

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CARBUROS DE VANADIO, MOLIBDENO Y NÍQUEL A PARTIR DE GAS LICUADO DE PETRÓLEO COMO FUENTE DE CARBONO

SUSANA PINTO-CASTILLA^{1,2}, GUSTAVO CASTRO³, PAULINO BETANCOURT², JOAQUÍN L. BRITO⁴

¹ Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Ciclo Básico, Departamento de Química Aplicada, Caracas, Venezuela. e-mail: cspc99@gmail.com

² Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes, Caracas, Venezuela

³ Instituto Universitario de Tecnología Doctor Federico Rivero Palacio, Departamento de Materiales, Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido, Caracas, Venezuela

⁴ Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Laboratorio de Físicoquímica de Superficies, Centro de Química, Caracas, Venezuela

Recibido: agosto 2011

Recibido en forma final revisado: agosto 2013

RESUMEN

La necesidad de mejorar los sistemas catalíticos para cumplir con las cada vez más estrictas regulaciones ambientales relacionadas con los combustibles, ha promovido la investigación hacia el empleo de nuevas fases activas que mejoren su desempeño. En este sentido, se han realizado diferentes estudios en los que se muestra a los carburos como catalizadores eficientes hacia las reacciones de hidrot ratamiento catalítico. En función de esto, se ha desarrollado una nueva ruta de síntesis para la formación de carburos metálicos, empleando gas licuado de petróleo como una fuente económica de carbono y precursores no convencionales. Los carburos fueron obtenidos a temperaturas menores a las reportadas en la literatura. Los análisis realizados por Difracción de Rayos-X permitieron seguir las transformaciones de fases que tuvieron lugar, hasta obtener los carburos de vanadio y molibdeno máxicos. La morfología de los sólidos obtenidos fue observada mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

Palabras clave: Gas licuado de petróleo, Carburo de vanadio, Carburo de molibdeno, Evolución de fases cristalinas, Difracción de Rayos-X.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF VANADIUM, MOLYBDENUM AND NICKEL CARBIDE USING LIQUEFIED PETROLEUM GAS AS CARBON SOURCE

ABSTRACT

Hydrotreating of distilled fractions is receiving considerable attention since the increasingly stringent environmental regulations on the composition of transportation fuel. Therefore, the research on the development of new catalysts generation, which must be efficient for removing heteroatoms from the hydrocarbon feeds, is growing in importance. In the last years the transition metal carbides have been studied, showing an excellent potential for use in Hydrotreating reactions. Thus, we developed a new synthesis route for metal carbides formation, using an economic carbon source as Liquefied Petroleum Gas with non-conventional precursors. These carbides were formed at temperatures lower than those reported in the literature. Studies by X-ray diffraction allowed following the phase transformations that occurred when performing the synthesis of the different vanadium and molybdenum carbides. The morphology of the solids obtained was characterized by Scanning Electron Microscopy.

Keywords: Liquefied petroleum gas, Vanadium carbide, Molybdenum carbide, Phase evolution, X-ray diffraction.

INTRODUCCIÓN

En la última década se han realizado diferentes estudios empleando carburos metálicos en reacciones de hidrogenólisis, hidrogenación, deshidrogenación,

isomerización, hidrodeshidrogenación e hidrodeshidrogenación (Da Costa *et al.* 2005; Hynaux *et al.* 2006, 2007; Ardakani *et al.* 2007; Wang *et al.* 2008), que los hacen ser considerados como posibles sustitutos de los catalizadores comerciales en reacciones de hidrot ratamiento catalítico

