

마이크로웨이브 가열에 의한 석유 코크스의 탈황에 관한 연구

박민규 · 강태완*

공주대학교 화학공학과

A Study on the Desulfurization of Petroleum Cokes by Microwave Heating

Min-Gyu Park · Tae-Won Kang*

Department of Chemical Engineering,
Kongju National University

요 약

Petcookes는 원유의 정제 과정에서 최종적으로 생산되는 부산물로 정제과정 중에 petcookes내에 무기물 및 황성분의 농축이 이루어진다. Petcookes는 각각의 분야에서 요구하는 품위에 적합해야 활용이 가능하다. 현재 국내에서 생산되는 petcookes는 황함량이 평균 6% 정도로 높아서 그대로 사용하기가 어렵다. 본 연구에서는 마이크로웨이브 가열을 이용하여 petcookes로부터 황을 제거하는 연구를 수행하였다. 지금까지 연구된 탈황방법에는 열 탈황, 수침 탈황, 용매 추출에 의한 탈황, 그리고 알칼리 금속을 이용한 탈황 등이 있다. 본 연구에서는 새로운 방법인 마이크로웨이브 가열을 이용하여 petcookes로부터 탈황을 하고자 하였다. 실험은 마이크로웨이브만으로 가열하여 탈황하는 방법과 탈황율을 높이기 위해서 수소가스를 첨가하는 탈황을 수행하였다. 마이크로웨이브만으로 가열한 경우 1835W에서 2시간을 실험한 결과 68.3%의 탈황율을 보였다. 마이크로웨이브로 가열하며 수소를 첨가한 경우 1835W에서 1.5시간을 실험한 결과 86.4%의 탈황율을 얻을 수 있었다. 탈황 시간을 늘리거나 사용한 시료의 입자 크기를 줄여 준다면 더욱 높은 탈황율을 얻을 것으로 생각된다.

ABSTRACT : Petcookes is the final product obtained from a refinery process. This petcookes includes high percentage of inorganic and sulfur compounds. Currently, the petcookes produced from domestic refinery plants include more than 6% of sulfur. To use petcookes as valuable raw materials, the weight percentage of sulfur must be lower than 2% of sulfur. Solvent extraction, thermal desulfurization, and hydro-desulfurization have been used to remove the sulfur. In this study, we attempted new approach to remove the sulfur introducing microwave energy. Microwave increase the reaction rates by providing the fast heating and disconnecting the bonding structure of the molecules. The experiments of microwave thermal desulfurization and microwave plus hydrogen gas were carried out to remove the sulfur. We obtained 68.3% of sulfur removal rate with the 2 hours of reaction time and 1835 W of microwave power. In the experiment of microwave with hydrogen gas, we obtained 86.4% of sulfur removal rate with the 1.5 hours of reaction time and 1835 W of microwave power. If we increase reaction time or decrease the particle size of petcookes, we expect more than 90% of sulfur removal.

1. 서 론

석유 코크스는 원유의 정제과정에서 마지막으로 얻어지는 부산물이기 때문에 무기물들 및 황성분이 농축되어 연료 및 기타 탄소제재로서 사용하기에 적합하지 않다.

국내에서는 연간 약 30만 톤의 석유 코크스가 생산되고 있으나, 황함량이 평균 6% 정도로 매우 높아 고부가가치 산업에는 쓰이지 못하고, 매우 낮은 가격에 판매되거나, 생산회사의 자체 연소소에서 생석회와 함께 연료로 사용되고 있다.

석탄과는 달리 석유 코크스내의 황은 thiophene 형태의 유기황으로 존재하기 때문에 분리하기가 쉽지 않다. 현재까지 연구된 탈황 방법은, 열 탈황, 용매 추출법, 수침 탈황, 알칼리 금속을 이용하는 방법 등이 있으나, 열 탈황 외에는 공정화 되어 산업화 된 것이 없으며 탈황율을 90% 이상으로 높이기 위해서는 1800°K 이상의 고온이 요구되어 진다.

