

8.- SIMULACIÓ DE LES CORBES EXPERIMENTALS

8.1.- INTRODUCCIÓ

Per tal de saber quin grau d'aproximació tenen aquests mètodes cinètics respecte les dades experimentals obtingudes al laboratori s'han simulat les corbes a partir dels mètodes diferencials (equacions 11 i 14) i integrals (equació 17) proposats. La fiabilitat d'un mètode es mesura amb el grau d'aproximació de les dades experimentals amb les simulades. Cal tenir en compte que obtenir uns coeficients de correlació molt bons no significa que els paràmetres cinètics siguin representatius de les corbes experimentals. Per aquest motiu s'han simulat les corbes amb els paràmetres determinats de les equacions (11), (14) i (17). El programa utilitzat és el *Simnon* (Elmqvist *et al.*, 1986). *Simnon* és un programa que ajuda a solucionar equacions diferencials i equacions amb diferència. També serveix per simular sistemes dinàmics que estan formats per subsistemes. El tipus de simulació pot ésser continua o discreta. La versió original del *Simnon* va estar escrita per Hilding Elmqvist com a tesi el 1972. Al cap dels anys, ell i Tommy Essebova van introduir la versió del PC. Han sigut moltes les persones que han modificat lleugerament alguns aspectes del programa, però Dean Frederick ha escrit la darrera versió del programa *Simnon*. John Little ha incorporat les seves experiències amb el software desenvolupat en el PC. Existeixen 41 comandes que s'utilitzen en aquest programa.

8.2.- APLICACIÓ DEL PROGRAMA

L'interval de conversió considerat per simular les equacions és el mateix que el considerat en els respectius mètodes diferencials i integral. Les corbes s'han simulat a les velocitats de 5, 15 i 25 °C/min.

Les equacions diferencials i integral simulades i els programes implementats es presenten a continuació:

?? Mètodes diferencials

A.- S'ha simulat l'equació diferencial (5) utilitzant el programa *Simnon* a partir dels paràmetres cinètics obtinguts de l'equació (11).

$$\frac{d?}{dT} = \frac{A}{?} \cdot f(?) \cdot e^{-E/RT} \quad (5)$$

La simulació d'aquesta equació diferencial és continua. La simulació d'aquesta equació de forma continua requereix l'assignació d'una variable **STATE** (en el nostre cas la conversió) i la derivada associada, **DER**. El temps és una variable interna associada al programa que evoluciona de forma continua respecte la conversió. Cal dir que en el programa de simulació de l'equació (5) la variable temps correspon a la temperatura ja que en aquesta equació la temperatura és l'única variable respecte la conversió ja que la variació de la temperatura amb el temps és constant i igual a la velocitat d'escalfament (?).

L'estructuració d'aquesta equació en el *Simnon* respon al programa següent:

Programa 1.- Programa de simulació de l'equació (5) pel carbó de Mequinensa a la velocitat de 5°C/min.

```

Continuous system Mequinensa
state x                               Conversió
der dx                                 Derivada conversió
time te                                Temperatura
dx =(1/b)*g*A*1*exp(-m/te)           Equació diferencial
g=(1-x)*(1-x)*(1-x)*(1-x)*(1-x) }   Funció f(?)
l=sqrt(1-x) }
b:5                                    velocitat d'escalfament
x:0.10413                              Conversió inicial
a:3222547111                           Factor preexponencial
m:16177                                 Quocient E/R
end
    
```

L'estructuració del programa per la resta de mostres és el mateix però tenint en compte els paràmetres calculats al representar l'equació (11): velocitat d'escalfament, pendent, factor preexponencial, conversió inicial i la funció f(?) relacionada amb l'ordre de reacció obtingut pel millor coeficient de correlació.

