

내부순환유동층 반응기에서의 페타이어 가스화 특성

이승엽 · 김용전 · 김상돈[†]

한국과학기술원 화학공학과 및 에너지 환경 연구 센터
(2000년 3월 22일 접수, 2000년 12월 5일 채택)

Gasification Characteristics of Waste Tire in an Internally Circulating Fluidized Bed

Seung Yup Lee, Yong Jeon Kim and Sang Done Kim[†]

Dept of Chem. Eng. & Energy Research Center, KAIST, Taejeon, Korea
(Received 22 March 2000; accepted 5 December 2000)

요 약

오리피스 형태의 드래프트 관을 갖는 내부순환유동층 반응기에서 페타이어의 가스화 반응을 수행하였다. 대기압하에서 반응 온도(750-900 °C), 수증기/탄소 비(0.94-1.67), 산소/탄소 비(0.23-0.47)의 변화에 따른 생성가스의 조성, 수율, 발열량, 탄소 전환율, cold gas efficiency 등을 측정하였다. 애놀러스 영역의 생성 가스는 21.5-39.2% H₂, 3.8-12.2% CO, 34.8-19.6% CO₂, 12.5-15.3% CH₄, 25.0-15.0% C₂H₄, 0.4-0.2% C₂H₆, 1.7-0.1% C₃H₆의 조성(vol%, N₂ free)을 가진다. 애놀러스 영역의 생성 가스 수율은 0.389-0.490 m³/kg tire, 발열량은 24.5-21.7 MJ/m³, 탄소 전환율은 27.2-34.4%, cold gas efficiency는 46.9-51.6%의 값을 나타내었다.

Abstract – Waste tire was gasified in an Internally Circulating Fluidized Bed(ICFB) with draft tube(orifice type). The effects of reaction temperature(750-900 °C), steam/carbon ratio(0.94-1.67) and oxygen/carbon ratio(0.23-0.47) on composition, gas yield, calorific value, carbon conversion and cold gas efficiency of the product gas have been determined. The product gas in the annulus region contains 21.5-39.2% H₂, 3.8-12.2% CO, 34.8-19.6% CO₂, 12.5-15.3% CH₄, 25.0-15.0% C₂H₄, 0.4-0.2% C₂H₆, 1.7-0.1% C₃H₆(vol%, N₂ free basis) with a gas yield of 0.389-0.490 m³/kg-tire, calorific value of 24.5-21.7 MJ/m³, carbon conversion of 27.2-34.4% and the cold gas efficiency of 46.9-51.6%.

Key words: Internally Circulating Fluidized Bed(ICFB), Waste Tire, Gasification

1. 서 론

현재 우리 나라의 자동차 보유대수는 기하급수적으로 증가하고 있고 그와 더불어 자동차에 사용된 페타이어의 발생량도 급격히 증가하고 있다. 국내의 페타이어 발생량은 1996년에는 1,854 만개로 교통개발 연구원의 조사에 의하면 2001년에는 페타이어 발생량은 약 3,000 만개에 이를 것으로 예측하고 있다. 발생된 페타이어의 대부분은 합법적인 수거업자를 통해 처리가 되지 못하고 야적, 방치, 불법 매립 및 소각 등의 방법으로 처리됨으로써 환경오염과 시각적 공해 등의 문제를 심각하게 야기시키고 있다. 페타이어는 발열량만 비교해 보아도 석탄의 경우(약 6,500 cal/g)보다 큰 값(8,500 cal/g)을 가지므로, 열 이용 방법이나 기타 방법들을 이용해서 회수할 수 있는 energy potential이 큰 물질로 대부분의 에너지를 수입에 의존하고 있는 우리 나라의 현실에 비추어 볼 때 페타이어를 재활용하지 않고 매립, 방치 등의 방법으로 처리하는 것은 큰 손실이다.