마이크로웨이브는 많은 물질의 경우 매우 깊게 까지 침투한 후 에너지를 열로 전환시킨다. 이러한 특성 때문에 마이크로웨이브 에너지는 여러 가지 실용적인 장점들을 제공한다. 예를 들어 열 구배를 줄여 주며, 선택적 가열, 빠른 에너지 축적, 그리고 흡수 물질의 무한정한 온도 상승이 가능하게 한다. 그리고 쌍극자를 갖는 유전체들은 전기장이 주파수에 따라 진동할 때 쌍극자는 매 주기마다 두 번씩 재배열되는데 이로부터 고체에 결합되어 있는 원자나 분자도 이와 유사한 쌍극자 변위에 의한 이완이 발생된다. 유전물질을 마이크로웨이브로 가열·파괴할 수 있는 이유도 전기장이 전하의 재배열을 유도하는 전기장의 전극변화가 매우 빠를 경우 물질내부의 전하 재배열이 전기장의 전극변화를 따라 갈 수 없어 진동하기 때문이다. 즉 전기장은 마이크로웨이브의 진동수만큼 양극과 음극이 서로 바뀌고 이에 같은 속도로 배열을 바꾸려는 쌍극자는 인접 분자간에 마찰로 고열을 발생하게 되며 종국적으로는 그 화학적 결합이 파괴된다. 본 연구에서는 이러한 마이크로웨이브가 가지고 있는 침투가열과 화학결합을 파괴 할 수 있는 특성을 이용함으로써 기존의 열 탈황보다 낮은 온도에서도 탈황율이 높은 효율적인 탈황 방법을

을 모색하고자 하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 마이크로웨이브 실험 장치

실험에서 사용한 마이크로웨이브를 이용한 화학 반응 장치의 개략도는 Fig. 1.로 나타낼 수 있다. 시스템의 구성은 마이크로웨이브 generator, remote power head, circulator, three stub tuner, wave guide, quartz reactor, dummy load로 이루어진다. 마이크로웨이브 발생장치의 power는 250W에서 2.5KW까지 변환이 가능하며, 파장은 2450MHz 단일 파장을 발생시킨다. Tuner의 역할은 반응기내 load의 impedance와 generator의 impedance를 일치시킴으로써 반사되어 되돌아오는 마이크로웨이브 에너지를 최소화하는 것이다. Circulator는 반사 파워가 큰 경우 반사파에 의해 generator가 손상되는 것을 막기 위해 반사파를 dummy load로 전도하여 소모시키는 역할을 수행한다.

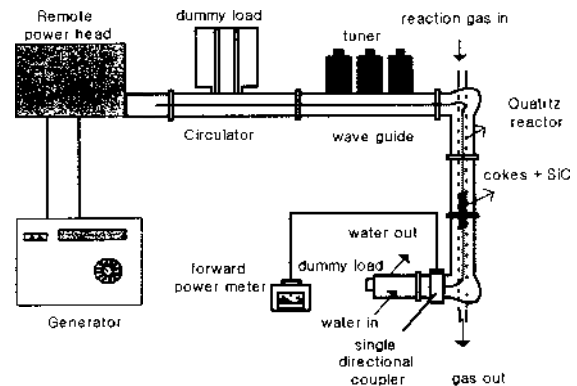


Fig. 1. Microwave experimental equipment.

반응에 사용되는 마이크로웨이브 에너지를 측정하기 위해서 반응기의 앞에 forward 및 reflected power meter, 그리고 반응기 뒤에 forward power meter를 장치하였다. 반응에 사용되는 마이크로웨이브 에너지의 계산은 마이크로웨이브 generator의 출력 power로부터 reflected되는 power와 반응기 뒤에 장착되어 있는 power meter의 측정치를 빼 줌으로써 얻을 수 있다. 반응기는 지름 20mm, 길이 1100mm의 quartz tube로 wave guide 내부에 위치시키고 반

응에 참여하고 남은 마이크로웨이브 에너지는 wave guide 끝에 연결된 water bath를 설치하여 흡수 소모토록 하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 마이크로웨이브 열분해 실험

마이크로웨이브 power는 500W, 750W, 1000W, 1250W, 1500W, 2000W, 2250W로 변화를 주었고, 질소 유량은 1 l/min, petcookes는 입경이 45-80 메시 사이를 사용하였고, 가열 매체인 SiC는 입경이 12-20 메시를 사용하였다. 반응이 끝난 후 시료의 분리를 용이하게 하기 위해서 크기가 다른 시료와 가열 매체를 사용하였다.

