

CATALIZADORES DE Co, Fe Y Ni SOPORTADOS SOBRE COQUE PARA LA LICUEFACCIÓN DIRECTA DE CARBÓN

Co, Fe AND Ni CATALYSTS SUPPORTED ON COKE FOR DIRECT COAL LIQUEFACTION

CATALISADORES DE Co, Fe E Ni NUM SUPORTE DE COQUE PARA A LIQUEFAÇÃO DIRECTA DE CARVÃO

José A. Jiménez¹, Óscar A. Villalba¹, Luis I. Rodríguez², Orlando Hernández¹,
Yazmin Y. Agámez¹, José de J. Díaz¹

Recibido: 31/12/07 – Aceptado: 31/07/08

RESUMEN

Se prepararon catalizadores de metales de transición soportados en coque por impregnación con una solución del complejo de metal-tiourea, obtenido a partir de las sales precursoras de cloruro de cobalto, cloruro de níquel o sulfato de hierro y amonio. La formación del sulfuro sobre la superficie del soporte se realizó mediante la descomposición del complejo. Los catalizadores producidos se usaron en la licuefacción directa de un carbón bituminoso medio volátil (Yerbabuena N° 1) de Cundinamarca en un reactor Parr discontinuo de 250 mL a 723 K y una presión de hidrógeno de 8,0 MPa en presencia de tetralina como solvente donador de hidrógeno, con un tiempo de residencia de una hora. Los resultados de los ensayos catalíticos muestran, para todos los catalizadores, una buena conversión del

carbón y rendimientos significativos en la fracción de aceites e indican que el método de preparación propuesto del catalizador es efectivo y, eventualmente, permitiría reemplazar los procesos convencionales de sulfuración con H₂S.

Palabras clave: carbón, licuefacción directa, catálisis, metales de transición.

ABSTRACT

Transition metal catalysts supported on coke were prepared by impregnation with a solution of complex of metal-thiourea, that is produced from salt precursors of cobalt chloride, nickel chloride or iron sulfate and ammonium. Sulphide formation on the support surface was generated by decomposition of the metal complex. The catalysts obtained were used in direct coal liquefaction of a medium volatile bi-

1 Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Bogotá, Colombia. jddiazv@unal.edu.co

2 Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Bogotá, Colombia.

tuminous coal (Yerbabuena N° 1) from Cundinamarca using a 250 mL Parr reactor at 723 K, and a hydrogen pressure of 8.0 MPa, with a reaction time of 1 h and using tetralin as hydrogen-donor solvent. The catalytic results show, for all samples, both a good coal conversion and an enhancement of the yield of oils, this indicates that the proposed preparation method of catalyst is effective and, that eventually, the H₂S sulphidation conventional process could be replaced.

Key words: coal, direct liquefaction, catalysis, transitions metals.

RESUMO

Foram preparados catalisadores de metais de transição num suporte de coque por impregnação com uma solução do complexo de metal-tiourea, obtidos a partir dos sais precursores de cloreto de cobalto, cloreto de níquel ou sulfato de ferro y amônia. A formação de enxofre sobre a superfície do suporte foi realizado mediante a descomposição do complexo. Os catalisadores produzidos foram usados na liquefação directa de um carvão betuminoso meio volátil (Yerbabuena No1) de Cundinamarca num reactor Parr descontínuo de 250 ml a 723 K y uma pressão de hidrogênio de 8,0 MPa na presença de tetralina como solvente doador de hidrogênio, com um tempo de residência de 1 hora. Os resultados dos ensaios catalíticos mostram, para todos os catalisadores, uma boa conversão do carvão e rendimentos significativos na fracção orgânica e indicam que o método de preparação proposto do catalisador é efectivo e, eventualmente, permitiria substituir os processos convencionais de sulfuração com H₂S.