(HDT). Esto se debe a que la combinación de un metal de transición con carbón genera materiales que muestran propiedades hidrogenantes similares a los metales nobles (Levy *et al.* 1973), con una gran estabilidad, selectividad y resistencia al envenenamiento (Lee *et al.* 1987). Se tiene, además, que la aplicabilidad de estos sólidos no se limita a la catálisis, puesto que han mostrado grandes ventajas debido a su dureza, resistencia a la corrosión, altos puntos de fusión y refractabilidad (Oyama, 1992; Monteverti *et al.* 2002; Zhu *et al.* 2007), confiriéndole aplicación en áreas como la metalúrgica y la electrónica (Díaz *et al.* 2005). Se han desarrollado diferentes rutas para sintetizar los carburos metálicos (Lee *et al.* 1990; Oyama, 1992; Liang *et al.* 2000; Zhang & Li, 2005; Zhao *et al.* 2009a), entre ellos se encuentra la reducción a temperatura programada de precursores oxidicos, empleando una mezcla de hidrocarburos e hidrógeno. Sin embargo, estos estudios se han limitado principalmente al uso de metano (Zhu *et al.* 2007) y en algunos casos C2 (Xiao *et al.* 2001), C3 (Wang *et al.* 2006) y C4 (Xiao *et al.* 2000). El empleo de estos hidrocarburos para llevar a cabo una producción en masa resulta poco viable debido, principalmente, a los altos costos de producción (Zhu *et al.* 2007). En función de esto, se plantea una opción tecnológica en la que se utilice gas licuado de petróleo (GLP) como fuente de carbono en la preparación de los carburos metálicos y precursores no convencionales, generando una nueva ruta de síntesis para la formación de carburos de vanadio, molibdeno y níquel a temperaturas más bajas que las reportadas por los métodos convencionales. Para seguir la evolución de las diferentes fases cristalinas formadas al variar la temperatura de reacción, se realizaron medidas por Difracción de Rayos-X, Microscopía Electrónica de Barrido y área específica empleando el método BET.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Se sintetizaron sólidos de vanadio, níquel y molibdeno a partir del aducto cloruro de vanadio (III) tetrahidrofurano, ($VCl_3 \cdot 3THF$, Strem Chemicals), acetilacetonato de níquel (II) ($Ni(acac)_2$, Aldrich 95%) y cloruro de molibdeno (V), ($MoCl_5$, Aldrich 99,9%), respectivamente. Los precursores fueron utilizados sin purificación previa. Se tomaron dos gramos de cada una de las sales metálicas, se colocaron en un mortero y se agregaron unas gotas de ácido acético (CH_3COOH) hasta formar una mezcla sólida para cada precursor. Posteriormente, se rellenaron cilindros cerámicos de 5,0 cm x 0,3mm (DI) y se colocaron en un reactor tubular de Mullite (Porcelainite), que fue cargado adicionalmente con perlas cerámicas. Se empleó una mezcla de hidrógeno y gas licuado de petróleo (GLP), en una relación de 9:1, con un flujo de 60 mL/min, como fuente reductora y carburante,

la cual se mantuvo durante la fase de calentamiento. La velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min. Al alcanzar la temperatura deseada se dejó por 2 h, para luego comenzar a disminuir la temperatura hasta alcanzar la temperatura ambiente, pero sólo con la circulación de hidrógeno en el sistema de reacción. Finalmente, se pasivó la muestra con una corriente de nitrógeno (>99% pureza, flujo 60 mL/min) por 30 minutos. En la Figura 1 se muestra el diagrama del equipo de síntesis.

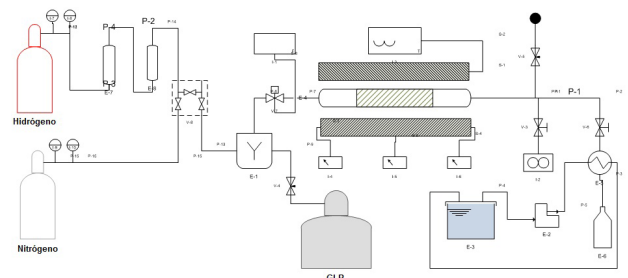


Figura 1. Diagrama del equipo de síntesis

Se realizó un barrido de temperaturas con el fin de evaluar la evolución de las fases cristalinas durante el proceso de síntesis. Para los compuestos de níquel, se estudiarán los sistemas generados a 250 °C, 400 °C, 600 °C y 800 °C. Tanto los sólidos de vanadio como los de molibdeno se sintetizaron a 400 °C, 600 °C y 800 °C.