B.- Experimentalment es registren tres variables: pèrdua de pes, temperatura i temps. Com s'ha esmentat, l'equació (5) només considera la variació de la conversió respecte la temperatura. En el següent programa s'ha simulat l'equació diferencial amb dues variables (temps i temperatura), comparant els resultats obtinguts. Aquesta simulació respecte el temps i temperatura parteix de l'equació (1):

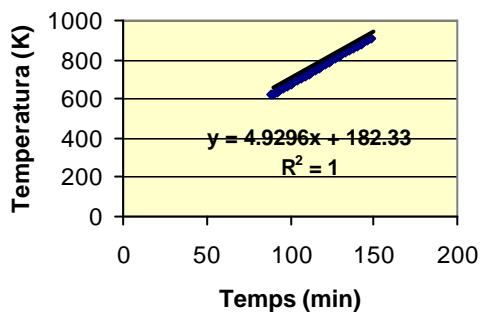
$$\frac{dx}{dt} = f(x) \cdot K(T) \quad (1)$$

on

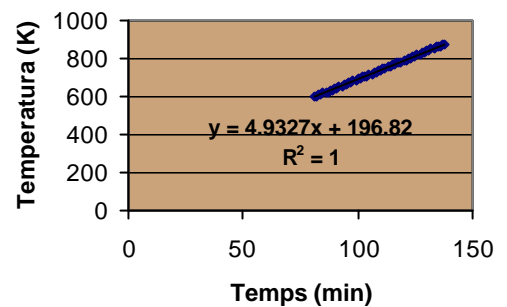
$$k(T) = A \cdot e^{-E/RT}$$

Per tal de poder simular l'equació s'ha d'establir la relació existent entre la temperatura i temps en l'interval considerat (**fig.1**). Aquesta equació s'ha simulat pels carbons de Mequinensa i Cañizara a la velocitat de 5°C/min.

Fig1. Relació temperatura/temps pel carbó de **A)** Cañizara **B)** Mequinensa a la velocitat de 5°C/min.



A)



B)

En la **figura 1** es pot observar que la relació entre temperatura i temps és perfectament lineal. Aquesta relació a les velocitats de 15°C/min i 25°C/min és molt bona també, ja que s'obtenen coeficients de correlació superiors a 0.99. La velocitat d'escalfament programada és de 5°C/min; en realitat són 4.92 i 4.93 (**fig.1**). Aquestes diferències són degudes a errors associats en les mesures per part de la termobalança. Pel programa de simulació es considera que la velocitat d'escalfament és la teòrica, és a dir 5°C/min, i per tant les relacions T vs t per Mequinensa és $T = 5t + 191.15$ i per Cañizara $T = 5t + 176.15$.

La simulació de l'equació (1) correspon al següent **programa** :

Programa 2.- Simulació de l'equació (1) per Mequinensa a la velocitat de 5°C/min.

```

discrete system corba2

state x
new nx
time k
tsamp ts
nx=x+(ts-k)*b*g*A*exp(-m/te)
te=5*k+191.15
g=(1-x)*(1-x)*(1-x)*(1-x)*sqrt(1-x)
ts=k+1
b:5
x:0.10413
a:1.58500408E10
m:16183
end
    
```

C.- Una altra equació diferencial simulada és la (14). Aquest tipus de simulació és també continua. Per tal d'adaptar l'equació (14) al programa cal considerar dues variables: y i conversió (?):

$$\frac{d^2 y}{dT^2} = y \qquad \frac{d^2 x}{dT^2} = dy$$

$$T^2 \cdot \frac{d^2 x/dT^2}{dx/dT} = \frac{E}{R} \cdot \frac{n}{1-x} \cdot \frac{dx}{dT} T^2 \qquad (14)$$

Considerant aquestes dues variables el programa és el següent:

Programa 3.- Simulació de l'equació (14) per Mequinensa a la velocitat de 15 °C/min.

```

Mequinensa 15
continuous system md2
state x y                               Variables conversió i derivada conversió
der dx dy                                Derivades de les variables
time te                                  Temperatura
dy =sqr(1/te)*y*(m-y*Te*Te*(n/(1-x)))   Equació (14)
dx = y
b:15                                      Velocitat d'escalfament
y: 0.00076                                Estat inicial de la variable y
x:0.1056                                  Estat inicial de la variable x
n:2.92                                    Ordre reacció
m:62486                                    Quocient E/R
end
    
```