석유 코크스는 현대정유에서 생산되는 제품이다. 원재료는 크기가 균일하지 않기 때문에 분쇄를 하여 체분석을 하였다. 체분석한 석유 코크스 중에 45-80메시 사이를 사용하였다.

석유 코크스 4g, SiC 30g을 측정하여 quartz 반응기 안에 넣고, 반응기를 wave guide안에 장착하였다. 그리고 냉각수를 흘려 보낸 후 질소 가스를 1 l/min으로 30분간 퍼지를 위해서 흘려 보냈다. 30분 후 메인 power를 넣고, 마이크로웨이브 입력 파워는 원하는 실험 조건까지 조절한 후 실험을 시작하였다. 5분 간격으로 반응기 내의 온도, 반사되는 power, 반응에 흡수되지 않고 지나가는 power를 측정했다. 온도는 적외선 온도 측정기로 측정을 하고, 반사되는 power는 generator에서 자동적으로 검출하였다. 반응에 흡수되지 않고 지나가는 power는 반응기 뒤쪽의 forward power meter에서 측정을 하였다. 흡수 power는 인가한 power에서 반사되는 power와 흡수되지 않고 지나가는 power를 빼주어 계산하였다. 30분 후 실험을 종결하고 메인 power를 내린 다음에 냉각과 퍼지를 위하여 질소가스를 0.5 l/min으로 30분간 계속 흘려 보냈다.

Generator에서 입력한 power만큼 magnetron에 의해 발생된 마이크로웨이브는 waveguide를 따라서 앞으로 진행하다 반응기 안의 SiC를 가열하게 된다. 이때 반사되는 power는 10미만이 되게 tree stub tuner로 조정을 하였다. SiC에 흡수되지 않은 마이크

로웨이브는 반응기 뒤쪽에 위치한 forward power meter에 측정되어지고, dummy load의 냉각수에 흡수, 소모가 된다.

위와 동일한 조건으로 1500W와 2000W에서 시간의 변화에 따라 실험을 수행하였다. 시간은 30분 간격으로 1시간에서 2시간까지 변화를 주었다.

2250W에서 반응에 소모되는 마이크로웨이브를 늘려주기 위하여 forward power meter 앞부분의 wave guide 관을 막아 실험을 하였다. 이렇게 실험을 한 이유는 앞의 실험에서 반응물질에 흡수되는 power가 적어서 반응에 필요한 온도(1300℃ 이상)로 올라가지 않았기 때문에 반응 후 water bath에 흡수 소모시키는 마이크로웨이브를 반사시켜 재사용하고자 하였다. 석유 코크스는 12메시 이상의 4g, SiC는 20-36메시 20g을 사용하였다. 나머지 조건은 앞서의 실험과 동일하게 하여 실험을 수행하였다.

반응기 내의 온도 측정은 적외선 온도계, 독일제 HEITRONICS (model no. 20)를 사용하였다. 온도계의 측정 범위는 600 - 2000℃이다. 열전대를 사용하지 않고 적외선 온도계를 사용한 이유는 열전대처럼 끝이 뾰족한 물체에 마이크로웨이브가 집중되어 방전을 일으키기 때문에 열전대를 이용한 온도 측정이 어렵기 때문이다.

반응이 끝난 시료는 체분석을 통하여 분리하였다. 2250W이하로 공급한 실험에서는 36메시의 체를 사용하여 분리하였다. 그리고 2250W로 공급한 실험에서는 14메시 체로 분리하였다.

