

## IMPORTANCIA DE LOS ALCANOS EN EL ESTUDIO DE LOS CARBONES

José E. Sánchez, José M. Rincón.

Universidad Nacional, Departamento de Química, A.A. 14490, Santafé de Bogotá, Colombia.

**Keywords:** Coal; n-alkane; solvent extraction; pyrolysis.

### RESUMEN

Los carbones La Vega, La Vega Oxidado y Tres Bancos, fueron extraídos secuencialmente con los siguientes solventes: H<sub>2</sub>O, HCl 10%, NaOH 10%, n-Heptano, Eter, Tolueno, Cloroformo, Tetrahidrofurano (THF) y Piridina. Se encontraron diferencias significativas en la extractabilidad con THF y Piridina debidas a cambios producidos por la oxidación. Se detectaron n-alcenos de C<sub>15</sub> a C<sub>30</sub> en los primeros cuatro extractos con solventes orgánicos. Los perfiles cromatográficos de estos compuestos muestran una distribución dependiente del rango que se mantiene aún después de la oxidación. Los pirocromatogramas de los carbones y de los residuos de extracción se caracterizan por una serie de dobletes de n-1-alceno/n-alceno cuya distribución también depende del rango de los carbones. Esta característica, atribuible sólo a diferencias en las condiciones geológicas locales, podría utilizarse como indicador del grado de metamorfismo.

### ABSTRACT

Coals, La Vega, La Vega-Oxidized and Tres Bancos, were sequentially extracted with H<sub>2</sub>O, HCl 10%, NaOH 10%, n-Heptane, Ether, Toluene, Chloroform, Tetrahydrofuran and Pyridine. Extractability with the last two solvents, were significantly different. n-Alkane from C<sub>15</sub> to C<sub>30</sub> were detected in the extracts with n-Heptane, Ether, Toluene and Chloroform. Chromatographic profiles of these compounds exhibit a pattern rank dependent, that is not affected by oxidation. The pyrograms from the coals and their extraction residues are characterized by a series of n-1-alkene/n-alkane doublets with a distribution also rank dependent. This property, attributable only to particular geological conditions, could indicate the metamorphism degree.

### INTRODUCCION

El carbón es un sólido heterogéneo, producto de transformaciones geoquímicas, en las que intervienen como sustancias de partida los componentes de las plantas, a los que se agregan los provenientes de otras fuentes como materia mineral y restos de microorganismos (1-9).

Durante la formación del carbón ocurren diferentes transformaciones, dependiendo del medio ambiente en que se desarrollen. Las primeras se llevan a cabo cerca a la superficie terrestre y son de tipo bioquímico; a mayores profundidades las principales transformaciones son gobernadas por factores de carácter geoquímico, en especial temperatura, presión y tiempo, (4, 5, 10).

Una aproximación para enfocar el estudio geoquímico del carbón, es establecer relaciones entre sus componentes actuales, las sustancias de partida y sus diversas etapas de transformación (3, 5). De los compuestos de partida no todos sobreviven a la degradación bioquímica. Sustancias como la lignina, las resinas y algunos lípidos, han resistido las diversas etapas de transformación y pueden encontrarse en los carbones como tales o como sus derivados (4, 11) dando origen a los llamados marcadores biológicos.

Se está generalmente de acuerdo en que la mayor parte de los carbones consiste de macromoléculas tridimensionales entrecruzadas, con especies químicas pequeñas ocluidas en los poros de la matriz macromolecular (7, 10, 12), dentro de las cuales se encuentran los llamados marcadores biológicos. La investigación de estos compuestos es naturalmente de gran interés, para entender la génesis y metamorfismo del carbón en función de las condiciones geológicas (1, 5).

Los *n*-alcanos y sus precursores, pertenecen al grupo de sustancias resistentes a la degradación y han sido detectados en diversos estudios (13, 14, 15, 17, 18, 19); su distribución parece estar relacionada con el grado de transformación del carbón (20); esto unido a su fácil detectabilidad podría usarse para el estudio geoquímico, estructural y de procesos del carbón.

En este trabajo se estudian dos carbones de diferente rango pertenecientes a la misma formación geológica, lo que permite atribuir sus diferencias a condiciones geológicas distintas, suponiendo que la etapa de transformación diagenética fue similar. Se muestra que la distribución de alcanos ya existentes, o derivados por pirólisis de cadenas laterales de alquil aromáticos, es diferente de acuerdo con el rango, y que ésta se mantiene incluso después de oxidar uno de los carbones.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Muestras

Se tomaron muestras en canal, del frente de explotación, de las minas La Vega (LVF) y Tres Bancos (TB), de la formación Guaduas en Cundinamarca. Se cuartearon, molieron y tamizaron a malla 60 y se conservaron al vacío y a baja temperatura. Una parte del carbón LVF fue oxidado en estufa a 125 °C durante 84 horas, tiempo requerido para quitarle las propiedades aglomerantes. Este constituye el tercer carbón estudiado, La Vega Oxidado (LVO).