?? Mètodes integrals

L'equació simulada que representa els mètodes integrals és la (17) lleugerament modificada:

$$g_m(?) = g_n(?) + (1/?) (T_n - T_m) A e^{-E/RT_i} \qquad (43)$$

A part de la variable g(?) cal simular la variació de la conversió amb la temperatura ja que és una variable intrínseca associada a la variable g(?). La simulació de la conversió respecte la temperatura consisteix en discretitzar l'equació (6) de la forma:

$$T = \frac{\Delta T}{1-x} \cdot e^{(-E/RT)}$$

Considerant l'interval de temperatura $[T_n, T_m]$ l'equació resultant és:

$$\frac{(T_m - T_n)}{(T_m - T_n)} = \frac{A}{?} (1-?)^n \cdot e^{(-E/RT)} \quad (44)$$

La simulació és del tipus discret i per tant les equacions utilitzades són amb diferència. La variable es designa de la mateixa manera que en el sistema continu mitjançant l'enunciat **STATE**. **NEW** s'utilitza per assignar la variable nx que representa el nou valor de la variable (x_{k+1}). **NEW** és semblant a **DER** per sistemes continus. Per simular equacions amb diferència és necessari introduir un estat el qual designi cada quin interval de temps la variable ha de canviar. Aquest estat es designa per la variable **TSAMP**. Aquest interval (k) és igual a la velocitat d'escalfament ja que les dades experimentals s'obtenen per cadascun dels intervals de velocitat d'escalfament programats (5°C, 15°C, 25°C).

El programa s'ha simulat pels carbons de Mequinensa, Cañizara i per les pissarres de Ribesalbes-7 i Ribesalbes-3 a les velocitats de 5, 15 i 25°C/min.

L'estructuració de les equacions integrals (43) i (44) en els programes per ésser simulades és la següent:

Programa 4.- Simulació de les equacions (43) i (44) per Mequinensa a la velocitat de 15°C/min.

Discrete system integral	
state g x	<i>Variables g i x(conversió)</i>
New ng nx	<i>Derivades de g i x</i>
time Te	<i>Temperatura</i>
TSAMP ts	
ng=g+(1/b)*A*(ts-te)*exp(-m/ti)	<i>Equació (43)</i>
nx=x+(1/b)*f*r*A*(ts-te)*exp(-m/ti)	<i>Equació (44)</i>
f= sqrt((1-x)*(1-x))	<i>Funció f(?)</i>
r=sqrt(sqrt((1-x)*(1-x)*(1-x)))	
ti = (ts+te)/2	
ts=te+k	<i>Evolució discreta del temps cada període k</i>
k: 15	<i>Període de temps canviant</i>
b: 15	<i>Velocitat d'escalfament</i>
x: 0.1056	<i>Conversió inicial</i>
g: 0.13858473	<i>Variable g (?) inicial</i>
a: 299028725.9	<i>Factor preexponencial</i>
m:14187	<i>Quocient E/R</i>
end	

Programa 5.- Simulació de les equacions integrals (43) i (44) per Cañizara a la velocitat de 15°C/min

Discrete system integral**state** g x**New** ng nx**time** te**TSAMP** ts $ng = g + (1/b) * A * (ts - te) * \exp(-m/ti)$ $nx = x + (1/b) * f * A * (ts - te) * \exp(-m/ti)$ $f = (1 - x) * \text{sqrt}(1 - x)$ $ti = (ts + te) / 2$

ts=te+k

k:15

b:15

x:0.16707

g: 0.23174051

a:1494123.343

m:11458

end

8.3.- RESULTATS OBTINGUTS

S'han comparat diferents corbes simulades amb les dades experimentals obtingudes al laboratori. La nomenclatura utilitzada per les corbes simulades són: **MD1**: Simulació de l'equació diferencial (5); **MD2**: Simulació de l'equació diferencial (14); **MI**: simulació de les equacions integrals (43) i (44).