2.2.2 수소첨가 실험

마이크로웨이브 power를 500W, 900W, 1100W, 1300W, 1500W로 변화시키며 수소를 첨가하였다. 수소의 양은 1 l/min, 질소가스의 양은 1 l/min으로 30분간 실험을 하였다. 다른 실험 조건은 단순 마이크로웨이브 가열실험과 동일하다. 1500W와 2000W에서 시간을 변화시키며 수소첨가 탈황 실험을 수행하였다.

단순 마이크로웨이브 가열 실험에서와 마찬가지로 2250W에서 반응기 뒤쪽의 forward power meter 앞부분을 2/3 차단하여 반사된 마이크로웨이브의 상당부분을 다시 반응에 사용하였다. 석유 코크스는 12메시 이상으로 4g을 SiC는 20-36 메시 20g을 사용하

였다. 질소 가스는 1 l/min, 수소 가스도 1 l/min 으로 실험을 하였다.

온도측정과 반응이 끝난 시료의 분리는 열분해 실험과 동일하다.

2.2.3 전기로 실험

온도의 변화에 따른 탈황의 경향을 보고 마이크로웨이브 열분해 실험과 비교하기 위하여 전기로 열분해 실험을 수행하였다. 사용한 전기로의 온도 범위는 0-1200℃까지 측정이 가능하다. 반응기는 quartz 튜브로 길이는 120cm이고 지름은 20mm이다. 전기로의 온도를 500℃에서 1200℃까지 100℃간격으로 실험하였다. 실험 시간은 30분, 석유 코크스는 45-80 메시로 무게는 4g, 질소가스는 1 l/min으로 공급하였다.

실험은 전기로의 온도를 원하는 온도에 setting 한 후 질소가스를 흘려보내서 반응기 안을 퍼지 시킨다. 전기로가 원하는 온도에 도달하면 quartz 반응기를 전기로 안에 장착시킨 후 30분간 실험을 수행한다. 30분 후 반응기를 전기로에서 분리시킨 후 질소가스의 유량을 0.5l/min로 줄여주고 냉각과 퍼지를 위하여 30분간 계속해서 가스를 흘려 보낸다.

2.3 분석 방법

분석은 KSE-3706의 규격에 따라 연소용량법에 의하여 분석을 하였다. 황 분석은 한국 지질 자원 연구원에 의뢰하여 Fisher Sulfur Analyzer(model 475)로 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 마이크로웨이브 가열 실험

마이크로웨이브를 이용하여 탈황을 유도 하고자 실험을 수행하였다. 마이크로웨이브 power는 500W, 750W, 1000W, 1250W, 1500W, 2000W, 2250W로 변화를 주었고, 질소 유량은 1 l/min, 석유 코크스는 입경이 45-80 메시 사이를 사용하였으며, 가열 매체인 SiC는 입경이 12-20 메시를 사용하였다. 2250W에

서는 시간을 변화시키며 탈황 실험을 수행하였다. 탈황율은 다음의 식으로 정의된다.

$$\frac{\text{원료 cokes의 황질량\%} - \text{반응 후 황질량\%}}{\text{원료 cokes의 황질량\%}} \times 100$$

Fig. 2.은 마이크로웨이브 가열에서 공급되는 power에 따른 petcokes의 흡수 power와 그때의 온도를 나타내었다. 흡수되는 power가 증가함에 따라서 온도가 직선적으로 증가함을 보여주고 있다.

Fig. 3.는 흡수 power에 따른 탈황율을 보여주는 그래프이다. 그래프에서 보여지는 것처럼 흡수된 power의 양이 1200W미만 일 때는 탈황율이 20%이하로 매우 낮음을 알 수 있다. 이것은 1200W미만에서는 반응기 안의 온도가 1200℃이하로 탈황반응을 일으키기에 낮기 때문이다. 그리고 이 조건에서도 황이 바나듐이나 니켈 등과 안정한 메탈황 화합물을 만들기도 하고 탄소와 결합하여 안정한 화합물을 만들기 때문이다.