Palavras-chave: carvão, liquefação directa, catálisis, metais de transição.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la obtención de productos energéticos alternativos es de gran interés, y por tanto ha reactivado los estudios sobre la transformación del carbón hacia combustibles líquidos vía licuefacción catalítica (1-4). La licuefacción directa de carbón es un proceso complejo que combina un componente físico y uno químico. Inicialmente por acción del solvente, se remueve el material soluble cuyas características dependen del tipo de carbón y de la naturaleza del solvente y, posteriormente en las condiciones de presión y temperatura propias del proceso, ocurren reacciones como termólisis, hidrogenación, dealquilación, desulfuración, denitrogenación, deshidratación, condensaciones y rompimientos de estructuras hidrocarbonadas cíclicas en hidrocarburos de cadena abierta; adicionalmente se llevan a cabo reacciones retrogresivas cuando se estabilizan los radicales libres por transferencia de hidrógeno dado como resultado la formación de estructuras orgánicas refractarias (5). El hinchamiento con solventes muestra un efecto benéfico como lo presentan Rincón y colaboradores (6) al licuar tres carbones bituminosos con tetralina, aceite antracénico, crudo de castilla y mezclas de estos, efecto que se confirmó en el trabajo de O. Mendoza (7) cuando el prehinchamiento con tetrahidrofurano produjo un aumento en la conversión del carbón.

En la licuefacción directa de carbón se utilizan sulfuros metálicos como catalizadores, los cuales son muy activos en el

proceso de hidrogenación debido a que favorecen la transferencia de hidrógeno gaseoso a la matriz carbonosa (8-12). Sakanishi y colaboradores (13) y Priyanto y colaboradores (14) prepararon sulfuros soportados sobre negro de humo y nanopartículas de carbón mediante la impregnación de los soportes con las sales de hierro y níquel, y posterior sulfuración *in situ* con H₂S. Los métodos tradicionales de preparación de catalizadores de sulfuros metálicos soportados implican una serie de procesos, que incluyen la obtención del óxido metálico sobre la superficie del soporte y el empleo del sulfuro de hidrógeno para la activación del catalizador. Por esta razón, en el presente trabajo se prepararon soluciones acuosas de los complejos Co-tiourea, Fe-tiourea y Ni-tiourea que se impregnaron sobre coque y se probaron en la reacción de licuefacción directa de carbón. Este método de preparación de los catalizadores, que no ha sido reportado en la literatura, es interesante porque permite preparar de manera sencilla el catalizador y activarlo por tratamiento térmico.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Como soporte se empleó coque con un tamaño de partícula de 215 μm obtenido a partir de un carbón colombiano. La morfología del soporte se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a una microsonda EDAX en un equipo FEI Quanta 2000 con detector SSD (detector de estado sólido, para electrones primarios). Los ensayos de licuefacción se realizaron con el carbón Yerbabuena No. 1 del departamento de Cundinamarca, el cual se molió, se tam-

izó para seleccionar la fracción entre 125 y 75 μm y se secó a 393 K durante 2 h.

Preparación de complejos e impregnación

La fase activa de los catalizadores se obtuvo mediante la preparación de los complejos Co-tiourea, Fe-tiourea y Ni-tiourea, impregnación de los soportes y posterior descomposición térmica (15-17). Para la preparación del complejo Co-tiourea, se disolvieron 19,0 mmoles de CoCl₂·6H₂O en 120 mL de butanol caliente, luego se adicionaron lentamente 50,0 mmoles de tiourea con agitación constante. Los complejos Fe-tiourea y Ni-tiourea se prepararon utilizando como sales precursoras Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O y NiCl₂·6H₂O. Para cada uno de los catalizadores se mezcló una solución acuosa de 2,0 mmoles de la sal en 10 mL de agua con una solución de 10,0 mmoles de tiourea en 10 mL de agua a temperatura ambiente y con agitación constante.

La impregnación del soporte se realizó a temperatura ambiente bajo vacío y con agitación ultrasónica durante 30 minutos. La solución del complejo se adicionó a un flujo de 1 mL/min en condiciones de vacío y agitación ultrasónica. El soporte impregnado se activó por calentamiento a 443 K por 6 h.

Licuefacción de carbón

Los ensayos se realizaron en un reactor a presión Parr de 250 mL con control de temperatura y de agitación. Se cargaron 15,0 g de carbón seco (o coque), 25,0 g de tetralina como solvente y 1,5 g de catalizador. El reactor se selló y purgó con nitrógeno antes de su presurización con hidrógeno hasta 8,0 MPa. La carga se

calentó a una velocidad de 9 K/min hasta 723 K, temperatura a la cual se dejó reaccionar durante 1 h. Los productos líquidos y sólidos se recuperaron del reactor por lavado con THF. El líquido se separó del sólido por filtración y al sólido remanente se le hizo extracción en un soxhlet por 24 h con THF. Los insolubles en THF se secaron a 393 K por 8 h, material al que se denominó residuo.