페타이어를 처리하는 방법은 원형이용이나 열분해, 가스화, 연소 등과 같은 여러 가지 방법이 있지만[1-9], 본 연구에서는 대량 처리가 가

능하고 생성물이 가스이므로 저장과 수송 등이 용이한 가스화 공정을 채택하였다. 가스화는 페타이어를 산소, 이산화탄소, 수증기와 같은 기체와 반응시켜 생성된 CO, H₂, CH₄ 등의 기체를 발전 동력을 얻기 위한 열량가스로 직접 연소시켜 사용하거나, 분리 및 정제를 통해 기체연료 및 화학물질 합성을 위한 기초원료로 사용하는 방법이다. 가스화 반응기로는 유동층 반응기가 많이 사용되어져 왔으나[10-15], 반응기내의 미세 입자의 비산 유출, 연소 생성가스와 가스화 생성가스 간의 혼합으로 인한 생성가스의 질 저하, 기포에 의한 반응 가스의 손실 등의 문제점으로 인하여 유동층 반응기 내에 드래프트 관을 삽입하여 고체 입자를 순환시키는 내부순환유동층 반응기가 고안되었다[16-22]. 내부순환 유동층 반응기는 드래프트 관으로는 비교적 높은 유속의 공기를 주입하여 투입된 페타이어를 연소시키는 동시에 애놀러스 구역으로는 최소 유동화 속도의 수증기를 주입해 가스화 반응을 수행한다. 이때 가스화 반응에 필요한 반응열은 드래프트 관(연소구역)으로부터 순환되는 고체 입자와 드래프트 관 벽면으로부터의 열 전달로부터 얻는다. 이러한 내부순환유동층 반응기는 입자 순환 특성으로 인해 반응기로부터 비산 유출되는 미세 입자의 양을 크게 줄일 수 있을 뿐만 아니라 고체 입자의 반응기내 체류시간이 훨씬 길어지기 때문에 전형적인 유동층 반응기에 비해서 가스화 반응에 유리하다. 또한 가스화 반응에 필요한 반응열을

[†]E-mail: kimsd@cais.kaist.ac.kr

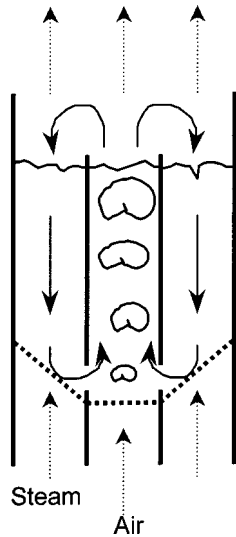


Fig. 1. Solid circulation in the internally circulating fluidized bed.

반응기 내부의 연소 구역에서 직접 회수할 수 있으므로 높은 열효율을 나타낸다. 내부순환유동층 반응기 내부의 고체 흐름을 Fig. 1에 나타내었다.

본 연구에서는 오리피스 형태의 드래프트 관(0.1 m i.d.×0.9 m high)을 갖는 내부순환유동층 반응기(0.3 m i.d.×2.7 m high)에 생성가스 분리대를 설치하여 반응온도(750-900 °C), 산소/석탄 비(0.23-0.47), 수증기/탄소 비(0.94-1.67)의 변화가 생성가스의 조성, 생성가스 수율, 생성가스 발열량, 탄소 전환율 등에 미치는 영향을 규명하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

본 실험에서 사용한 드래프트 관을 갖는 내부순환유동층 반응기의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 내부순환유동층 반응기는 가스화 반응기를 중심으로 페타이어 주입부, 반응기체 주입부, 비산입자 포집부, 생성가스 정제부로 구성되어 있다.

가스화 반응기 주탑(0.3 m i.d.×2.0 m high)안에는 상온실험을 통하여 [12] 입자순환 속도가 가장 좋은 4개의 orifice(0.03 m i.d.)를 갖는 드래프트 관(0.1 m i.d.×0.9 m high)을 설치하였고, 드래프트 관 위에는 깔때기 모양의 생성가스 분리대를 설치하여 연소가스와 가스화 생성가스를 분리하였다. 산소/탄소 비를 조절하기 위해서 유량계를 통해 공기와 산소가 분산관(7개의 기포캡, 4 hole×2.5 mm i.d.)을 통해 드래프트 관으로 주입되었고, 수증기 발생기(최대용량 17 kg/h)에서 만들어진 수증기는 conical 형태의 분산관(18개 기포캡)을 통해서 애플러스 구역으로 주입되었다. 층 내에 물질이 쌓이는 것을 막기 위해 하단부에 회분 배출구를 설치하였다.

페타이어 주입부는 프리보드 상부에 설치하였으며, 페타이어 호퍼와 가변속 screw feeder로 구성된다. 반응기로부터 비산된 입자를 포집하기 위해 드래프트 관과 애플러스 구역에 각각 cyclone을 설치하였고, cyclone을 통과한 생성가스는 냉각기와 collector를 지나 생성가스의 배출을 원활하게 하기 위해서 설치한 I.D. fan을 통해 밖으로 배출된다. 생성가스 채취를 위한 sampling port는 냉각기 이후에 설치하였다.