La identificación de fases de los sistemas cristalinos fue realizada en un difractómetro Siemen 5005 ($Cu-K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Las fases cristalinas fueron identificadas por comparación, respecto a los obtenidos para compuestos estándar (JCPDF). El análisis del tamaño de cristal se realizó a partir de la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{(\beta \cos \theta)} \quad (1)$$

donde: D se refiere al tamaño del cristal, λ es la longitud de la radiación empleada, θ es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherrer que toma un valor medio de 0,9 y β es el ancho del pico a la altura media expresada en radianes. El área específica se determinó por adsorción de nitrógeno a 77 K utilizando el método BET, y fue llevado a cabo en un equipo Micromeritics ASAP 2010 Instruments. Las muestras fueron colocadas en vacío y calentadas a 150 °C para remover la humedad que pudiera estar presente en la superficie. Se empleó un equipo Philips XL30 con detectores de electrones secundarios y retrodispersados acoplados, para realizar análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el objeto de determinar la composición de las fases y la estructura cristalina de los sólidos sintetizados, se llevaron a cabo estudios por difracción de Rayos-X. Los patrones obtenidos por DRX de los sólidos sintetizados entre 250-600 °C, empleando Ni(acac)₂ como precursor, se muestra en la Figura 2.

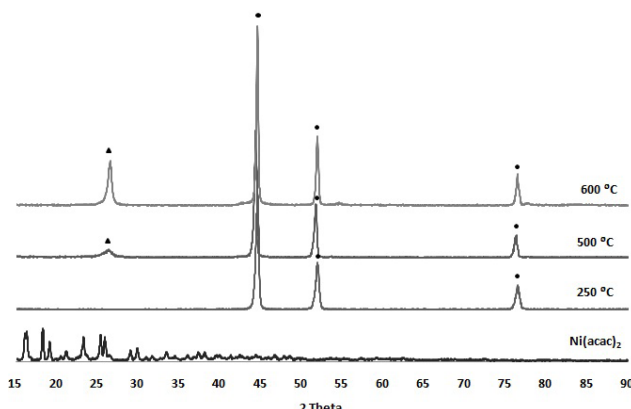


Figura 2. Patrones de difracción en la carburización de Ni(acac)₂ a diferentes temperaturas. ▲ Carbón gráfico
● Níquel metálico

En todos los sistemas, puede observarse que el precursor ha reaccionado completamente. A 250 °C no se aprecia la formación de carbón gráfico y se muestra un ligero corrimiento a mayores valores de 2θ de las señales obtenidas, al compararlo con los difractogramas generados a mayores temperaturas. Lo que sugiere la formación del carburo del níquel NiC (JCPDS 140020) a bajas temperaturas pero de níquel metálico (JCPDS 040850) a partir, por lo menos, de 500 °C. Ciertas investigaciones han demostrado (Galwey, 1962), que al reducir níquel metálico entre 170 y 250 °C, en presencia de especies carbonadas, como el monóxido de carbono o metano, los átomos de carbono difunden en el interior de la red cristalina del metal y se genera el carburo, Ni₃C.

Al calentar el carburo de níquel por encima de los 300°C, ocurriría la descomposición de acuerdo a la reacción (Hofer *et al.* 1950):



Según los autores, esto sucede por la generación de una reacción autocatalítica, después de un período de inducción durante el cual se generan los centros de reacción. Nagakura (Nagakura, 1957) ha confirmado que la descomposición se lleva a cabo a altas temperaturas y también ha mostrado que la reacción de hidrogenación: $Ni_3C + 2H_2 \rightarrow 3Ni + CH_4$, es

lenta comparada con la reacción de deposición de carbón, por encima de los 400 °C. Lo que sugiere la formación del carburo del níquel NiC (JCPDS 140020) a bajas temperaturas pero de níquel metálico (JCPDS 040850) a partir, por lo menos, de 500 °C.

Por otro lado, al ser calentado el pentacloruro de molibdeno en la corriente carburante a 400 °C, se promueve la formación del óxido de molibdeno (IV), MoO₂ (JCPDS 050452), pero cuando se calienta por encima de 600 °C, se obtiene la fase hexagonal empacada de β-Mo₂C (Figura 3).