### **Extracción con Solventes**

Se tomaron 150.0 g de carbón y fueron extraídos secuencialmente con los siguientes solventes: Agua, Hidróxido de Sodio al 10%, Ácido Clorhídrico al 10%, Heptano, Éter Etilico, Tolueno, Cloroformo, Tetrahidrofurano (THF) y Piridina.

Para la extracción con los solventes acuosos, se mezclaron en un rotavapor el carbón y el solvente en proporción de 1:4, y se irradiaron con ultrasonido durante una hora, en atmósfera de nitrógeno. Se retiró el extracto por filtración y se repitió la operación cuatro veces.

Con los solventes orgánicos, la extracción se hizo en dos etapas; la primera con ultrasonido y la segunda con soxhlet, hasta cuando el solvente salió incoloro. Para retirar trazas del solvente remanente, a partir de la extracción con tolueno, los residuos se lavaron en soxhlet con éter etílico durante 24 horas. Todos los residuos se secaron al vacío por 48 horas a 70 °C, y se reservaron 10.0 g para análisis posteriores.

### **Cromatografía**

Los extractos de los diferentes solventes se analizaron por cromatografía de gases, con detector de ionización de llama FID, columna capilar de 30 metros, SE-30, y He como gas de arrastre a una velocidad lineal de 20 m/s. El programa de temperatura utilizado fue el siguiente: La columna se mantuvo a 60°C por minutos y luego se calentó a una velocidad de 10°C/minuto hasta 150°C; después de 2 minutos, se continuó el calentamiento hasta 250°C a una velocidad de 5°C/minuto. Esta última temperatura se mantuvo por 30 minutos. Se utilizó inyección sin división de muestra. Para la identificación se utilizaron los tiempos de retención de una mezcla de n-alcenos de C<sub>5</sub> y C<sub>30</sub> y co-elución de extractos con la mezcla de patrones.

### **Pirocromatografía**

Los carbones y sus residuos de extracción se analizaron por Pirocromatografía, la cual se llevó a cabo en dos etapas; la primera a 300°C, utilizando el inyector como fuente de calentamiento y la segunda a 500 °C. En esta etapa se usa un "piroprobe 190" al cual se le fijan las siguientes condiciones de operación: velocidad 1 °C/ms; tiempo de residencia 20s; temperatura final 500°C.

Muestras pesadas exactamente, cercanas a 5 mg, fueron colocadas en un tubo capilar de cuarzo con lana de este mismo material; el tubo se insertó en el espiral de calentamiento del piroprobe y se conectó directamente al inyector del cromatógrafo. El programa de temperatura utilizado para la cromatografía de las sustancias volátiles, en ambas etapas, fue el siguiente: La columna se mantuvo por 2 minutos a 60°C y luego se calentó a una velocidad de 5°C/minuto hasta 270°C y se mantuvo a esta temperatura 30 minutos. Se empleó el sistema de inyección con división de muestra y una relación de 1 a 10. Las demás condiciones fueron iguales a las empleadas para la cromatografía de los extractos. Para la identificación se utilizaron

los tiempos de retención de la mezcla de patrones de los n-alcenos de  $C_5$  a  $C_{30}$ , que fue sometida a las mismas condiciones de pirólisis (14)(15).

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Análisis de Muestras

Las características de los carbones utilizados aparecen en la tabla 1. De estos carbones el carbón La Vega es un carbón coquizable de mayor rango que el Tres Bancos.

Las diferencias entre LVF y LVO en los análisis de materia volátil, humedad y cenizas son indicativos del proceso de oxidación. Los resultados encontrados en otros trabajos (21, 22) muestran que cuando se oxida un carbón pueden aumentar o disminuir los porcentajes de materia volátil y de cenizas. Durante la oxidación a temperaturas bajas como las que se dan en el proceso de envejecimiento del carbón, puede ocurrir un aumento de peso de la parte orgánica por incorporación de oxígeno, (23) si no hay pérdida de material por volatilización, produciendo una disminución del porcentaje relativo de cenizas. Cuando la oxidación se lleva a cabo a temperaturas relativamente altas o tiempos prolongados, además de la incorporación de oxígeno