본 실험에서는 shredder에서 분쇄되어 철심이 제거된 페타이어를 사용하였으며, 페타이어 시료의 공업 분석치 및 원소 분석치를 Table 1에 나타내었다. 가스화 반응기에서는 상온 실험[23]에서 얻어진 입자 순환 속도와 gas-bypassing 특성이 가장 좋은 390 μm의 모래를 층 물질로 사용해 0.8 m 높이로 채웠다. 드래프트 관과 애플러스 구역 쪽으로 공기

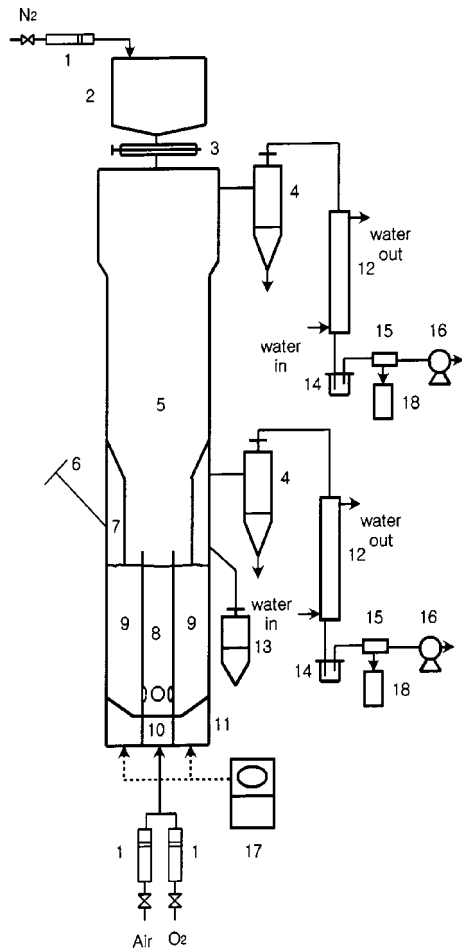


Fig. 2. Schematic diagram of the internally circulating fluidized bed gasifier.

- | | | |
|-----------------|-----------------|---------------------|
| 1. Flowmeter | 7. Separator | 13. Overflow |
| 2. Hopper | 8. Draft tube | 14. Collector |
| 3. Screw feeder | 9. Annulus | 15. Dust filter |
| 4. Cyclone | 10. Distributor | 16. I. D. fan |
| 5. Main bed | 11. Air plenum | 17. Steam generator |
| 6. Sight glass | 12. Condenser | 18. Sampling port |

Table 1. Proximate and ultimate analysis of waste tire

Proximate analysis	wt%, db	Ultimate analysis	wt%, daf
Volatile matter	70.13	C	88.6
Fixed carbon	26.86	H	8.26
Ash	3.01	O	1.08
Heating value(cal/g)	8720	N	0.75
		S	1.31

Ash SiO₂: 21.64%, Al₂O₃: 6.55%, Fe₂O₃: 5.35%, CaO: 14.00%, MgO: 2.38%, SO₃: 30.00%, ZnO: 9.96%, K₂O: 1.55%, Na₂O: 1.65%

를 공급하여 고체입자를 순환시키면서 반응기 외부에 설치한 전열기를 사용하여 페타이어의 착화온도까지 가열하였다. 층 내의 온도가 페타이어의 착화온도에 도달하면 페타이어를 층 내로 공급하였고, 페타이어의 연소가 시작되면 반응기 온도는 급격히 상승하게 된다. 반응기의 온도가 원하는 온도에 이르면, 애플러스 구역 쪽으로 공급되는 공기를 수증기로 대체시켜 드래프트 관에는 연소반응이, 애플러스 구역에서는 가스화 반응이 일어나게 하였다. 또한 페타이어가 프리보드 상부에서 층 내로 공급되므로 페타이어가 공급되는 관이 수증기의 응축에 의해 막히는 것을 방지하기 위해 페타이어 공급부의 호퍼로 미량의 질소를 흘려

Table 2. Operating variables and experimental ranges

Variables or conditions	Ranges
Tire diameter range(mm)	1.0-2.8
U_{mf} (m/s)	0.08
Bed temperature(°C)	750-900
O_2/C ratio(-)	0.23-0.47
Steam/C ratio(-)	0.94-1.67