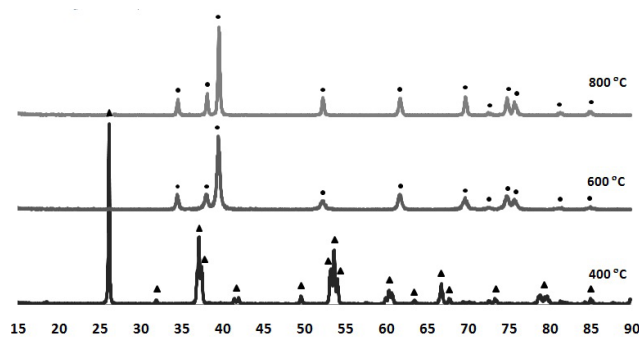


Figura 3. Patrones de difracción en la carburización de MoCl5 a diferentes temperaturas
▲ MoO₂ ● β-Mo₂C

Es importante mencionar que el precursor es muy sensible a la humedad y forma una solución coloreada al ser expuesto al aire y a la presencia de compuestos oxigenados (Technical Information Bulletin, 2010). Al tener pequeñas cantidades de oxígeno se promueve la formación de los óxido e hidróxido-cloruros penta- y hexavalentes, sin embargo estas especies son tan reactivas como el precursor halogenado. La formación de las fases metálicas obtenidas concuerda con lo reportado por Miyao y colaboradores (Miyao *et al.* 1997), pero al emplear el cloruro como precursor, se obtuvo una disminución de unos 100 °C en la obtención de la fase carburada de molibdeno. En los difractogramas correspondientes a las fases carburadas, no se muestra la formación de carbón gráfico al incrementar la temperatura de síntesis. Es importante resaltar el hecho de que aunque las síntesis se llevaron a cabo utilizando gas licuado de petróleo, el cual se encuentra constituido principalmente por butano y propano, los resultados obtenidos coinciden con los esperados al utilizar metano como fuente de carbono.

Ahora bien, al observar los difractogramas obtenidos para los compuestos de vanadio (Figura 4), se encuentra que a menores temperaturas, se genera la especie oxidada de vanadio (III) V₂O₃ (JCPDS 761043).

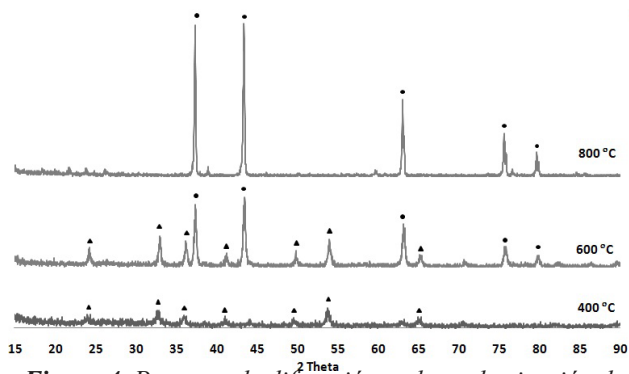
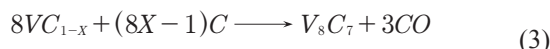


Figura 4. Patrones de difracción en la carburización de $VCl_3 \cdot 3THF$ a diferentes temperaturas ▲ V_2O_3 ● V_8C_7

Al aumentar la temperatura a 600 °C, se obtiene una serie de picos correspondientes tanto a las fases oxidadas como carburadas, indicando que algunos átomos de carbono comienzan a reemplazar a los átomos de oxígeno en el V_2O_3 . La transformación completa a la fase carburada V_8C_7 se genera al alcanzar los 800 °C, mostrando una disminución en la temperatura de formación del carburo de unos 300 °C en comparación con lo reportado en la bibliografía (Zhao *et al.* 2007, 2008, 2009a). Se ha propuesto que la reacción de oxidación-reducción entre el V_2O_3 y el carbón se genera formando los intermediarios VC_{1-x} y CO, los cuáles no se observan en el difractograma mostrado en la Figura 4 (Zhao *et al.* 2008, 2009b). Proponen, además, que al aumentar la temperatura se obtiene un ordenamiento de los átomos de carbono generando la fase de V_8C_7 , como lo muestra la ecuación 3:



Una vez analizados los resultados obtenidos al realizar el barrido de temperaturas de los diferentes precursores, pudo observarse como el carburo de vanadio es el que se obtiene a una mayor temperatura, 800 °C. Este resultado concuerda con lo reportado por Furimsky (Furimsky, 2003), donde se indica que el calor de formación de los carburos de los metales de transición, disminuye al avanzar del grupo 4 al grupo 8 en la tabla periódica.