**Tabla 1. Propiedades de los Carbones Utilizados.**

La Vega (LVF); La Vega Oxidado (LVO); Tres Bancos (TB)

	LVF	LVO	TB
<b>A. INMEDIATO</b>			
HUMEDAD	0.91	1.41	5.21
CENIZAS <i>a</i>	10.84	12.06	11.96
M. VOLATIL <i>b</i>	35.97	35.17	46.16
C. FIJO <i>b</i>	64.03	64.83	53.84
<b>A. ELEMENTAL <i>b</i></b>			
% C	86.91	85.40	82.21
% H	5.60	5.04	5.64
% N	1.77	1.72	1.77
% S	0.58	0.52	0.86
% O (dif)	5.14	7.32	9.52
H/C	0.77	0.70	0.82
O/C	0.04	0.06	0.09
<b>P. PLASTICAS</b>			
FSI	8.5	1.0	0.0
% DILATACION	200	-	-
% CONTRACCION	30	-	32

*a* Libre de Humedad

*b* Libre de Humedad y Cenizas

puede ocurrir una pérdida neta de la parte orgánica por volatilización aumentando la proporción de cenizas. Los resultados de este trabajo están de acuerdo con esta última explicación.

Cuando se oxida el carbón La Vega, la relación atómica H/C disminuye y O/C aumenta, lo que indica un aumento de aromaticidad y la incorporación de oxígeno en la matriz carbón. En estudios similares de oxidación se ha encontrado disminución de estructuras alifáticas unidas a núcleos aromáticos y aumento de especies oxigenadas (23, 24, 25, 26, 27, 28).

Se ha encontrado que la oxidación ocurre preferencialmente en los carbones adyacentes a los núcleos aromáticos y puesto que la estructura de los carbones bituminosos tiene cadenas alquílicas cortas (9, 29, 30), estas pueden originar especies de bajo peso molecular que se pueden volatilizar durante la oxidación, lo cual explica los resultados observados.

### Extracción con Solventes

No obstante que se hizo un pretratamiento con solventes acuosos de carácter ácido y básico con el propósito de romper interacciones entre la materia mineral y orgánica, y se combinaron las técnicas de ultrasonido (31) y Soxhlet, los rendimientos de extracción con los solventes orgánicos no específicos (32), figura 1, son bajos. Las

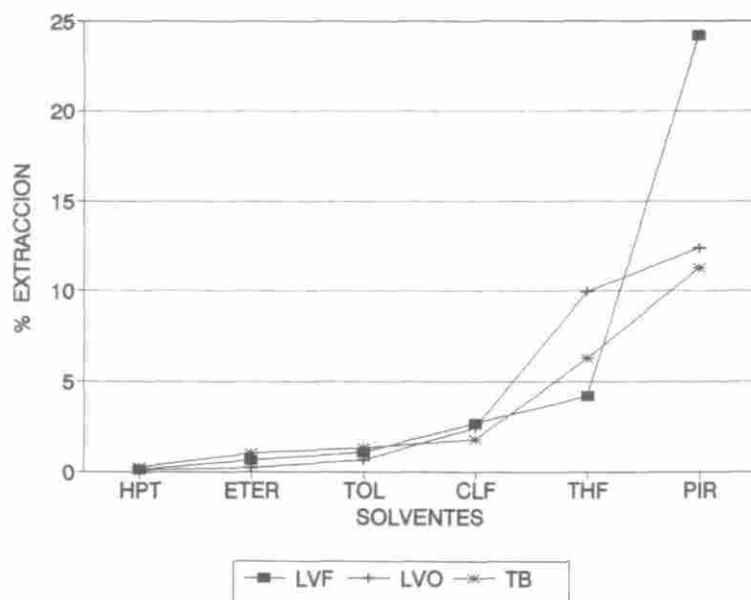


Figura 1.

Rendimiento de Extracción con Solventes Orgánicos

Carbones: La Vega (LVF), La Vega Oxidado (LVO) y Tres Bancos

Solventes: Heptano (HPT), Eter, Tolueno (TOL), Cloroformo (CLF), Tetrahidrofurano (THF) y Piridina (PIR)