주었다. 생성가스는 sampling port를 통해서 채취하였고, 생성가스의 조성은 GC(HP 5890 II)로 분석하였다. 실험변수 및 조업 범위는 Table 2와 같다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 반응온도의 영향

가스화 반응기내에서 페타이어 촉와 수증기와 가스화 반응($C+H_2O \rightarrow CO+H_2$)은 흡열반응이므로 반응온도가 높을수록 가스화 수율은 증가한다. 따라서 반응온도는 높을수록 가스화 반응에 유리하나 고온에서의 가스화 반응은 반응기 재료의 내열화, 회 용융 그리고 thermal NO_x 와 같은 오염 물질의 배출 등의 문제점을 유발할 수 있다[17-18, 21-22]. 본 연구에서는 유동층 조업온도의 한계 및 재질상의 문제점 등을 고려해 반응온도를 최대 900 °C로 제한하였다. 반응기의 온도가 높아질수록 외부로의 열 손실이 증가해 반응온도가 감소하므로 electric heater에 의한 외부가열로 반응기의 온도를 일정하게 유지하였다.

Fig. 3에 수증기/탄소 비=0.94, 산소/탄소 비=0.31일 때 반응온도의 변화에 따른 애널리틱스 영역의 생성가스 조성을 나타내었다. 그림에서 보듯이, 애널리틱스 영역의 생성 가스는 21.5-39.2% H_2 , 3.7-12.2% CO , 34.8-19.6% CO_2 , 12.5-15.3% CH_4 , 25.0-15.0% C_2H_4 , 0.4-0.2% C_2H_6 , 1.7-0.1% C_3H_6 의 조성(vol%, N_2 free basis)을 나타내었다. 반응 온도가 증가함에 따라 생성가스 중에서 H_2 , CO , CH_4 의 조성은 수증기 가스화 반응에서 생성되는 수율의 증가와 오일 및 타르 성분의 분해로 인한 수율의 증가로 증가하나, C_2H_4 를 비롯한 hydrocarbons은 thermal cracking 반응으로 인해 H_2 나 CH_4 로 전환되므로 조성이 감소하였다[3, 11, 17-18, 21-22]. 드래프트 영역의 생성가스 조성도 애널리틱스 구역 생성가스와 같

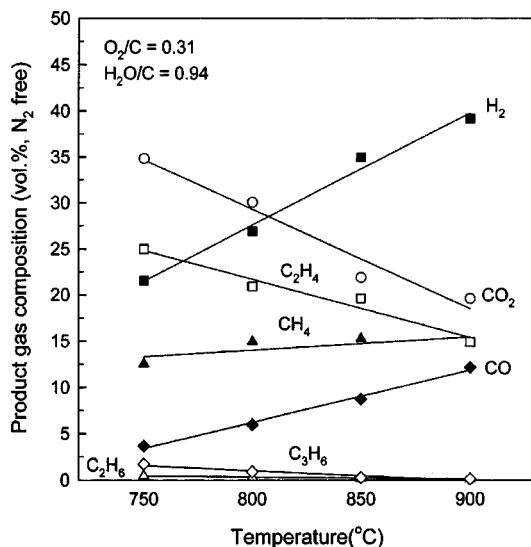


Fig. 3. Effect of reaction temperature on gas compositions of the product gas in the annulus region.

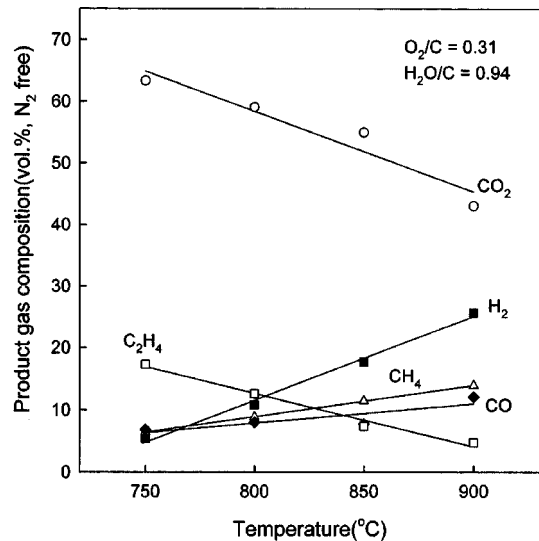


Fig. 4. Effect of reaction temperature on gas compositions of the product gas in the draft tube.