Separación de productos y análisis elemental

Los productos solubles en THF se sometieron a extracción con n-hexano y acetona. La fracción soluble en n-hexano se definió como aceites; la fracción insoluble en n-hexano pero soluble en acetona, como asfaltenos (A), y la insoluble en n-hexano y acetona pero soluble en THF, como preasfaltenos (PA). La conversión del carbón y los rendimientos hacia las diferentes fracciones se determinó de acuerdo con:

$$X(\%) = \frac{(W_{muestra, seca} - W_{residuo})}{W_{muestra, bslc}} * 100$$

$$R(\%) = \frac{W_{fracción}}{W_{muestra, bslc}} * 100$$

donde $W_{fracción}$ y $W_{residuo}$ son las masas de las fracciones y residuo, respectivamente. $W_{muestra, seca}$ y $W_{muestra, bslc}$ son las masas de la muestra de partida en base seca y

base seca libre de cenizas, respectivamente. Al carbón original y a las diferentes fracciones de los productos se les realizó el análisis elemental. El azufre se determinó en un equipo LECO® SC-32, y para carbono, hidrógeno y nitrógeno en un equipo LECO® CHN 600.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se muestran el análisis próximo y último del carbón Yerbabuena No. 1 y del coque utilizado como soporte. Se aprecia que el carbón corresponde a un material bituminoso medio volátil (según norma ASTM D 388 - 99), con un bajo contenido de cenizas. El contenido de carbono de 90,4% para el soporte es alto, típico para este tipo de materiales, y su contenido de azufre es de 0,8%, mientras que muestra bajos contenidos de hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, dado su proceso de producción. El coque por su estabilidad térmica puede presentar características importantes para aplicarse en la licuefacción directa de carbón, dadas las condiciones drásticas de la reacción. Materiales similares se han probado como soportes o catalizadores directos en el Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía (18).

La figura 1 muestra una microfotografía SEM del soporte a 60 aumentos con su respectivo EDAX donde se pone en evi-

Tabla 1. Análisis próximo y último del carbón y del coque.

Carbón	% MV ^b	% CF ^b	% Cz ^b	Análisis elemental ^{bslc} (%)				
				C	H	N	S	O ^a
Yerbabuena No.1	22,4	74,9	2,7	79,7	5,1	1,9	1,7	11,6
Coque	0,7	90,2	8,8	90,4	0,2	1,7	0,8	6,9

^aCalculado por diferencia; ^ben base seca; ^{bslc}en base seca y libre de cenizas.

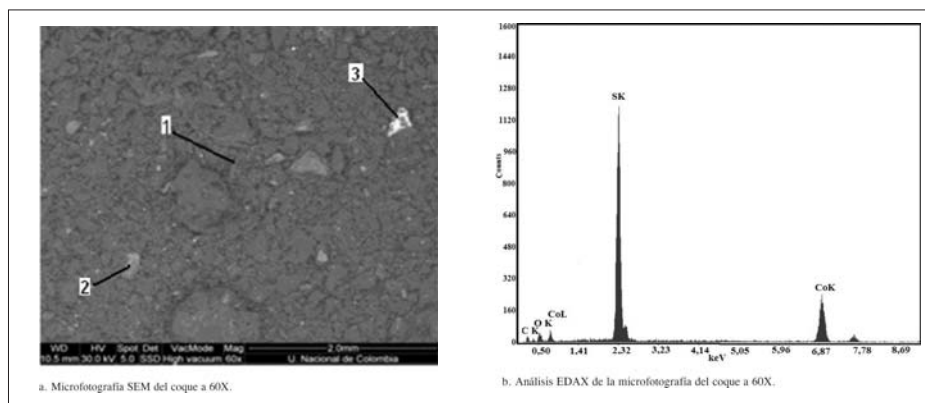


Figura 1. Microfotografía SEM del coque a 60X.