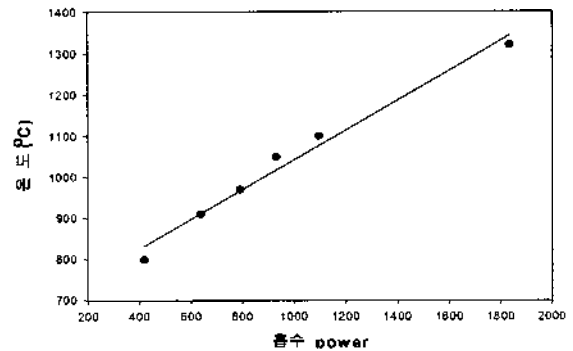


Fig. 2. Temperature change depending on MW absorption power.

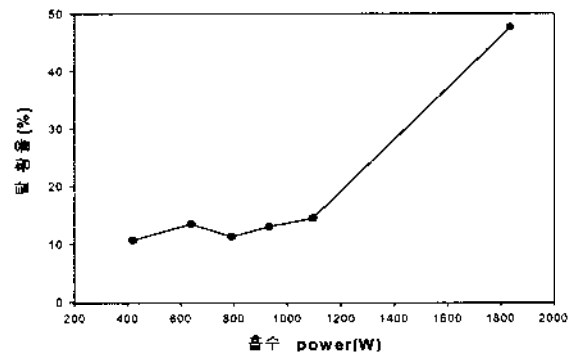


Fig. 3. Desulfurization rate depending on MW absorption power.

Fig. 4.은 1500W에서 시간에 따른 탈황율을 보여주고 있다. 시간이 증가함에 따라서 탈황율은 증가하나 전체적인 탈황율은 낮은 편이다. 이것은 1500W를 공급했을 때 반응기 안의 온도가 1200℃이하로 탈황에 요구되는 충분한 온도를 공급하지 못하기 때문이다.

Fig. 5.은 흡수한 power가 1835W일 때 시간에 따른 탈황율을 보여준다. 1835W에서 2시간을 가열한 결과 68.3%의 탈황율을 얻을 수 있었는데 이때의 반응기 온도는 약 1300℃이다.

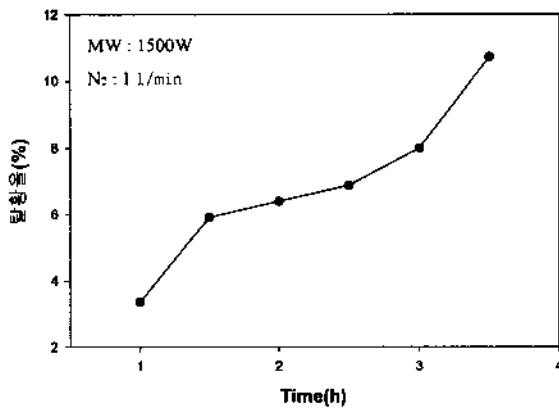


Fig. 4. Desulfurization rate depending on time at 1500W.

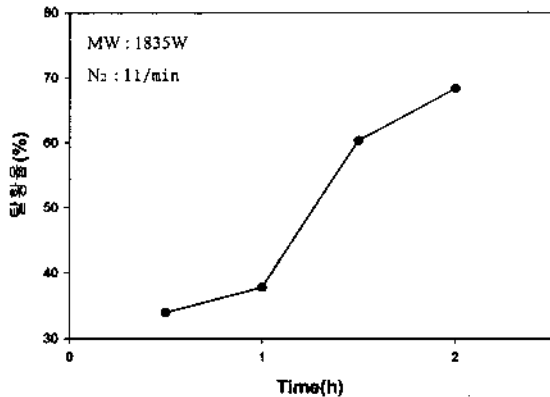


Fig. 5. Desulfurization rate depending on time at 1835W.