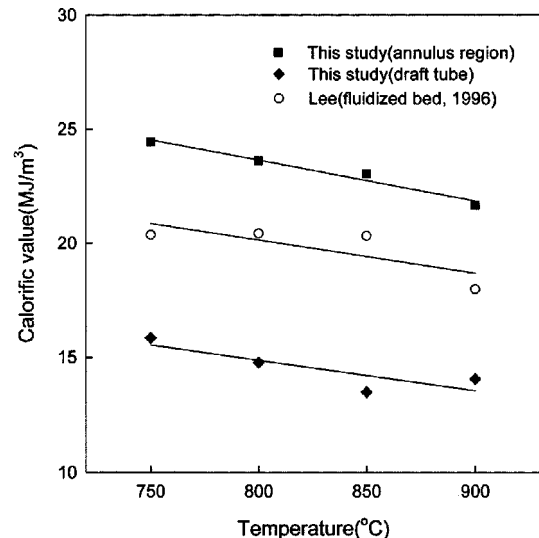


Fig. 5. Effect of reaction temperature on calorific value of the product gas.

은 경향성을 나타내고 있으나, 주입되는 공기에 의한 연소반응으로 CO_2 가 차지하는 비율이 증가하고 열량가스의 함량은 상당히 감소함을 알 수 있다(Fig. 4).

반응온도 변화에 따른 생성가스의 발열량을 유동층 반응기에서 페타이어 가스화 반응을 수행한 이[3]의 결과와 함께 Fig. 5에 나타내었다. 반응온도가 750에서 900 °C로 증가함에 따라 애널리틱스 영역과 드래프트 영역의 생성가스 발열량은 각각 24.5-21.7 MJ/m^3 , 15.8-13.5 MJ/m^3 로 감소하였다. 이는 반응온도가 증가함에 따라 생성 가스 중 열량 가스인 H_2 , CO 와 CH_4 의 조성은 증가하지만 높은 발열량을 지닌 C_2H_4 를 포함한 hydrocarbon의 조성이 감소하기 때문이다[3, 17-18, 21-22]. 애널리틱스 영역의 생성가스 발열량은 유동층 반응기의 경우보다 높은 값을, 드래프트 영역은 낮은 값을 보이고 있는데 이는 내부순환유동층 반응기에서 오리피스를 통해 혼합된 반응가스의 조성비가 유동층 반응기와 서로 차이가 나기 때문이다. 즉, 드래프트 영역에서는 공급되는 공기에 의해 유동층 반응기보다 산소/수증기 비가 커서 가스화반응에 의한 생성가스가 적고 생성된 열량가스의 재 연소 반응이 더 많이 발생하므로

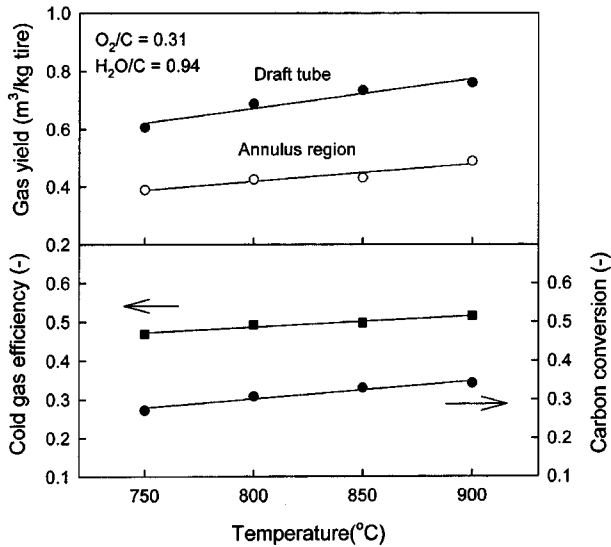


Fig. 6. Effect of reaction temperature on gas yield, carbon conversion and cold gas efficiency of the product gas.

생성가스의 발열량이 낮은 값은 보이며, 가스화 구역에서는 반대의 결과를 보인다.