diferencias en los rendimientos de los tres carbones son pequeñas hasta el cloroformo. En la extracción con cloroformo, se presenta un incremento en LVF y LVO, respecto a TB, que se explica por la depolimerización y disminución de entrecruzamientos ocurrida en los carbones bituminosos, como lo ha sugerido Rincón (33) y que está de acuerdo con el modelo de Ouchi, para carbones de diferente rango. El rendimiento acumulado muestra una ligera disminución en LVO con respecto al carbón precursor, lo que concuerda con lo hallado por Suuberg y colaboradores (34). Con el THF los rendimientos de extracción fueron mayores para LVO y TB que para LVF. El incremento de extracción en LVO comparado con LVF sugiere que durante la preoxidación de este último, se produce una depolimerización a compuestos oxigenados solubles en THF. La mayor extracción con piridina se obtuvo con el carbón LVF. Los carbones LVO y TB dieron rendimientos similares; el rendimiento de extracción acumulado de LVO comparado con LVF muestra una disminución de extractables en piridina causado por oxidación, este resultado está de acuerdo con lo encontrado por otros investigadores (36) y ha sido explicado por la formación de entrecruzamientos por oxidación de la red polimérica (37). Puesto que la oxidación se lleva a cabo por un mecanismo de radicales libres (36, 37, 38), las reacciones de entrecruzamiento durante la oxidación de un carbón con oxígeno gaseoso, son probables, siempre y cuando se den entre radicales cercanos ya que otras están impedidas por factores de difusión.

### Cromatografía

Los perfiles cromatográficos de los extractos con n-heptano, figura 2, constan de una serie de picos regulares correspondientes a n-alcenos. Aunque en los tres carbones estudiados se detectan n-alcenos de  $C_{15}$  a  $C_{30}$ , en el carbón TB de menor rango, el máximo de la distribución está ubicado entre  $C_{23}$ - $C_{24}$  mientras que en LVF este se ubica entre  $C_{17}$ - $C_{20}$ ; el carbón LVO, mantiene la distribución del carbón precursor LVF, pero las intensidades de los picos disminuyen, especialmente para los alcanos de menor número de carbonos; puesto que la oxidación se realizó a  $125^{\circ}\text{C}$ , por un período de 84 horas, es probable que esta disminución relativa se deba a pérdidas por evaporación, durante este proceso.

Esta tendencia se mantiene en los demás extractos hasta cloroformo. Estos resultados están de acuerdo con las distribuciones encontradas en las fracciones saturadas de extractos efectuados directamente con THF, de carbones de diferente rango (20).

Teniendo en cuenta que estos carbones pertenecen a la misma formación geológica y que son de rango cercano esta diferencia en la distribución es muy significativa ya que solo podría ser atribuida a diferencias en el grado de metamorfismo y abre la posibilidad para utilizar los n-alcenos como marcadores en el estudio del grado de carbonificación de un carbón.

En los cromatogramas de los extractos con THF, de LVO y TB no se detectan n-alcenos en tanto que en LVF aun se nota su presencia. Se sabe que los carbones

bituminosos poseen alta microporosidad mientras que los tamaños de los poros en los carbones de menor rango son mayores (39). Si los alcanos se retienen en los poros, como lo sugiere Ouchi (15) se espera mayor dificultad de extracción en el carbón LVF, explicándose así la diferencia encontrada.

Esto quiere decir que el único factor que gobierna la extractabilidad no es la solubilidad. Si se tiene en cuenta que con cada solvente, llegamos hasta un punto final, y que con el siguiente continuamos extrayendo sustancias similares quiere decir que cada solvente tiene un grado diferente de accesibilidad a las partículas del carbón por factores como la porosidad o la presencia de una considerable proporción de sustancias insolubles.

### Pirocromatografía

Puesto que el carbón es de carácter polimérico (6, 7), la metodología seguida en esta técnica es la misma aplicada a los polímeros (40). En una primera etapa se realiza la pirocromatografía a 300°C, donde se supone salen los compuestos volátiles, como plastificantes y oligómeros no entrecruzados con la red polimérica y la segunda realizada a 500°C, figuras 3 y 4, se liberan compuestos provenientes de rompimientos térmicos de la red o restos no liberados a 300°C.

En todos los pirocromatogramas a 300°C se detectaron alcanos, mientras que a 500°C se observaron dobletes que corresponden a parejas 1-alqueno-alcano del mismo número de carbonos (13, 14, 41, 42, 43). El carbón TB a 300°C, muestra una distribución sin máximos definidos, formada por n-alcanos de  $C_{10}$  a  $C_{30}$ ; en LVF la distribución tiene un máximo en  $C_{18}$  y es similar a la parte extractable. Como en el caso de los perfiles cromatográficos de los alcanos obtenidos por extracción, cuando se aumenta de rango,