3.2 수소 첨가 탈황 실험

마이크로웨이브 power를 500W, 900W, 1100W, 1300W, 1500W, 2000W, 2250W로 변화시키며 수소를 첨가하였다. 수소의 양은 1 l/min, 질소가스의 양은

1 l/min으로 30분간 실험을 하였다. 2250W에서는 시간에 따른 탈황 실험을 하였다.

Fig. 6은 마이크로웨이브 및 수소첨가 탈황시 흡수 power에 따른 탈황율을 보여주는 그래프이다. 흡수 power가 1200W 이하 일 때는 탈황율이 20%를 넘지 못하고 있다. 이것은 1200W이하에서는 cokes로부터 분리된 황이 수소가스와 반응하여 H₂S형태로 분리되었다가 다시 H₂S의 결합이 분해가 되면서 cokes와 황이 결합하기 때문이다. 그리고 이 온도(1000-1200℃)에서는 황이 탄소와 결합하여 더욱 안정한 화합물을 만드는 것으로 알려져 있다. 그러나 power가 1800W 이상에서는 탈황율이 약 68%정도가 된다. 1800W 이상에서는 온도가 1400℃정도로 높아지기 때문에 재결합되는 황과 탄소를 분해하여 탈황율이 높아진다.

마지막으로 Fig. 7은 흡수 power가 1100W 일 때 수소를 첨가하며 시간에 따라서 실험한 결과와 1835W 일 때 수소첨가 가열, 그리고 1835W에서 마이크로웨이브만을 인가했을 때의 결과를 비교한 그래프이다. Fig. 7에서 보면 흡수되는 power가 1100W에서는 탈황을 위한 충분한 온도(1400℃이상)를 제공하지 못한다. 그렇기 때문에 전반적으로 탈황이 안되는 것으로 나타나있다. 그러나 시간에 따른 탈황의 경향은 시간이 지날수록 높아짐을 알 수 있다.

흡수 power가 1835W이상에서는 온도가 1450℃ 이상이 되므로 탈황을 위한 조건을 만족한다. 그렇기 때문에 탈황율이 65%이상으로 비교적 높음을 알 수 있다. 수소 1 l/min을 공급하며 1시간 30분을 반응시켰을 때 탈황율은 86.4%를 얻을 수 있었다. 처리 시간을 2시간이상 할 경우 탈황이 90%이상 될 것으로 생각되어진다. 흡수 power가 1100W와 1835W일 때 수소첨가 그래프를 보면 1835W의 실험 결과가 월등히 높음을 알 수 있다. 1100W에서는 3시간을 가열해도 탈황율이 20%를 넘지 못하나 1835W는 1시간 30분만에 86%이상의 탈황율이 얻어졌다. 이것은 마이크로웨이브 흡수 파워가 1100W일 때 반응기의 온도가 1200℃인 반면에 흡수 파워가 1835W일 때는 온도가 1450℃로 높아서 메탈황 화합물이나 재결합한 C-S 결합을 끊어줄 수 있기 때문이다. 1835W에서 수소를 첨가한 실험과 첨가하지 않은 실험을 보면 수

소를 첨가한 실험이 높음을 알 수 있다. 이것은 탈황된 황이 수소와 결합함으로써 탈황율이 증가하고 수소와 황이 반응시에 발생하는 열로 인해서 반응기의 온도가 50℃이상 높아져 반응을 촉진시키기 때문이다.

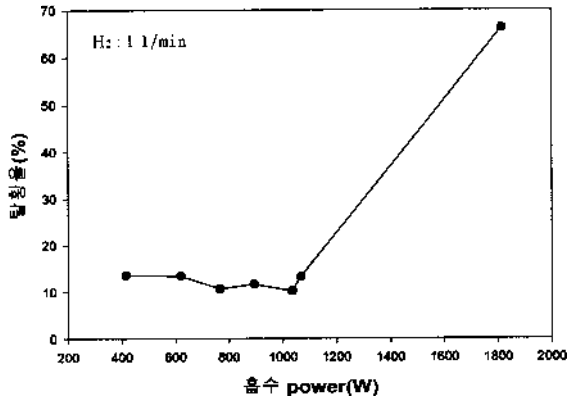


Fig. 6. Hydrodesulfurization rate depending on MW absorption power.