dencia la matriz amorfa del coque. Se observan unos granos de color blanco y unas partículas plateadas que al ser analizados con un barrido de la microsonda revela que los primeros están constituidos principalmente de Si y Al y las segundas corresponden a materiales ricos en Fe y S. En la tabla 2 se presenta el análisis de la composición elemental de tres sitios seleccionados en la microfotografía del coque; el punto de análisis 1 corresponde a la microfotografía de la figura 1a y los otros dos puntos al enfoque a 600 aumentos y a 500 aumentos de un grano blanco y una partícula plateada, respectivamente. Aunque EDAX no suministra la composición másica de la muestra analizada, cabe anotar que para el punto de análisis 1 los valores del contenido de carbono (96,4%) y de azufre (0,9%) concuerdan bien con los datos del análisis elemen-

tal del coque (tabla 1). Es importante resaltar que los datos de la tabla 2 muestran la presencia de Fe y de S, y la ausencia de Co y Ni en el coque.

A los catalizadores preparados de Co, Fe y Ni se les determinó el contenido de azufre másico cuyos resultados se encuentran en la tabla 3. Al existir un mayor contenido de azufre en los sólidos preparados con respecto al material de partida, se deduce que efectivamente en el coque se depositó un 1,8, 2,1 y 1,7% de S en los catalizadores que contienen Co, Fe y Ni, respectivamente.

Con el fin de explorar la forma como se depositó la fase activa en los catalizadores, se presentan en la figura 2 las microfotografías del catalizador CoS/coque y su correspondiente EDAX a 60 y

Tabla 2. Análisis de la composición química de los sitios localizados en las microfotografías del coque.

Punto análisis	% C	% O	% Al	% Si	% S	% Fe	% Ni	% Co	% Otros
1	96,4	1,6	0,5	0,6	0,9	0	0	0	0
2	75,7	7,6	5,0	9,6	0,3	0,7	0	0	1,1
3	45,2	7,1	0,9	1,1	9,9	35,7	0	0	0

Tabla 3. Contenido de azufre de los catalizadores preparados.

Catalizador	% S ^{bslc}
CoS/coque	2,6
FeS ₂ /coque	2,9
NiS/coque	2,5

^{bslc}en base seca y libre de cenizas.

800X. El análisis de barrido con la microsonda EDAX y la composición elemental dada en la tabla 4 permite localizar los sitios donde se encuentra la fase activa (conglomerados de color blanco con un porcentaje de cobalto del 2,2% y de azufre de 2,5%) y pone en evidencia la composición rica en cobalto y azufre, lo que

sugiere la formación de CoS. Estos resultados reflejan que el método propuesto de preparación de los catalizadores para la licuefacción directa de carbón vía impregnación con complejos de metal-tiourea es una alternativa sencilla y factible.

Para determinar la estabilidad del coque usado como soporte en los catalizadores, se realizó un ensayo en las mismas condiciones de reacción pero sin carbón (Yerbabuena No. 1). De este ensayo se logró establecer que el coque no reacciona por cuanto no se extrajo ningún componente soluble en THF, y se pudo confirmar que la masa del sólido cargado es la misma. Además, es importante resaltar que el análisis elemental realizado al ma-