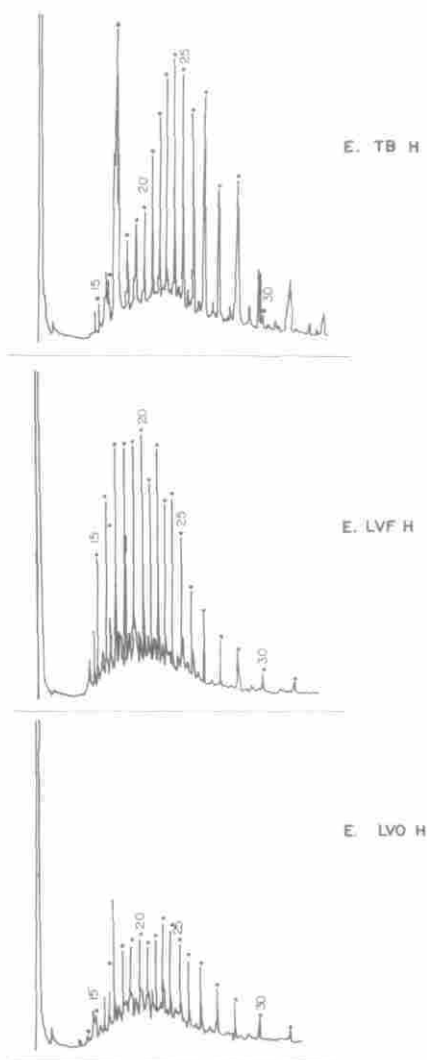
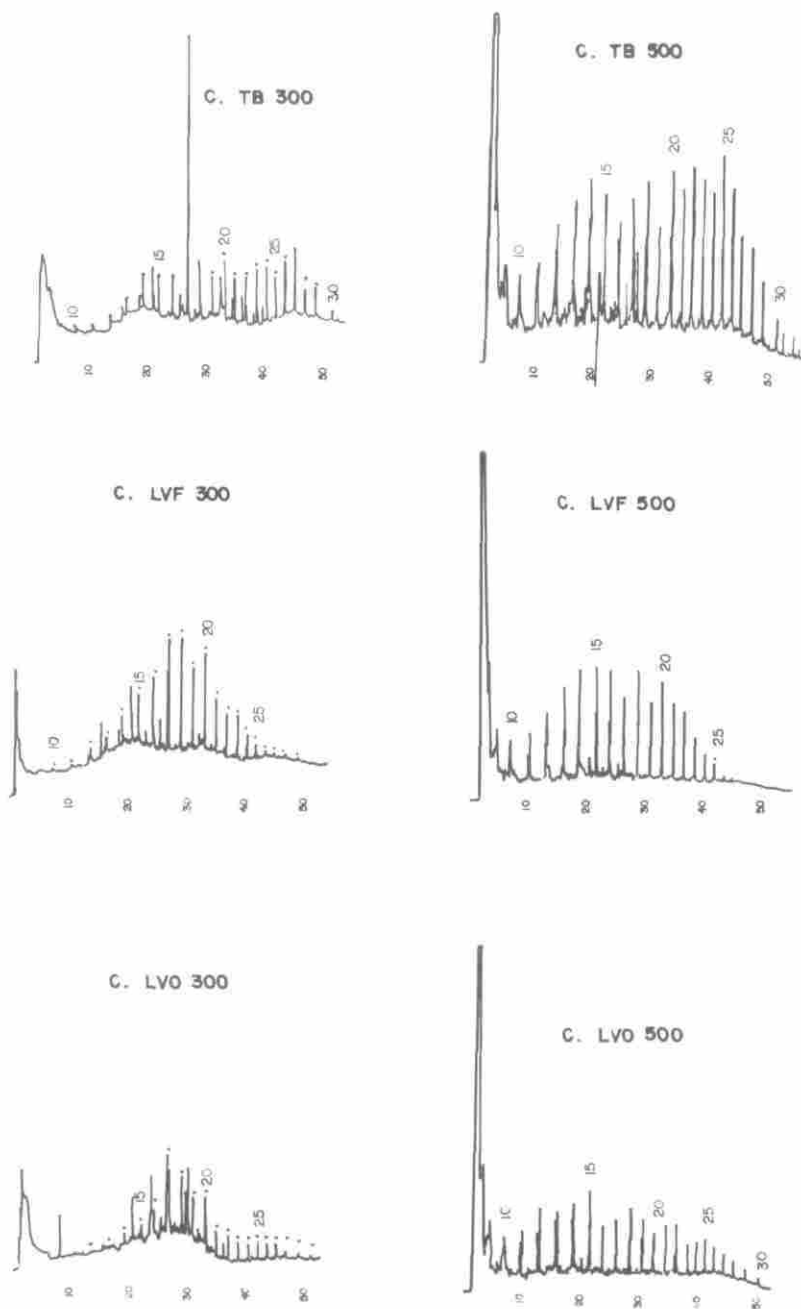