반응온도 변화에 따른 생성가스의 수율, 탄소 전환율과 cold gas efficiency를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보듯이, 반응온도가 증가함에 따라 드래프트 영역과 애놀러스 영역의 생성가스 수율은 반응온도 증가에 따른 가스화 반응과 열분해 반응의 활성화로 각각 0.67-0.76 m³/kg-tire, 0.39-0.49 m³/kg-tire로 증가하였다. 또한 반응온도가 증가함에 따라 탄소전환율은 27.2에서 34.3%로, cold gas efficiency는 46.9에서 51.6%로 증가하였다.

3.2. 산소/탄소 비의 영향

반응온도 870-900 °C에서, 반응기로 공급되는 수증기와 타이어의 양이 일정(수증기/탄소 비=0.94)할 때, 산소/탄소 비의 증가에 따른 애놀러스 영역의 생성가스 조성을 Fig. 7에 나타내었다. 산소/탄소 비가 감소할수록 드래프트 영역에서의 연소반응이 감소해 반응 온도는 감소하

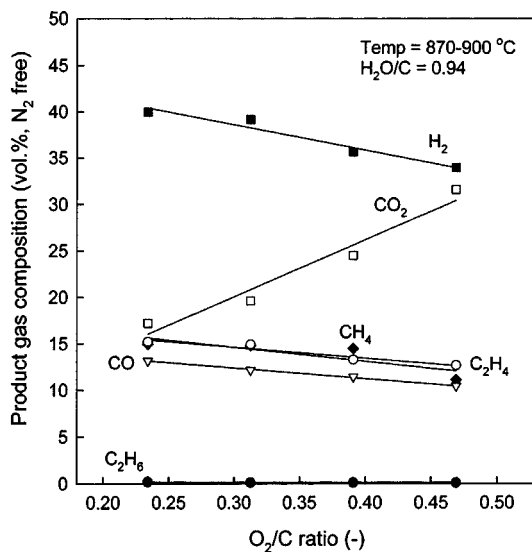


Fig. 7. Effect of O₂/C ratio on gas compositions of the product gas in annulus region.

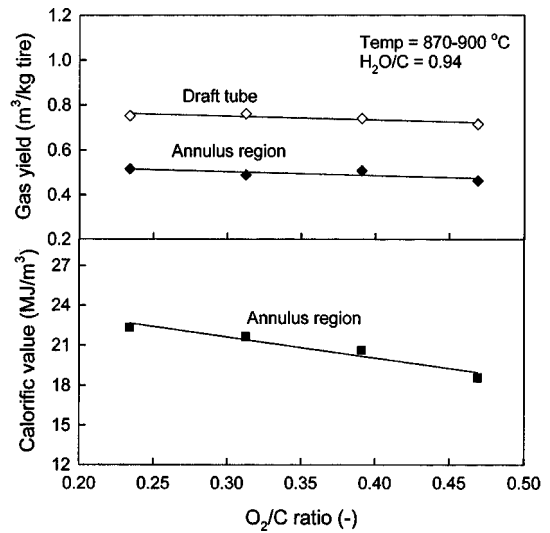


Fig. 8. Effect of O₂/C ratio on gas yield and calorific value of the product gas.

였고, 온도 유지를 위하여 전기 히터로 가열하였다. 그림에서 보듯이, 산소/탄소 비가 증가함에 따라 애놀러스 영역의 생성가스는 40.1-33.9% H₂, 13.6-10.5% CO, 17.2-31.6% CO₂, 15.0-11.1% CH₄, 15.2-12.7% C₂H₄, 0.2-0.1% C₂H₆의 조성(vol%, N₂ free basis)을 나타낸다. 산소/탄소 비가 증가할수록 열량가스의 재 연소 반응의 증가로 생성가스 중 H₂, CO, CH₄, C₂H₄의 조성은 감소하나 CO₂의 조성은 증가하였다[11, 14, 17-18, 21-22]. 드래프트 영역에서의 생성가스의 조성은 애놀러스 영역과 같은 경향을 보이나 산소/탄소 비 증가에 따른 드래프트 영역에서의 산소 분압의 증가로 그 경향성은 더 크게 나타났다.