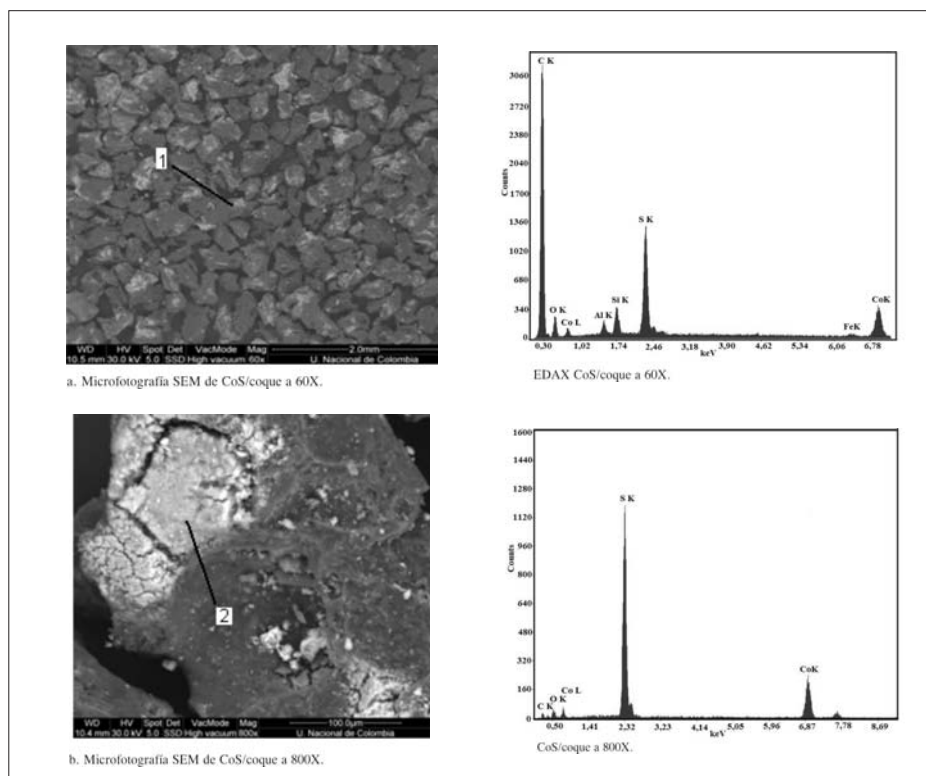
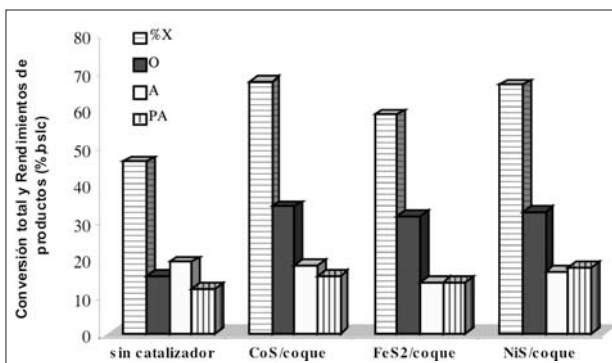


Figura 2. Microfotografía SEM del coque con diferentes catalizadores.

Tabla 4. Análisis de composición química de los sitios localizados en las microfotografías del coque.

Punto análisis	% C	% O	% Al	% Si	% S	% Fe	% Ni	% Co	% Otros
1	85,3	8,5	0,5	0,8	2,5	0,2	0,0	2,2	0,0

terial usado muestra valores similares a los del coque sin tratar, mostrados en la tabla 1. Estos resultados comprueban la inalterabilidad del coque en condiciones de reacción y su uso promisorio como soporte para catalizadores de licuefacción directa de carbón. Adicionalmente, este material tiene la ventaja de que su matriz carbonosa lo hace más afín con la macroestructura del carbón, en comparación con una matriz inorgánica, como la de la γ -alúmina. Los grandes poros del coque facilitan la difusión a través del catalizador de las macromoléculas derivadas de la pirólisis del carbón, factor que favorece en gran medida la interacción de la fase activa del catalizador con los radicales formados, impidiendo que estos se recombinen, e incrementando el rendimiento hacia los productos líquidos.


Figura 3. Efecto de los catalizadores sobre la licuefacción del carbón Yerbabuena No. 1.

Los resultados de la conversión total del carbón (expresada como producto soluble en THF después de la reacción) y los rendimientos hacia aceites, asfaltenos y preasfaltenos para el carbón Yerbabuena No. 1 con y sin catalizador se muestran en la tabla 5 y la figura 3. Los resultados reflejan un efecto notablemente benéfico del catalizador en la conversión del carbón y en el rendimiento a aceites en detrimento de los rendimientos de las fraccio-

Tabla 5. Conversión total y rendimiento de las diferentes fracciones derivadas de la licuefacción catalítica del carbón Yerbabuena No. 1.

Catalizador	Conversión total (%)	Rendimiento de las fracciones ^{bslc} (%)		
		O	A	PA
Sin catalizador	45,8	15,2	18,8	11,9
CoS/coque	67,1	33,7	18,3	15,1
FeS ₂ /coque	58,3	31,3	13,4	13,6
NiS/coque	66,2	32,2	16,6	17,4

^{bslc} en base seca y libre de cenizas. O es aceites; A corresponde a los asfaltenos y PA son los preasfaltenos.

nes más pesadas, asfaltenos y preasfaltenos.