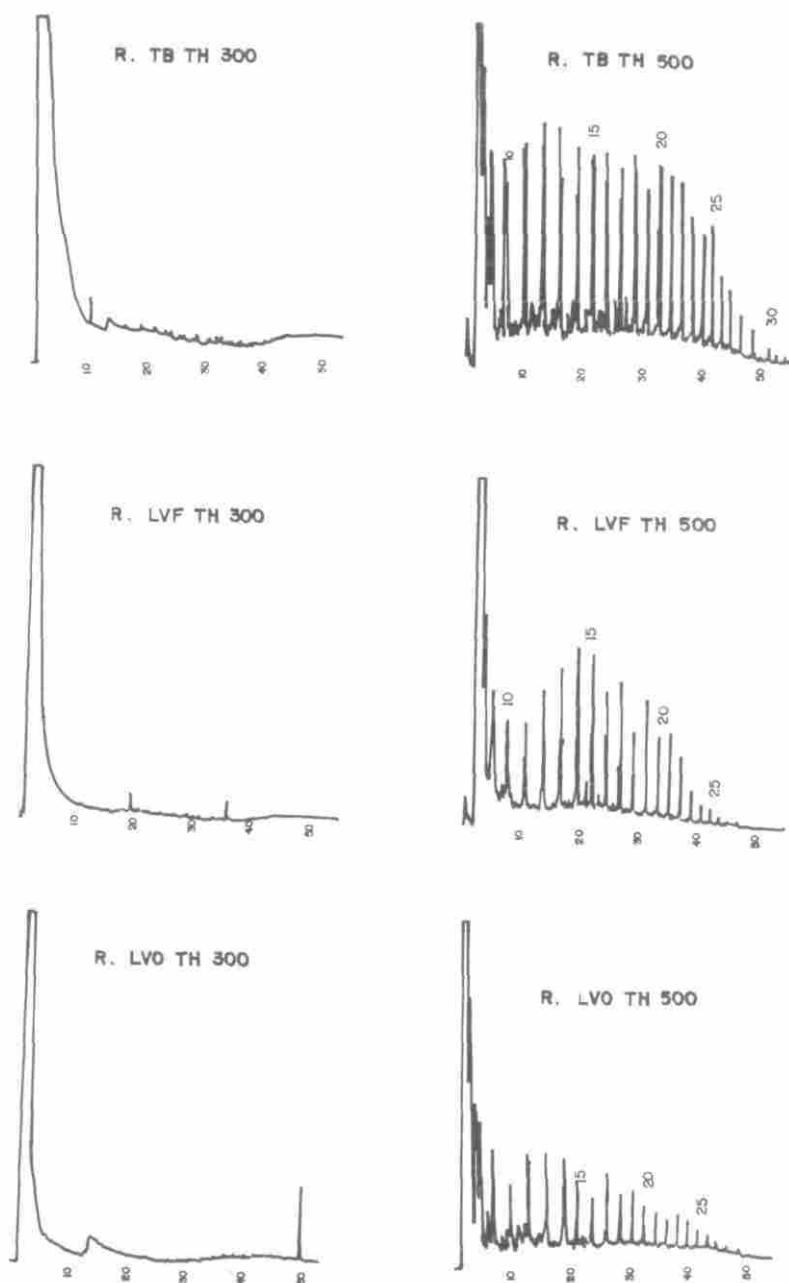