산소/탄소 비의 변화에 따른 생성가스의 수율과 발열량을 Fig. 8에 나타내었다. 반응기로 공급되는 산소량의 증가로 인한 촉의 연소반응의 증가로 탄소 전환율은 34.1에서 38.2%로 증가하였으나, 생성가스의 수율은 연소반응에 의한 CO₂ 수율의 증가에도 불구하고 생성된 열량가스의 빠른 재 연소 반응으로 드래프트 영역은 0.75에서 0.72 m³/kg-tire로, 애놀러스 영역은 0.52-0.46 m³/kg-tire으로 약간 감소하였다. 산소/탄소

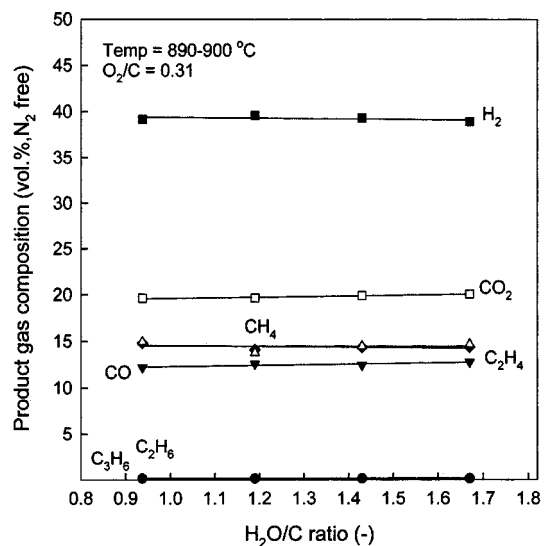


Fig. 9. Effect of H₂O/C ratio on gas compositions of the product gas in annulus region.

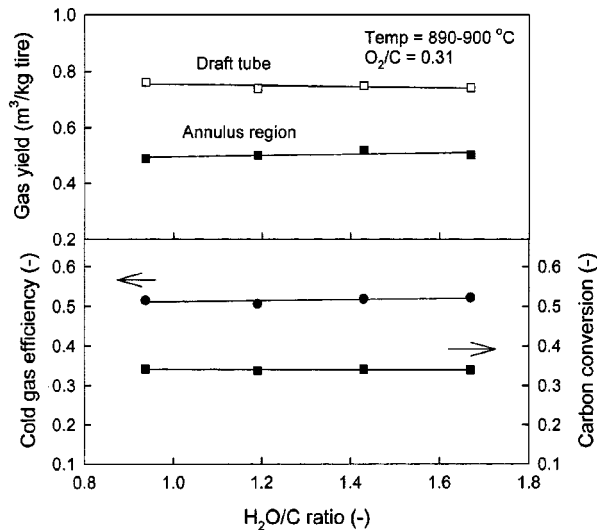


Fig. 10. Effect of H₂O/C ratio on gas yield, carbon conversion and cold gas efficiency of the product gas.

비가 증가함에 따라 생성가스 발열량은 열량가스인 H₂, CO, CH₄ 등의 재연소 반응으로 인한 조성 감소로 21.8에서 18.6 MJ/m³으로 감소하였고, 생성가스의 수율과 발열량의 감소로 cold gas efficiency는 53.3에서 39.7%로 감소하였다.

3-3. 수증기/탄소 비의 영향

반응온도 890-900 °C, 산소/탄소 비=0.31에서 수증기/탄소 비의 변화에 따른 애놀러스 영역 생성가스의 조성을 Fig. 9에 나타내었다. 산소/탄소 비가 낮을수록 가스화반응의 성능을 나타내는 cold gas efficiency는 증가하나 반응온도는 감소해 안정적인 운전이 불가능하므로 정상상태의 유지를 위하여 산소/탄소 비는 0.31로 고정하였다. 그림에서 보듯이 애놀러스 영역 생성가스는 수증기/탄소 비의 변화에도 불구하고 거의 일정한 조성을 보이고 있으며[3, 17, 21-22, 24], 이는 석탄이나 폐타이어의 촉와 수증기의 가스화 반응 속도가 연소반응에 비하여 매우 느리기 때문이다. 특히 폐타이어의 경우는 수증기 가스화 반응이 연소반응에 비해 반응속도가 약 10⁻⁵ 배정도 늦기 때문에[3] 다른 조업변수(반응온도, 산소/탄소 비)에 비해 수증기/탄소 비가 가스화 반응에 미치는 영향은 미미하였다. 생성가스 조성 및 마찬가지로 수증기/탄소 비의 변화에 따라 생성가스의 수율, 탄소 전환율, cold gas efficiency는 거의 일정한 값을 나타내었다(Fig. 10).