En todos los casos, el uso del catalizador incrementó la conversión total; para el Co y el Ni soportados, la conversión es similar y el aumento con respecto a la prueba sin catalizador es cercano al 46,5%. Para el catalizador de Fe este aumento fue del 27,3%; aunque este material presentó la menor conversión total, es bien conocido en la literatura (19-21) que los catalizadores basados en Fe son los más usados en este proceso por su economía; además, como se muestra en la tabla 5, presenta un rendimiento a aceites comparable con los otros dos catalizadores. Es importante resaltar el incremento cercano a un 100% del rendimiento a aceites como fruto del uso de los catalizadores de metales soportados en coque.

En la tabla 6 se muestra el análisis elemental para las diferentes fracciones de los productos de licuefacción. Se observa

que el contenido de carbono aumenta ligeramente por el uso del catalizador en la fracción de preasfaltenos y disminuye para las fracciones de asfaltenos y aceites. El contenido de hidrógeno aumenta en las fracciones de asfaltenos y aceites, siendo más notable el incremento en la fracción aceitosa. La relación H/C aumenta desde los preasfaltenos y los asfaltenos a los aceites, por lo que esta última fracción es la menos aromática y muestra el grado de hidrogenación logrado con la reacción de licuefacción.

CONCLUSIONES

El método de preparación de catalizadores de metales soportados en coque vía impregnación del complejo metal-tiourea es efectivo para la licuefacción catalítica de carbón y constituye un método sencillo y práctico que puede remplazar el proceso convencional de sulfuración con H_2S .

Tabla 6. Análisis elemental de las fracciones de preasfaltenos, asfaltenos y aceites.

Fracción	Catalizador	% C ^{bslc}	% H ^{bslc}	% N ^{bslc}	% S ^{bslc}	H/C*
PA	Sin catalizador	88,1	5,0	2,1	4,8	0,7
PA	CoS/coque	89,5	5,1	1,9	3,5	0,7
PA	FeS ₂ /coque	90,1	5,0	2,0	2,9	0,7
PA	NiS/coque	88,6	4,6	2,0	4,8	0,6
A	Sin catalizador	88,9	5,0	0,7	5,4	0,7
A	CoS/coque	88,4	5,9	0,7	5,0	0,8
A	FeS ₂ /coque	86,9	5,2	0,7	7,2	0,7
A	NiS/coque	88,1	6,0	0,6	5,3	0,8
O	Sin catalizador	91,8	7,2	0,3	0,7	0,9
O	CoS/coque	90,3	7,5	0,7	1,5	1,0
O	FeS ₂ /coque	91,5	7,4	0,6	0,5	1,0
O	NiS/coque	89,8	7,2	0,7	2,3	1,0

^{bslc}base seca y libre de cenizas.

Los catalizadores de Co, Fe y Ni soportados en coque preparados por el método propuesto en este trabajo aumentaron la conversión del carbón en un ~ 46,5 para Co y Ni y en 27,3% para el de Fe. El rendimiento en la fracción de aceites por el uso de estos catalizadores se incrementó en 100%.