Figura 2.  
Cromatogramas de Extractos con Heptano  
Carbones: La Vega (LVF), La Vega Oxidado (LVO)  
y Tres Bancos (TB)



**Figura 3**  
Pirocromatogramas de los Carbones Utilizados  
La Vega (LVF), La Vega Oxidado (LVO), Tres Bancos (TB)





**Figura 4**

Pirocromatogramas de Residuos de Extracción

Solvente: Tetrahidrofurano (THF). Carbones: La Vega (LVF), La Vega Oxidado (LVO), Tres Bancos (TB)

se nota un corrimiento de la distribución hacia productos de menor número de C. En LVO la distribución es semejante a LVF pero con intensidades menores, lo que confirma la oxidación de n-alcános.

En las pirocromatografías a 500°C, en la parte inicial aparece un pico intenso que corresponde a diversas sustancias de bajo peso molecular entre las cuales se encuentran n-alcános hasta C<sub>9</sub> y luego un conjunto de dobletes, que son debidos a 1-alquenos-alcános corrientes (13, 14, 41, 42, 43). En el carbón TB la distribución de alcános se extiende más allá de C<sub>30</sub> y tiene máximos de intensidad en C<sub>14</sub> y C<sub>22</sub>; la LVF tiene una distribución con máximos en C<sub>15</sub> y C<sub>20</sub> pero los alcános sólo llega a C<sub>25</sub>, mostrando que también en los alquenos-alcános provenientes de pirólisis hay un desplazamiento en la composición hacia compuestos de menor longitud de cadena cuando se avanza en el rango. En la LVO disminuye la intensidad, lo cual indica la pérdida de cadenas laterales alquílicas durante el proceso de oxidación.

En la figura 4 aparecen los pirocromatogramas de los residuos de extracción con THF; a 300°C no se detectan alcános en ninguno de los carbones, indicando esto que los alcános fácilmente removibles han sido completamente extraídos. No obstante cuando estos mismos residuos se pirolizan a 500°C, aparece el perfil de alcános alquenos similar al de carbones originales. Esto sugiere que existen alcános atrapados en la matriz del carbón (32) o que se forman por la pirólisis de cadenas laterales. (13, 14, 41, 42, 43). Aunque resulta imposible descartar la presencia de alcános ocluidos, la persistencia del patrón de alquenos alcános aun después de extracción exhaustiva y sucesiva con diferentes solventes y la menor tendencia a generar alquenos por pirólisis a baja temperatura observada en los alcános, comparados con alquil aromáticos (42), muestran que estos compuestos se originan en la pirólisis de cadenas laterales o puentes alifáticos de la matriz macromolecular del carbón. (43, 44, 45, 46). Este tipo de estructuras, lo mismo que la de los alquil aromáticos detectados en extractos (47, 48, 49, 50) no hacen parte de las sustancias de partida de las plantas, por consiguiente deben haberse producido por reacciones internas entre compuestos provenientes de los lípidos y los derivados de la Lignina como ha sido sugerido por Dong y colaboradores (47). De esta manera tanto los alcános que permanecen sin transformarse como los que se generan por pirólisis de cadenas laterales o puentes (45) indican el grado de madurez de un carbón; estos últimos al formar parte de la estructura macromolecular del carbón deben jugar un papel muy importante en la determinación de las diferentes propiedades del carbón (50, 51, 52) y por consiguiente en los diversos procesos de utilización de este material.

## AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Química, por el tiempo otorgado a los investigadores para el desarrollo del trabajo; al CINDEC por el apoyo financiero y a la Subdirección Química de Ingeominas por permitirnos adelantar parte del trabajo en sus instalaciones.

## BIBLIOGRAFIA

1. Meyer, R. A., *Coal Structure*, Ed. R. A. Meyers, Academic Press, 1982, pp. 1-6.
2. Thomas, M. *Carbon and coal gasification*, NATO ASI series, serie E: Applied Science No. 105, Editor: José L. Figueroide y Jacob A. Moulijn, 1986, pp. 57-92.
3. Given, P. H., *Coal Science*, Vol. 2, Editado por M. Gorbaty, J. W. Larsen y I. Wendet, Academic Press, 1982, pp. 63-146.
4. Schobert, H. H., *The Chemistry of Hydrocarbon Fuels Butterworth-Heinemann Ltda*, London, 1991, pp. 113-155.
5. Haenel, M.W., *Fuel*, 1992, 71, 1211.
6. Krevelen, D. W. *Coal: Typology -Chemistry-Physics- Constitution*, Elsevier, Amsterdam, 1961.
7. Green, T.; Kovac, J.; Brenner, D. and Larsen, J. W.; *en Coal Structure*, Ed. R. A. Meyers, Academic Press, 1982, pp. 199-281.
8. Nishioka, M., *Fuel*, 1992, 71, 941.
9. Krichko, A. A. and Gagarin, S. G., *Fuel*, 1990, 69, 885.
10. Hessley, R. K.; Reasoner, J. W.; Riley, J. T., *Coal Science*, John Wiley and Sons, New York 1986. pp. 40-86.
11. Dong, J. K.; Katoh, T.; Itoh, H. and Ouchi, K., *Fuel*, 1988, 67, 284.
12. Vahrman, M. *Fuel*, 1970, 49, 5.
13. Chaffee, A. L.; Geofrey, J. P. and Johns, R. B., *Fuel*, 1983, 62, 303.
14. Ibid, *Fuel*, 1983, 62, 311.
15. Ouchi, K.; Itoh, S.; Makabe, M. and Itoh, H., *Fuel*, 1989, 68, 735.
16. Dong, J. K.; Katoh, T.; Itoh, H. and Ouchi, K., *Fuel*, 1986, 65, 1073.
17. Masakatsu, N.; Yoshida, T.; Philp P.; Gilbert, T., *Fuel*, 1985, 64, 102.
18. Thiel, J. and Wachoska, H., *Fuel*, 1989, 68, 758.
19. Drake, J. G.; Jones, D. E. and Gower J. L., *Fuel*, 1984, 63, 634.
20. Karlson, R. E.; Critchfield, S.; Vorkink, W. P.; Dong, J. Z.; Pugmire, R. J.; Lee, M. L.; Zhang, Y.; Shabtai, J.; Bartle, K. D., *Fuel*, 1992, 71, 19.
21. Kalema, W. S., *Fuel*, 1987, 66, 158.
22. Pisupati, S. V. and Scaroni, A. S., *Fuel*, 1993, 72, 531.
23. Calema, V.; Rausa, R.; Margarit R., Girardi, E., *Fuel*, 1989, 68, 1168.
24. Machug, E. A.; Dissel, C. F. and Kutznev, R., *Fuel*, 1991, 70, 647.
25. Clemens, A. H.; Matheson, T. W.; Linch, L. and Sakurous, R., *Fuel*, 1989, 68, 1162.