En la Tabla 1 se presentan los valores obtenidos por la ecuación de Scherrer al determinar el tamaño de las fases cristalinas sintetizadas. Tanto las especies de níquel como las de molibdeno, presentaron un tamaño similar, independientemente de la fase formada y de la temperatura a la cual se llevó a cabo la reacción, encontrándose este valor alrededor de los 13 nm.

Tabla 1. Tamaños de las fases cristalinas obtenidas por la ecuación de Scherrer al aumentar la temperatura de síntesis

Temperatura (°C)	Ni (nm)	MoO ₂ (nm)	Mo ₂ C (nm)	V ₂ O ₃ (nm)	V ₈ C ₇ (nm)
250	13,40	--	--	--	--
400	--	12,73	--	11,22	--
500	13,39	--	--	--	--
600	13,40	--	13,17	13,91	21,29
800	12,82	--	13,17	--	27,09

Monteverdi y colaboradores (Monteverdi *et al.* 2002) realizaron también la síntesis del β -Mo₂C a partir del pentacloruro de molibdeno, obteniendo tamaños de partícula ligeramente menores (8 nm). En cambio las especies de vanadio mostraron un aumento en el tamaño del cristal al generarse el cambio de fase, siendo el V_8C_7 , casi el doble del tamaño que el óxido formado a baja temperatura (Figura 5).

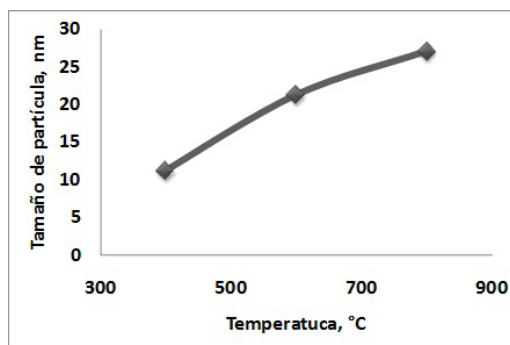


Figura 5. Tamaño cristalino de las especies de vanadio obtenidas a diferentes temperaturas

Esto concuerda con un estudio realizado por Zhao y colaboradores (Zhao *et al.* 2008), en el que reportan que el tamaño de las fases cristalinas al pasar del V_2O_3 al V_8C_7 aumenta con la temperatura de reacción, siendo el tamaño de los cristales sintetizados a 1100 °C de 32,6 nm. Los valores obtenidos al determinar el área específica por el método BET, el volumen y el tamaño de poro (método BJH), así como las fases cristalinas obtenidas, se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Cambios en las propiedades estructurales y texturales al aumentar la temperatura de síntesis

Sistema	Fases cristalinas	Área (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (Å)
Ni (250°C)	Ni	4	0,016	40
Ni (500°C)	Ni + C	54	0,170	87
Ni (600°C)	Ni + C	10	0,048	85
Ni (800°C)	Ni + C	12	0,069	115

Sistema	Fases cristalinas	Área (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (Å)
Mo (400°C)	MoO ₂	6	0,029	38
Mo (600°C)	Mo ₂ C	7	0,045	86
Mo (800°C)	Mo ₂ C	5	0,012	71
V (400°C)	V ₂ O ₃	22	0,030	46
V (600°C)	V ₂ O ₃ + V ₈ C ₇	7	0,070	192
V (800°C)	V ₈ C ₇	8	0,070	182

El aumento significativo en el volumen y tamaño de poro de las especies de níquel al llevar a cabo la reacción a 500

°C, pudo deberse a la formación de carbón grafitico en el sistema, debido a que es ésta la temperatura a la cuál comienza a observarse en los patrones de difracción. Adicionalmente, puede apreciarse un elevado valor en el volumen de poro en función del volumen y del área específica, esto podría deberse a que no son estrictamente los poros del material lo que se estaría apreciando sino el espacio interparticular entre los sistemas cristalinos. En la Figura 6 puede observarse la distribución de tamaño de poro mostrada por los sistemas a las diferentes temperaturas, corroborando lo anteriormente expuesto.

