量分数) 的 BIIR 产品, 且通过对工艺参数的改变可实现对产品质量的有效调控。采用超重力技术制备的 BIIR 产品结构、性能指标均与市售的国际公司的 BIIR 产品指标相当, 展现出良好的工业应用前景。

3 超重力反应强化技术发展展望

超重力技术是最早实现工业应用的过程强化技术之一, 已经广泛应用于高端化学品生产、纳米材料制备等快速反应过程和聚合物脱挥、酸性气体分离、水处理、精馏等工业过程, 展现出显著的过程强化效果。与常规的釜式、塔式反应器相比, 由于超重力技术具有显著强化传质和分子混合的优

势, 因此超重力反应强化技术有望在“受传质和分子混合限制”的反应过程中得到广泛应用, 如缩合、磺化、卤化、氧化、聚合、烷基化等产品生产过程, 以及通过反应吸收来脱除废气和过程气中的 H₂S、SO₂、CO₂ 等酸性气体杂质的分离过程。另外, 在反应/分离耦合技术方面, 超重力技术也有望获得广泛应用, 如脱硫醇废碱液超重力深度氧化反应与分离耦合技术等。同时, 在处理量相当的情况下, 由于超重力设备具有传质效率高、设备体积小等优势, 在海洋平台油田伴生气脱硫化氢、脱二氧化碳、现有工厂升级改造等设备空间受限的工业领域中具有明显的优势。可见, 超重力反应强化技术有望发展成为化工生产过程的关键平台技术之一。

References

- [1] Ramshaw C, Mallinson R H. Mass transfer process[P]: US, 05/963886.1981-08-11.
- [2] Ramshaw C. “HiGee” distillation — an example of process intensification [J]. *Chem. Eng.*, 1983, **389**: 13-14.
- [3] Chen Jianfeng(陈建峰). High Gravity Technology and Application — A New Generation of Reaction and Separation Technology(超重力技术及应用——新一代反应与分离技术)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003:1-11.
- [4] Zou Haikui(邹海魁), Shao Lei(邵磊), Chen Jianfeng(陈建峰). Progress of higee technology—from laboratory to commercialization [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*(化工学报), 2006, **57**(8): 1810-1816.
- [5] Yang Kuang(杨旷). Study on micromixing and gas-liquid mass transfer characteristic in rotating packed bed [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.
- [6] Sun Runlin(孙润林), Xiang Yang(向阳), Yang Yucheng(杨宇成), Zou Haikui(邹海魁), Chu Guangwen(初广文), Chen Jianfeng(陈建峰). A visual study of liquid flow in a rotating packing bed with super gravity [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*(高校化学工程学报), 2013, **27**(3): 411-416.
- [7] Zhao Zhiqiang(赵志强), Chu Guangwen(初广文), Luo Yong(罗勇), Zou Haikui(邹海魁), Xiang Yang(向阳), Chen Jianfeng(陈建峰). Gas pressure drop and desulfurization performance of a rotating packed bed with structured wire mesh packing [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*(过程工程学报), 2014, **14**(5): 770-775.
- [8] Zhang Wenjie(张文洁). Micromixing efficiency of a rotating packed bed with foam packings [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [9] Zhang Wenjie(张文洁), Chu Guangwen(初广文), Luo Yong(罗勇), Xiang Yang(向阳), Zou Haikui(邹海魁), Chen Jianfeng(陈建峰). Micromixing in rotating packed bed with ceramic foam packing [J]. *CIESC Journal*(化工学报), 2014, **65**(8): 2976-2980.
- [10] Yi Fei(易飞). Modeling and experimental studies on absorption of carbon dioxide by higee technology [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2008.
- [11] Yi Fei, Zou HaiKui, Chu Guangwen, Shao Lei, Chen Jianfeng.