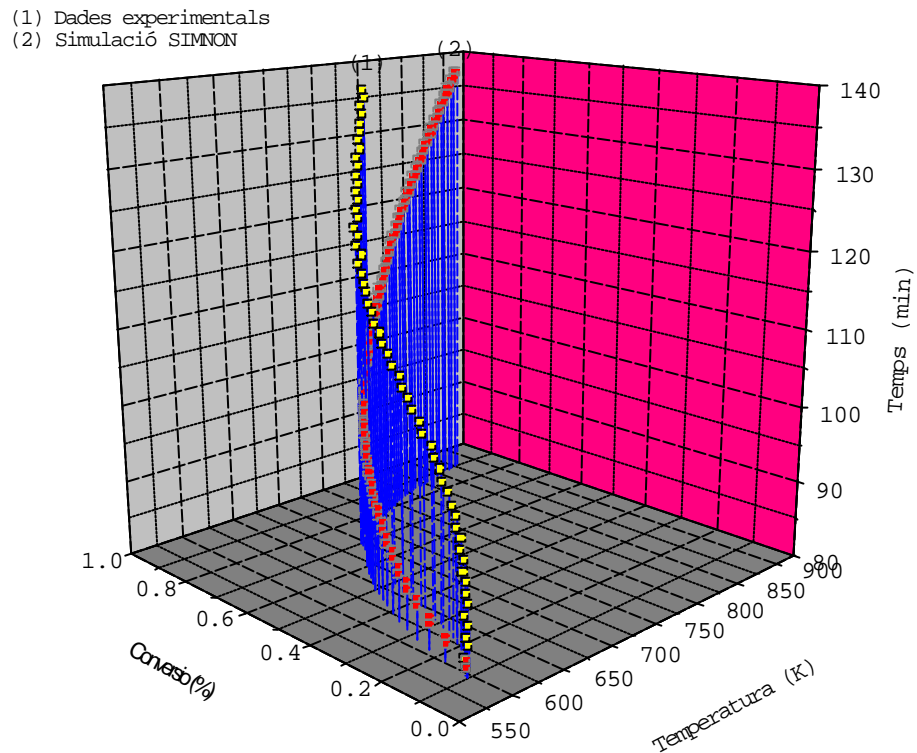
Les corbes simulades per Mequinensa es presenten en la **fig.2**.

Fig.2.- Representació de les corbes simulades i les dades experimentals per Mequinensa a diferents velocitats.

POWERPOINT-MODELSIMNON1.PPT

La simulació de l'equació (1) corresponent al **programa 2**, juntament amb les dades experimentals (α , t , T) obtingudes a la velocitat de 5 °C/min es presenten en la **fig.3**.

Fig.3.- Simulació de l'eq.(1) considerant tres variables per Mequinensa a 5°C/min.



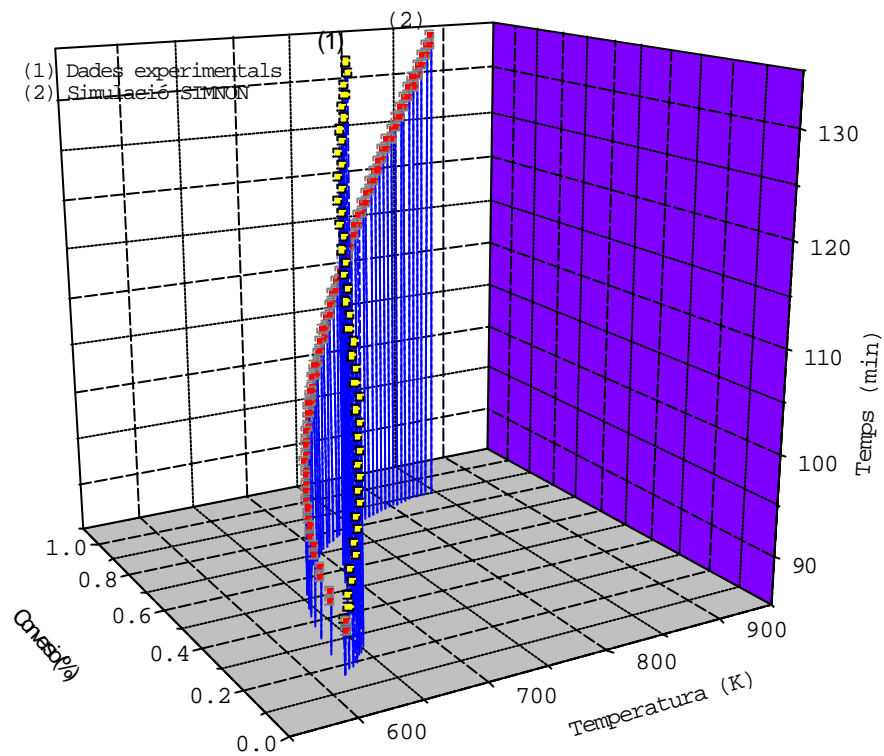
S'observa que la corba simulada no s'aproxima massa a l'experimental. Aquesta descoincidència sorprèn si tenim en compte que el coeficient de correlació obtingut per aquest mètode és molt bo i a més els paràmetres cinètics s'aproximen molt als obtinguts al considerar dues variables [eq.(11)]. Això vol dir que malgrat obtenir coeficients de correlació molt bons, els paràmetres cinètics obtinguts a partir de la millor linealitat d'una recta no són representatius de la degradació tèrmica que té lloc.