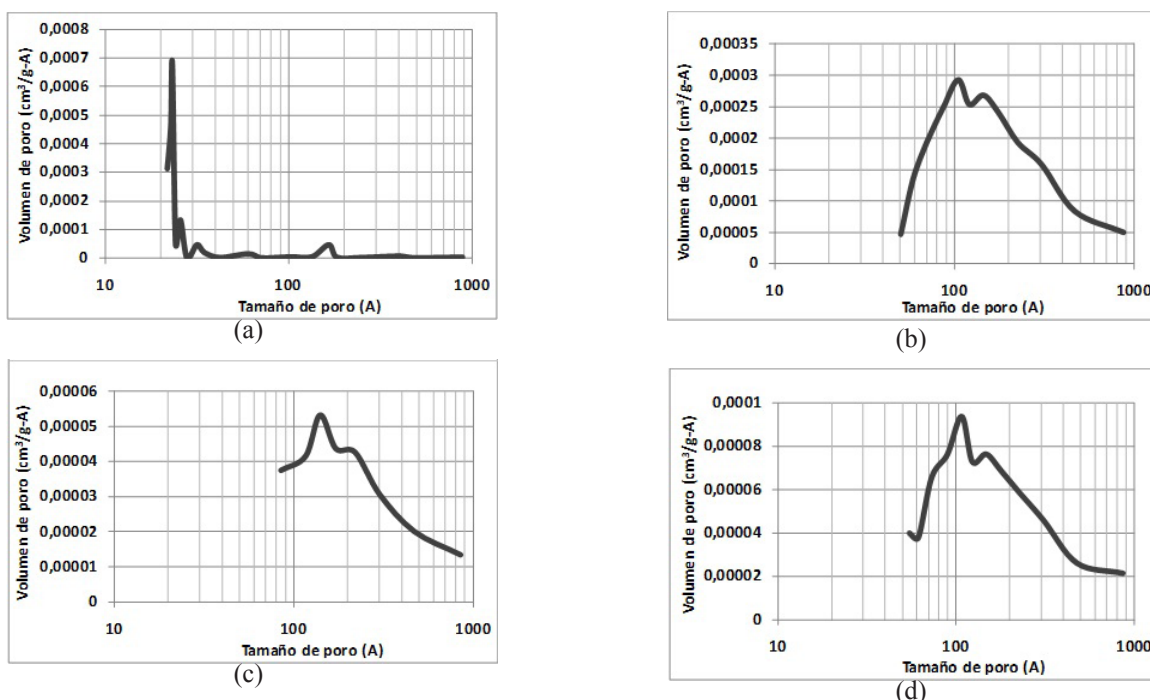


Figura 6. Distribución de tamaño de poro para las especies de níquel sintetizadas a: (a) 250°C, (b) 500°C, (c) 600°C y (d) 800°C

En la Figura 6-a se muestra una mayor distribución de poros por debajo de los 20 Å, mientras que en el resto de los sistemas la distribución se encuentra centrada entre los (100-150) Å, pasando de un sistema de micro a mesoporosidad. Una tendencia semejante se muestra en

las isothermas de adsorción generadas por la adsorción-desorción de N₂ (Figura 7-a), donde se pasa de una isoterma tipo II, característica de materiales no porosos de alta energía de adsorción, a una tipo IV, representativa de adsorbentes mesoporosos (Condon, 2006).