- Modeling and experimental studies on absorption of CO₂ by benfield solution in rotating packed bed [J]. *Chem. Eng. J.*, 2009, **45**: 377-384.
- [12] Zhang L L, Wang J X, Xiang Y, Zeng X F, Chen J F. Absorption of carbon dioxide with ionic liquid in novel rotating packed bed contactor: mass transfer study [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **11**: 6957-6964.
- [13] Li W Y, Wu W, Zou H K, Chu G W, Shao L, Chen J F. A mass transfer model for devolatilization of highly viscous media in rotating packed bed [J]. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2010, **18**(2): 194-201.
- [14] Sun Runlin(孙润林). A visual study of liquid flow and CFD simulation in a rotating packed bed [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [15] Ding Zihao(丁子豪). Study on desulfurization of coke oven gas by high gravity method [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014.
- [16] Li Hua(李华). Experiment study of Higee-absorption of H₂S from gas mixtures [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.
- [17] Li Hua(李华), Qian Zhi(钱智), Yao Yuan(姚远), Guo Kai(郭锴). Removal of H₂S by *N*-methyldiethanolamine and diethanolamine in a rotating packed bed [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*(北京化工大学学报: 自然科学版), 2010, **37**(5): 21-24.
- [18] Cao Huibo(曹会博), Li Zhenhu(李振虎), Hao Guojun(郝国均), Qian Zhi(钱智), Wang Wenbin(王文宾), Guo Kai(郭锴). Pilot plant experiment for removal of hydrogen sulfide from oil-associated gas by high gravity complex iron method [J]. *Petrochemical Technology*(石油化工), 2009, **38**(9): 971-975.
- [19] Qian Zhi, Li Zhenhu, Guo Kai. Industrial applied and modeling research on selective H₂S removal using a rotating packed bed [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**(23): 8108-8116.
- [20] Qian Zhi(钱智), Xu Lianbin(徐联宾), Li Zhenhu(李振虎), Hao Guojun(郝国均), Guo Kai(郭锴). Simulation of selective absorption of H₂S with aqueous *N*-methyldiethanolamine under high gravity field [J]. *Petrochemical Technology*(石油化工), 2010, **39**(9): 1016-1022.
- [21] Zou Haikui(邹海魁), Chu Guangwen(初广文), Zhao Hong(赵宏), Xiang Yang(向阳), Chen Jianfeng(陈建峰). Process intensification of high-gravity reactor for environmental engineering: from fundamental to industrialization [J]. *Scientia Sinica Chimica*(中国科学: 化学), 2014, **44**(9): 1413-1422.
- [22] Xin Hu(辛虎). Cyclohexane oxidation to produce cyclohexanone high-gravity reactive process [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2006.
- [23] Chen Jianfeng(陈建峰), Xin Hu(辛虎), Zou Haikui(邹海魁), Chu Guangwen(初广文). The preparation method of cyclohexanone from cyclohexane by liquid phase oxidation process [P]. ZL, 200510130561.4. 2009-06-24.
- [24] Wang Qiaoran(王巧然). A marathon tough fighting — a survey of LPG sweetening technology self-developed by PetroChina with no spent caustic discharged [N/OL]. *China Petroleum Daily*(中国石油报), [2015-04-21]. <http://news.cnpc.com.cn/system/2015/04/21/001538135.shtml>.
- [25] Wang Wei, Zou Haikui, Chu Guangwen, Weng Zhan, Chen Jianfeng. Bromination of butyl rubber in rotating packed bed reactor [J]. *Chem. Eng. J.*, 2014, **240**: 503-508.
- [26] Wang Wei, Zou Haikui, Chu Guangwen, Xiang Yang, Peng Han, Chen Jianfeng. Effects of assistant solvents and mixing intensity on the bromination process of butyl rubber [J]. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2014, **22**(4): 398-404.
- [27] Wang Wei, Zou Haikui, Shao Lei, Chu Guangwen, Xiang Yang, Weng Zhan, Chen Jianfeng. Development of a new preparation technique of bromobutyl rubber: bromination conditions of butyl rubber in the presence of NaClO and CH₂Cl₂ [J]. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 2014, **47**(8): 698-703.
- [28] Wang Wei(王伟). Studies on intensification and mechanism of the preparation process of bromobutyl rubber with a rotating packed bed reactor [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2014.