Les corbes simulades per Cañizara pels mètodes MD1, MD2 i MI es presenten a les **fig.4**.

Fig.4.- MODEL SIMNIN CAÑIZARA

La simulació de l'equació 1) corresponent al **programa 2** juntament amb la corba experimental obtinguda a la velocitat de 5°C/min és presenta en la **fig.5**.

Fig.5.- Simulació de l'equació (1) considerant tres variables (ρ , t , T) pel carbó de Cañizara.



S'observa, igual que en el carbó de Mequinensa que la corba experimental s'allunya bastant de la simulada. El raonament és el mateix: el mètode basat en la millor linealitat d'una recta obté una paràmetres cinètics no representatius de les dades experimentals. Seguidament també és presenten les corbes simulades pels diferents mètodes per Calaf (**fig.6**), Ribesalbes-7 (**fig.7**) i Ribesalbes-3 (**fig.8**)

CAÑIZARA

POWERPOINT-MODELSIMNON1.PPT

Fig.3.- Representació de les corbes simulades i les dades experimentals per Cañizara a diferents velocitats

Fig.4.- Representació de les corbes simulades i les dades experimentals a diferents velocitats per Calaf.

POWERPOINT-MODELXIMNON1.PPT

8.4.-DISCUSSIÓ DE RESULTATS

A partir de la comparació de les corbes simulades amb les dades experimentals es pot deduir que:

✂✂ El mètode diferencial MD1 simulat a partir de l'equació (11) és el que s'aproxima més a les dades experimentals.

✂✂ Les dades obtingudes a partir del mètode MD1 s'aproximen més a les dades experimentals quan:

- La descomposició té lloc en una sola etapa i la conversió és constant al llarg de la mateixa.
- L'energia d'activació és manté gairebé constant al llarg de la reacció de descomposició com és el cas de Cañizara.

✂✂ El mètode integral simulat a partir de les equacions (43) i (44) no és un mètode massa vàlid. El mètode és vàlid quan la descomposició té lloc en una sola etapa i l'energia d'activació és constant amb la temperatura i la conversió, com sembla ser el cas de Cañizara.

✂✂ La corba simulada basada en l'eq.(14) s'aproxima molt poc a les dades experimentals. Com ja s'afirmava anteriorment aquest mètode no té massa validesa.

✂✂ Així doncs la corba simulada basada amb el mètode MD1 (eq.11) és el que s'aproxima més a les dades experimentals. Per tal de millorar més l'aproximació de les dades experimentals amb les simulades, es proposa una metodologia basada en algorismes de mínims quadrats no lineals (NLS). Aquest mètode es basa en minimitzar l'error entre les dades experimentals i les calculades mitjançant un procediment iteratiu anomenat *fitting*. Aquest mètode s'ha realitzat a la velocitat de 5°C/min en totes les mostres i l'interval objecte estudi ha estat al voltant de la temperatura on la pèrdua de pes és màxima. Aplicant aquest mètode hom s'adona que els paràmetres cinètics obtinguts en base a la millor linealitat no són representatius de la degradació que té lloc encara que els coeficients de correlació siguin molt bons, o fins i tot si la corba simulada s'aproxima a l'experimental.

Cal esmentar també la novetat d'aquest estudi ja que no existeixen referències prèvies de l'aplicació del programa SIMNON o un programa semblant en carbons i pissarres bituminoses així com no existeixen referències de l'aplicació del model matemàtic NLS, aplicat en els següents apartats, per les mateixes mostres.