4. 결 론

(1) 반응온도가 증가함에 따라 가스화 구역의 생성 가스는 21.5-39.2% H₂, 3.8-12.2% CO, 34.8-19.6% CO₂, 12.5-15.3% CH₄, 25.0-15.0% C₂H₄, 0.4-0.2% C₂H₆, 1.7-0.1% C₃H₆의 조성(vol%, N₂ free basis)을 가지며 반응온도가 증가함에 따라 H₂, CO, CH₄의 조성은 증가하고 CO₂, C₂H₄를 비롯한 hydrocarbons의 조성은 감소하는 경향을 나타내었다. 각각의 영역에서 생성가스의 발열량은 반응온도의 증가에 따라 감소하였고, 애놀러스 영역의 생성가스 발열량은 유동층 반응기의 경우보다 더 높은 값을 나타내었다. 생성가스의 탄소 전환율과 cold gas efficiency는 반응

온도에 따라 각각 증가하였다.

(2) 산소/탄소 비가 증가하면 생성가스 중의 H₂, CO, CH₄ 등의 조성, 생성가스 수율, 발열량은 열량가스의 재 연소 반응으로 인해 감소하였고, CO₂의 조성은 증가하였다.

(3) 수증기/탄소 비의 증가에 따른 생성가스의 조성, 수율, 발열량의 변화는 거의 없었으며 수증기의 영향이 적음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 핵심 연구 과제 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- Araki, T., Niikawa, K., Hosoda, H., Nishizaki, H., Mitsui, S., Endoh, K. and Yosida, K.: *Conser. & Recycling*, **3**, 155(1979).
- Fletcher, R. and Wilson, H. T.: *Resource Rec. & Conser.*, **5**, 333(1981).
- Lee, J. S.: Ph. D. Dissertation, KAIST, Taejon, Korea(1996).
- Raman, K. P., Walawender, W. P. and Fan, L. T.: *Conser. & Recycling*, **4**, 79(1981).
- Schulman, B. L. and White, P. A.: *ACS Symp. Ser.*, **76**, 274(1978).
- Bartok, W., Lyon, R. K., McIntyre, A. D., Ruth, L. A. and Sommerlad, R. E.: *Chem. Engng Prog.*, **84**, 54(1988).
- Kim, J. R., Lee, J. S. and Kim, S. D.: *Energy*, **19**, 845(1994).
- Lee, J. M., Lee, J. S. and Kim, S. D.: *Energy*, **20**, 969(1995).
- Kaminsky, W. and Sinn, H.: *ACS Symp. Ser.*, **130**, 423(1980).
- Zielinski, H., Zbraniborski, O. and Kaczmarzyk, G.: *Del. Tech. Rev.*, **12**, 15(1979).
- Gutierrez, L. A. and Watkinson, A. P.: *Fuel*, **61**, 133(1982).
- Lee, J. M., Kim, Y. J., Lee, W. J. and Kim, S. D.: *Energy*, **23**, 475 (1998).
- Neogi, D., Chang, C. C., Walawender, W. P. and Fan, L. T.: *AIChE J.*, **32**, 17(1986).
- Bak, Y. C., Yang, H. S. and Son, J. E.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 80(1992).
- Lee, J. M., Kim, Y. J., Lee, Y. J. and Kim, S. D.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 121(1997).
- Jeon, S. K., Lee, W. J. and Kim, S. D.: in J. F. Large and C. Laguerie(Ed), "Proceedings of the 8th Engineering Foundation Conference on Fluidization," Tours, France, 445(1995).
- Kim, Y. J., Lee, J. M. and Kim, S. D.: *Fuel*, **76**, 1067(1997).
- Lee, J. M., Kim, Y. J. and Kim, S. D.: *Applied Thermal Eng.*, **18**, 1013(1998).
- Berggren, J. C., Bjerle, I., Eklund, H., Karlsson, H. and Svensson, O.: *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 446(1980).
- Kim, Y. T., Song, B. H. and Kim, S. D.: *Chem. Eng. J.*, **66**, 105(1997).
- Kim, Y. J., Lee, J. M. and Kim, S. D.: *Fuel*, **79**, 69(2000).
- Lee, J. M., Kim, Y. J. and Kim, S. D.: *HWAHAK KONGHAK*, in press(2000).
- Ahn, H. S.: M. S. Thesis, KAIST, Taejon, Korea(1995).
- Kikuchi, K., Suzuki, A., Mochizuki, T., Endo, S., Imai, E. and Tanji, Y.: *Fuel*, **64**, 368(1985).