El coque es un excelente soporte para los metales utilizados como catalizadores en la licuefacción de carbones debido a su inalterabilidad y a su estructura macroporosa.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dirección de Investigación Bogotá por la financiación del proyecto DIB 8003282 y al Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía de la Universidad Nacional de Colombia por el soporte económico, técnico y científico dado a este trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sugano, M.; Shimodaira, K.; Hirano, K.; Mashimo, K. Additive effect of cobalt-exchanged coal on the liquefaction of subbituminous coal. *Fuel*. 2007. **86** (14): 2071-2075.
2. Li, X.; Hu, H.; Zhu, S.; Hu, S.; Wu, B.; Meng, M. Kinetics of coal liquefaction during heating-up and isothermal stages. *Fuel*. In Press, Corrected Proof, Available online 4 May 2007.
3. Kaneko, T.; Sugita, S.; Tamura, M.; Shimasaki, K.; Makino, E.; Silalahi, L. H. Highly active limonite catalysts for direct coal liquefaction. *Fuel*. 2002. **81** (11-12): 1541-1549.
4. Comolli, A. G.; Lee, T. L. K.; Popper, G. A.; Zhou, P. The Shenhua coal direct liquefaction plant. *Fuel Processing Technology*. 1999. **59**: 207-215.
5. Gozmen, B.; Artok, L.; Erbatur, G.; Erbatur, O. Direct liquefaction of high-sulfur coals: Effects of the catalyst, the solvent and the mineral matter. *Energy & Fuels*. 2002. **16**: 1040-1047.
6. Rincón, J. M.; Cruz, S. Influence of preswelling on liquefaction of coal. *Fuel*. 1988. **67**: 1162-1163.
7. Mendoza, O. Ensayos de hidrogenación de carbón del Cerrejón con solventes donores de hidrógeno. Trabajo de grado en Química, Universidad Nacional de Colombia, 1986.
8. Methakhup, S.; Ngamprasertsith, S.; Prasassarakich, P. Improvement of oil yield and its distribution from coal extraction using sulphide catalysts. *Fuel*. 2007. **86** (15): 2485-2490.
9. Ogawa, T.; Stenberg, V. I.; Montano, P. A. Hydrocracking of diphenylmethane: Roles of H₂S, pyrrhotite and pyrite. *Fuel*. 1984. **63** (12): 1660-1663.
10. Stenberg, V. I.; Ogawa, T.; Willson, W. G.; Miller, D. T. Hydrocracking of diphenylmethane: Roles of H₂S and pyrrhotite. *Fuel*. 1983. **62** (12): 1487-1491.

11. Hei, R. D.; Sweeny, P. G.; Stenberg, V. I. Mechanism of the hydrogen-sulphide promoted cleavage of the coal model compounds: diphenyl ether, diphenylmethane and bibenzyl. *Fuel*. 1986. **65**: 577-585.
12. Hu, H.; Bai, J.; Zhu, H.; Wang, Y.; Guo, S.; Chen, G. Catalytic liquefaction of coal with highly dispersed Fe₂S₃ impregnated in-situ. *Energy & Fuels*. 2001. **15**: 830-834.
13. Sakanishi, K.; Hasuo, H.; Kishino, M.; Mochida, I. Catalytic activity of NiMo sulfide supported on a particular carbon black of hollow microsphere in the liquefaction of a subbituminous coal. *Energy & Fuels*. 1996. **10**: 216-219.
14. Priyanto, U.; Sakanishi, K.; Okuma, O.; Mochida, I. Catalytic activity of FeMoNi ternary sulfide supported on a nanoparticulate carbon in the liquefaction of Indonesian coals. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. **40**: 774-780.
15. Han, Z.; Zhu, H.; Shi, J.; Lu, G. Q. A straightforward wet-chemical route to the nanocomposites of general layered clays and metal sulfides. *Materials Letters*. 2006. **60** (19): 2309-2311.
16. McCarthy, P. J.; Walker, I. M. Novel aspects of the optical spectra of dichlorotetrakis(thiourea)iron (II). *Can. J. Chem./Rev can.chim.* 1978. **56** (9): 1284-1288.
17. Attard, M.; Hill, J. O.; Magee, R.; Pakash, S.; Sastri, M. A thermal decomposition study of some nickel(II)thioureachloride complexes. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 1986. **31** (2): 407-420.
18. Briceño, G. N.; Guzmán, G. M.; Díaz, V. J. de J. Grupos superficiales en materiales carbonosos. *Revista Colombiana de Química*. 2007. **36** (1): 121-130.
19. Hirano, K.; Kouzu, M.; Okada, T. M.; Kobayashi, M.; Ikenaga, N.; Suzuki, T. Catalytic activity of iron compounds for coal liquefaction. *Fuel*. 1999. **78** (15): 1867-1873.
20. Wei, X. Y.; Ogata, E.; Niki, E. FeS₂-Catalyzed Hydrocracking of α,ω -Diarylalkanes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1992. **65** (4): 1114-1119.
21. Autrey, T.; Linehan, J. C.; Camaioni, D. M.; Kaune, L. E.; Watrol, H. M.; Franz, J. A. Mechanistic investigations of iron/sulfur-catalyzed bond scission in aromatic hydrocarbons. A catalytic hydrogen atom transfer step involving a late transition state. *Catalysis Today*. 1996. **31** (1-2): 105-111.