SIMULACIÓ

En la nova simulació s'han considerat diferents etapes i s'han calculat els paràmetres cinètics mitjançant el mètode diferencial basat en l'eq. (11). Els resultats obtinguts es presenten en la **taula** ---

Ti-Tf [K]	M	Ea	Orden	LnA	n	r2
MEQUINENSA						
596.15-606-.15	11.688	97.174032	14.324	14.326	14	1
611.15-715.15	9246.90.0	76.8787266	86.794	86.796	2	0.9971
719.15-744.15	18.630	154.88982	23.427	23.429	5	0.9985
CALAF						
1er pic						
533.15-577.15	10.229	85.043906	14.022.00	15.631.44	7	0.9927
>577.15					>40	
Rib-7						
690.15-719.15	11233	93.391162	91.311.00	92.920.44	1	0.991
724.15-754.15	28577	237.589178	29.286.00	30.895.44	15	0.999
Rib-3						
650.15-660.15	12920	107.41688	14.788.00	16.397.44	29	1
665.15-690.15	16960	141.00544	19.435.00	21.044.44	15	0.995
695.15-764.15	23117	192.194738	28.009.00	29.618.44	14	0.9956

El rang de temperatures marcat en negreta correspon a l'interval on s'inclou la temperatura màxima de pic.

Els programes de simulació utilitzats són els següents:

BIBLIOGRAFIA(S'HA PASSAT AL DOCUMENT BIBLIOCINETICA)

ANTAL M.J. I VARHEGYI G. (1997): Impact of Systematic Errors on the determination of Cellulose Pyrolysis Kinetics. *Energy & Fuels* **11**, 1309-1310.

ANTAL M.J., VARHEGYI G. I JAKAB E. (1998): Cellulose Pyrolysis Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**, 1267-1275.

BARRET P. (1973): *Cinetique Heterogene*, Gauthier-Villars, Paris.

BRAUN R.L. i BURNHAM A.K. (1987): Analysis of chemical reaction kinetics using a distribution of activation energies and simpler models. *Energy & Fuels* **1**, 153-161-

BROWN M.E. (1966): *Introduction to Thermal Analysis*. Chapman and Hall. London.

BROWN M.E., DOLLIMORE D. I GALWEY A.K. (1980): Reactions in the solid State. *Comprehensive Chemical Kinetics*, 22. Elsevier. Amsterdam.

BURNHAM A.K. (1990): Pyrolysis Kinetics and composition for Posidonia Shale. Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-ID-105871.

BURNHAM A.K. (1998): Comment on "experiments on the role of water in petroleum formation" by M.D. Lewan. *Geom. et Cosmochim. Acta* **62**, 2207-2210.

CARRASCO F. (1993): *Thermochim. Acta*, **213**, 115.

COATS A. W. I REDFERN J.P. (1964): Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, **201**, 68-69.

COLLETT G.W. I RAND B. (1980): Thermogravimetric investigation of the pyrolysis of pitch materials. A compensation effect and variation in kinetic parameters with heating rate. *Thermochimica Acta* **41**, 153-165.

CRIADO J.M., ORTEGA A. I GOTOR F. (1990): Correlation the shape of controlled-rate thermal analysis curves and the kinetics of solid-state reactions. *Thermochimica Acta* **157**, 171-179.

DELMON B. (1969): Introduction a la Cinetique Heterogene, Editions Technip, Paris.

DOLLIMORE D. I READING M. (1993): Treatise on Analytical Chemistry, Part I, Vol13. 2^a edició.

DOYLE C.D. (1962): J. Appl. Polymer Sci., **6**, 639.

ELMQVIST H., ASTRÖM K.J., SCHÖNTHAL T. (1986): *Simnon User's Guide for MS-DOS Computers*, Versió 1. Department of Automatic Control. Sweden.

FREEMAN H.L. I CARROLL B. (1958): The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. *J. Phys. Chem*, **62**, 394-397.

FRIEDMAN H.L. (1963): Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermo-gravimetry. Applications to a phenol plastic. *J. Polymer Sci*, **6C**, 183-195.

GALWEY A.K. (1982): Proc. 7th Int. Conf. Thermal Analysis, Wiley-Heyden, Chichester, 1, 38.

GE E. I WERT C. (1990): Spatial Variation of Organic Sulfur in Coal. Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels . (Eds.) 317-325. Am. Chem. Soc., Wastington.