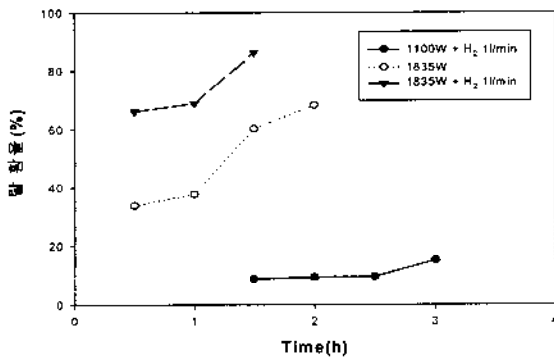


Fig. 7. Comparison of desulfurization rate.

3.3 전기로 실험

온도에 따른 탈황의 경향을 보고자 실험을 수행하였다. 전기로의 온도를 500℃에서 1200℃까지 100℃간격으로 실험하였다. 실험 시간은 30분, 석유 코크스는 45-80 메시로 무게는 4g, 질소가스는 1l/min으로 공급하였다.

Fig. 8.은 전기로에서의 가열과 마이크로웨이브에서의 가열을 비교한 그래프이다. 그래프에서 보듯이 온도에 따라서 탈황율이 증가함을 알 수 있다. 그러나 800℃에서부터 1000℃사이에서는 탈황율이 감소함을 나타내는데 이것은 이 온도 범위에서 황이

바나듐이나 니켈과 결합하여 안정한 매탈황 화합물을 만들기 때문에 여겨진다. 1200℃까지 밖에 실험을 못했는데 이것은 사용한 전기로의 사양이 최대 1200℃까지 온도가 올라가기 때문이다.

두 실험 결과를 비교해 보면 두 실험 모두 탈황율이 낮음을 알 수 있다. 이러한 이유는 실험 시간이 30분으로 짧았고, cokes의 구조가 양파 구조(Fig. 9)로 되어있어서 탈황이 어렵기 때문이다. 또한 실험에 사용한 석유 코크스의 시료 크기도 컸기 때문에 여겨진다.

그러나 일반적인 가열보다는 마이크로웨이브에서의 가열이 탈황의 효과가 높음을 알 수 있다. 석유 코크스에서 탈황은 최대온도와 가열속도 등에 영향을 받는데 마이크로웨이브에 의한 급속한 가열이 전기로에서의 가열속도 보다 빠르고 마이크로웨이브가 반응물의 내부로 침투하여 C-S 결합을 끊기 때문에 여겨진다.

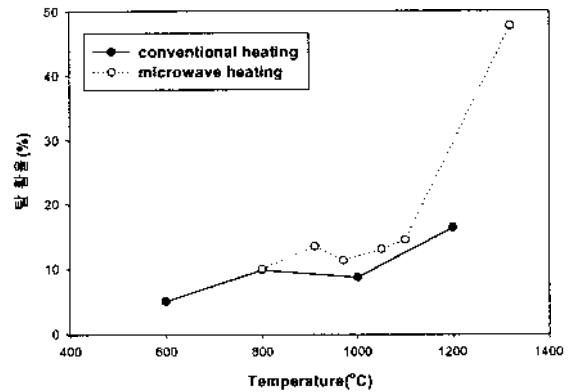


Fig. 8. Comparison of desulfurization rate between electric and microwave heating.

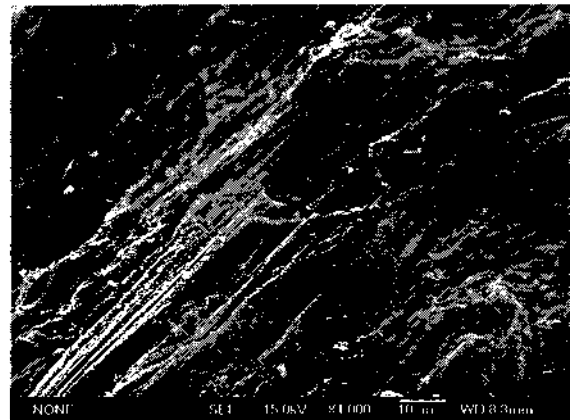


Fig. 9. SEM photograph of petcoke.