26. Calema, V.; Rausa, R.; Margarit, R. and Girardi, E., *Fuel*, 1988, 67, 764.
27. Kister, J.; Guiliano, M.; Mille, G. and Dou, H., *Fuel*.
28. Schwartz, D.; Hall p.j. and Marsh, H., *Fuel*, 1989, 68, 868.
29. Sfiht, H.; Legrand, A. P., *Advanced Methodologies in Coal Characterization*, Ed. Charcosset, H. Elsevier, 1990, pp. 115-132
30. Spiro, C. L.; Kosky, P. G., *Fuel*, 1982, 61, 1080.
31. Klotzkin, M. P., *Fuel*, 1988, 67, 104.
32. Dryden, I. G. C., *Chemistry of Coal Utilization Suppl. Vol.*, Wiley, New York, London, 1963, pp. 240.
33. Rincón, J. M., *Disertación Academia de Ciencias*. 1993.
34. Suuberg, E. M.; Lee, D.; and Larsen, J. W., *Fuel*, 1985, 64, 1668.
35. Sánchez, J. E., *Resultados No Publicados*.
36. Larsen, J. W.; Lee, D.; Schmidt, T. and Grint, A., *Fuel*, 1986, 65, 595.
37. Liotta, R.; Brons, G. and Isaacs, J., *Fuel*, 1983, 62, 781.
38. Ishizuku, T.; Takanohashi, T.; Ito, O. and Iino, M., *Fuel*, 1993, 72, 579.
39. Sharkey, Jr. A. G.; Mckarnetney, J. T. *Chemistry of Coal Utilization Suppl. Vol.*, Wiley, New York, 1981, pp. 175.
40. Hu, J. C., *Anal Chem.*, 1977, 49, 538.
41. Calkins, W. H.; Hagaman, E. and Zeldes, H., *Fuel*, 1984, 63, 1113.
42. Roberts, R. M.; and Sweenej, K. M., *Fuel*, 1984, 63, 904.
43. Ward, R. L. and Burnham, A. K., *Fuel*, 1984, 63, 909.
44. Ofosu-Asente, K.; Stock, L. M. and Zabransky, R. F., *Fuel*, 1989, 68, 56.
45. Calkins, W. H.; Housepias, B. K.; Dirkaez, G. R.; Blomquist, C. A. and Ruscic, L. *Fuel*, 1984, 63, 1226.
46. Winschel, R. A.; Wu, M. M. and Burke, P., *Int. Conf. of Coal Science*, Amsterdam 1987.
47. Dong, J. Z., *Fuel*, 1989, 65, 155.
48. Koplic, A., *Fuel*, 1984, 63, 1570.
49. Kershaw, J. R. and Koplic, A., *Fuel*, 1985, 64, 29.
50. Given, P. H. and Marzec, A., *Fuel*, 1988, 67, 242.
51. Singleton, K. E.; Cooks, R. G.; Wood, K. V.; Rabinovich, A. and Given, P. H., *Fuel*, 1987, 66, 74.
52. Kamiensky, B.; Pruski, U.; Gerstein, B. C. and Given, P. H., *Energy and Fuels* 1987, 1, 45.