HALIKA I. I ECONOMACOU A. (1993): *Int. J. Chem. Kinet.* **25**, 609

OPFERMANN J. I KAISERSBERGER E. (1992): An advantageous variant of Ozawa-Flynn-Wall analysis. *Thermochimica Acta* **203**, 167-175.

KEATTCH C.J. I DOLLIMORE D. (1975): Introduction to Thermogravimetry. 2nd ed. Heydon. 45

KREIN E.B., AIZENSHTAT Z. (1993): *Org. Chem.* **58**, 6103-6108.

KISSINGER H.E. (1959): *Analyt. Chem.*, **29**, 1702.

KÖK M.V. (1997): Thermal Analysis of Beypazari Lignite. *Journal of Thermal Analysis* **49**, 617-625.

KÖK M.V., HUGHES R. I PRICE D. (1997): Combustion Characteristics of crude oil-limestone mixture. High pressure thermogravimètric analysis and their relevance to in-situ combustion. *Journal of thermal Analysis* **49**, 609-615.

KROUSE H.R. I YONGE C.J. (1990): Carbon Isotope Fractionation during Oxidation of Light Hydrocarbon Gases. *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*. 633-641. Am. Chemical Society. Eds. Orr W. I White C.

LE CLAIRE A.D. (1976): in *Treatise on Solid State Chemistry*, Plenum Press, New York, Vol.4, p-1

LEVCHIK S.V., BOLVANOVICH E.E., LESNIKOVICH A.I., IVASHKEVICH O.A., GAPONIK P.N. I VYAZOVKIN (1990): *Thermochimica Acta* **168**, 211

LEWAN M.D. (1998): Reply to the comment by A.K. Burnham on "Experiments on the role of water in petroleum formation. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **62**, 2211-2216.

LINERT W. I JAMESON R.F. (1989) *Chem. Soc. rev.* 18,477.

MAES I.I., GRYGLEWICZ G., YPERMAN J., FRANCO D.V., MULLENS J. I VAN POUCKE L.C. (1997): Effect of calcium and calcium minerals in coal on its thermal analysis. *Fuel* **76**, 143-147.

MARTIN G. (1993). In *Supplement S: The chemistry of the sulphur-containing functional groups*; S. Patai and Z. Rappoport, Eds; John Wiley & Sons: Chichester, 395-437.

MIANOWSKI I.A. I RADKO T. (1992): Isokinetic effect in coal pyrolysis. *Fuel* **72**, 1537-1540.

NARAYAN R. I ANTAL M.J. (1996): Thermal lag, fusion and the compensation effect during Biomass Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 1711-1721.

NAWADA H.P. (1994): *Thermochim. Acta*, **242**, 239.

OPFERMANN J. I KAISERSBERGER E. (1992): An Advantageous variant of the Ozawa-Flynn-Wall analysis. *Thermochimica Acta* **203**, 167-175.

OZAWA T. (1992): Estimation of activation energy by isoconversion methods. *Thermochimica Acta* **203**, 159-165

POPESCU C., SEGAL E. (1998): Critical Considerations on the methods for evaluating Kinetic Parameters from Nonisothermal Experiments. *International Journal of Chemical Kinetics* **30**, 313-327.

POPESCU C., SEGAL E. (1996): *Thermochimica Acta* **235**, 11.

POPESCU C. (1996): *Thermochim. Acta* **285**, 309.

Popescu C., Segal E. I Oprea C. (1992): *J. Thermo. Anal.*, **38**, 929.

Popescu C. i Segal E. (1983). *Thermochim. Acta*, **70**, 359.

Raghavan V. I Cohen M. (1975): in *Treatise on Solid State Chemistry*, Plenum Press, New York, vol.5, p.67.

REYNOLDS J.G., BURNHAM A.K., i MITCHELL T.O. (1995): Kinetic analysis of California petroleum source rocks by programmed temperature micropyrolysis. *Org. Geochem.* **23**, 109-120.

RUBLE T.E. (1996): Geochemical investigation of the mechanisms of hydrocarbon generation and accumulation in the Uinta basin, Utah. Ph.D. Dissertation, Univ. Oklahoma.

SEGAL E. I FATU D. (1983): *Introduction to Non-Isothermal Kinetics*. Editura Academiei, RSR: Bucharest. Cap.5

SBIRRAZZUOLI N., GIRAULT Y., ELEGANT L. (1995): *Thermochimica Acta* **260**, 147.