4. 결 론

마이크로웨이브를 사용하여 탈황 실험을 수행한 결과 흡수 power가 1800W 이상에서는 bed 온도가 1400℃ 이상으로 올라가 탈황에 충분한 조건이 되었으며, 1835W에서 2시간을 가열한 결과 68.3%의 탈황율을 얻을 수 있었다. 마이크로웨이브 흡수 power가 1200W 이하에서는 bed 온도가 1200℃ 이하로 낮은 탈황율을 보였다. 그러나 동일한 조건에서 전기로를 이용한 열 탈황에 비해서는 마이크로웨이브를 이용한 열 탈황이 보다 높은 탈황율을 보여주었다. 마이크로웨이브 가열에 수소를 첨가하여 실험한 결과 1835W를 반응기에서 흡수를 했을 때 온도가 1450℃ 이상을 나타내었다. 마이크로웨이브 흡수 power 1835W와 수소를 1l/min으로 첨가하며 1시간 30분을 가열 한 결과 86.4%의 탈황율을 나타내었다. 탈황 시간을 2시간 이상으로 늘려주면 90%이상의 탈황율을 얻을 수 있으리라 생각된다. 문헌상의 일반적인 열 탈황 또는 수침탈황의 결과와 비교 해보면 본 실험에서 사용한 석유 코크스의 입경이 월등히 크고 처리 시간이 짧음에도 불구하고 68.32%와 86.4%의 탈황율을 얻은 것은 큰 수확이라 하겠다. 실제로 열 탈황의 경우 고온에서 3-4시간에 반응시간이 필요하고 수침탈황의 경우 석유 코크스의 평균 입경이 56 μm 에서 1시간 30분을 반응시켜야 약 83%의 탈황율을 보인다. 마이크로웨이브만으로 실험을 한 결과는 연료 및 탄소제재-가탄제, 고체 윤활제, 탄소전극 등으로서의 사용은 불가능하다. 그러나 탈황시간을 좀더 길게 하고 입자의 크기(56 μm 이하)를 줄인다면, 사용이 가능하리라 생각이 된다.

수소를 첨가한 실험에서 코크스에 남아있는 황 함량이 0.85%로 가탄제나 회분 조절제가 요구하는

사양인 0.8-2%를 만족시킬 수 있어 가탄제나 회분 조절제로 사용이 가능하다. 그리고 탈황시간이 2시간 이상으로 연장하면 90% 이상의 황을 제거 할 수 있어 고체 윤활제나 탄소전극 등으로 사용이 가능하게 되리라 사료된다.

감사의 글

본 연구는 공주대학교 자원재활용신소재연구센터(RRC/NMR)로부터 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H.A.H. Ibrahim and B.I. Morsi, "Desulfurization of petroleum cokes : A review", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1835(1992)
2. 이시훈 외 8인, "Petroleum Cokes로부터의 탈황기술 개발에 관한 중간 보고서", 1차년도, (1995)
3. N. El-Kaddah and S.Y. Ezz, "Thermal desulfurization of ultra-high sulfur petroleum coke", *Fuel*, 52, 128(1973)
4. R.B. Mason, "Hydrodesulfurization of coke", *I & EC*, 51(9), 1027(1959)
5. I. Mochida, T. Marutsuka, T. Fruno, Y. Korai and H. Fujitsu, "Hydrodesulfurization of petroleum cokes", *High Temperature-High Pressure*, 19, 545(1987)
6. Eric L. Tollefson, "Hydrodesulfurization of Athabasca Fluid Coke-conversion and Mechanism", *Can. J. Chem. Eng.* 73(April), 211(1995)