SEGAL E., URBANOVICI I POPESCU C. (1996): *Thermochim. Acta* **274**, 173.

SESTAK J., SATAVA J., I WENDLANDT W. W. (1973): *Thermochim. Acta* **7**, 333.

SESTAK J. I BERGGREN G. (1971): *Thermochim. Acta* **3**, 1.

SHARP J.H., BRINDLEY G.W. I NARAHARI ACHAR B.N. (1966): *J.Amer. Ceram. Soc.* **49**, 379-382.

SHMID R. I SAPUNOV V.N. (1982): Non-formal Kinetics, Verlag Chemie, weinheim e.a.

STROME K.O.(1990): *Thermochim Acta* **161**, 1.

STOCK L.M. I WOLNY R. (1990). Elemental Sulfur in Bituminous Coals. Geochemistry of Sulfur In Fossil Fuels. (Eds.). 241-248. Am. Chem. Soc., Washington.

TANNENBAUM E. I AIZENSTAT Z. (1985). Formation of immature asphalt from organic-rich carbonate rocks-I. Geochemical correlations. *Org. Geochem.* **8**, 181-192.

TANAKA H. (1995): Thermal analysis and kinetics of solid state reactions. *Thermochim. Acta* **267**, 29-44.

TORRES- ORDÓÑEZ R.J., CALKINS W.H. I KLEIN M.T. (1990): Distribution of Organic-Sulfur-Containing Structures in High Organic Sulfur Coals. Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels. (Eds.) 289-295. Am. Chem. Soc., Washington.

VACHUSKA I., VOBORIL M. (1971): *Thermochim. Acta*, **2**, 379.

VAIRAVAMURTHY A., MOPPER K. (1989): In Biogenic sulfur in the environment. E.S. Saltzman I W.C. Cooper , Eds.; Am. Chem. Soc., Washington D.C. Vol.393, 231-242

VAIRAVAMURTHY A., MANOWITZ B. LUTHER G.W. III, JEON Y.J. (1993): *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1619-1623.

VOGUE H.H. i GOOD G.M. (1949): Thermal cracking of higher paraffins. *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 593-597.

VORONKOV M.G., DERYAGINA E.N. (1990): In Chemistry of Organosulfur Compounds-General Problems; L.I. Belen'kii, Ed.; Ellis Horwood: Chichester pp.48.

VYAZOVKIN S.V. (1996): A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data. *Int. J. Chem. Kinet.* **28**, 95-101

VYAZOVKIN S.V. I LESNIKOVICH A.I. (1990): *Thermochimica Acta* **165**, 273

VYAZOVKIN S.V., LESNIKOVICH A.I. I LYUTSKO V.A. (1990): *Thermochim. Acta* **165**, 17.

VYAZOVKIN S.V., GORYACHKO V. I LESNIKOVICH A.I. (1992): *Thermochimica Acta* **197**, 41

VYAZOVKIN S.V., GORYACHKO V., BOGDANOVA V. I GUSLEV V. (1993a): *Thermochim. Acta* **215**, 325.

VYAZOVKIN S.V., LEVCHIK G.F, GORYACHKO V.I., VYAZOVKINA A.I., I LESNIKOVICH A.I., (1993b): *Thermochim. Acta* **215**, 315

VYAZOVKIN S. I LINERT S. (1995): inetic Analysis of Reversible thermal decomposition of solids. *Int. J. Chem. Kinet.* **27**, 73-83

VYAZOVKIN S. (1993): *Thermochim. Acta* **223**, 201

VYAZOVKIN S., BOGDANOVA V.V., KLIMOVTSOVA I.A. I LESNIKOVICH A.I. (1991): *J. Appl. Polim. Sci.* **42**, 2095.

Vyazovkin S., (1994): *Thermochim. Acta* **236**,1

WILBURN F.W. (1999): The determination of kinetic parameters from DTG curves- fact or fiction?. *Thermochimica Acta* **340-341**, 77-87

WILLIAMSON M.A., RIMSTIDT J.D. (1992): *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3867-3880.

ZSAKÓ J. (1996): Kinetic analysis of thermogravimetric data XXIX. Remarks on the 'many curves' methods. *Journal of Thermal Analysis* **46**, 1845-1864.