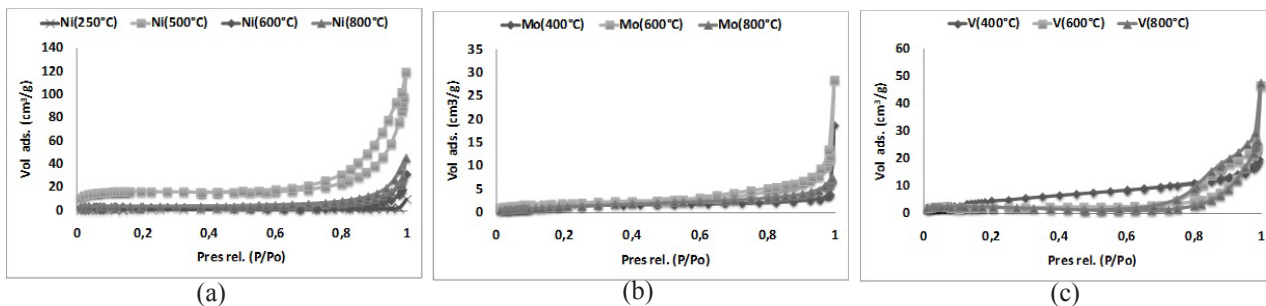
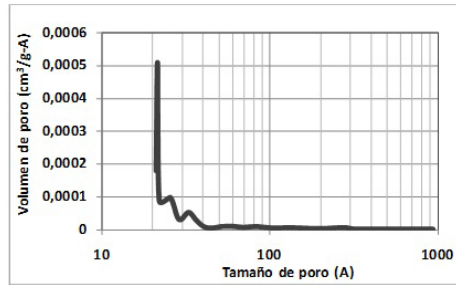
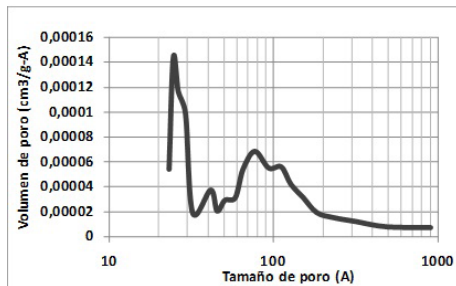


Figura 7. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para los sistemas sintetizados al incrementar la temperatura de las especies metálicas: (a) Níquel, (b) Molibdeno y (c) Vanadio

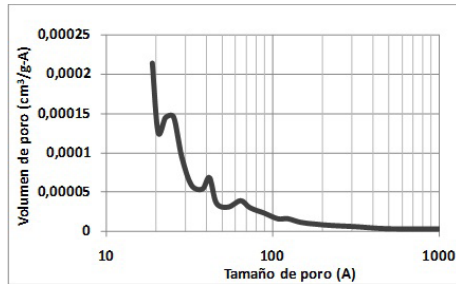
Ahora bien, las fases de molibdeno sintetizadas muestran valores de área específica que son similares entre ellas, aunque se tiene un incremento importante en el tamaño de poro al obtener la fase carburada (Tabla 3). Al representar el volumen con respecto al tamaño de poro se generan las gráficas mostradas en la Figura 8, en la que puede observarse una amplia disminución en la distribución del tamaño de poro, al acercarse a los 100 Å, excepto para el sistema sintetizado a 600 °C, donde se concentra una cantidad importante de poros alrededor de este valor.



(a)



(b)

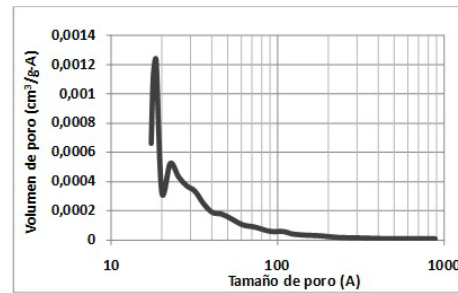


(c)

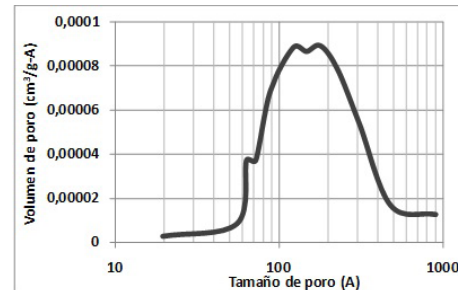
Figura 8. Distribución de tamaño de poro para las especies de molibdeno sintetizadas a: (a) 400 °C, (b) 600 °C y (c) 800 °C

De la misma forma, las isotermas que se muestran en la Figura 7-b se corresponden con una de tipo II, independientemente de la fase cristalina que se encuentre presente, las cuales son indicativas, como se mencionó anteriormente, de sistemas no porosos con altas energías de adsorción. Lo que revela que aunque se generó un cambio de fase desde el cloruro, pasando por el óxido hasta obtener el carburo al aumentar la temperatura, no se produjo cambios significativos en el tamaño ni la estructura de los cristales sintetizados.

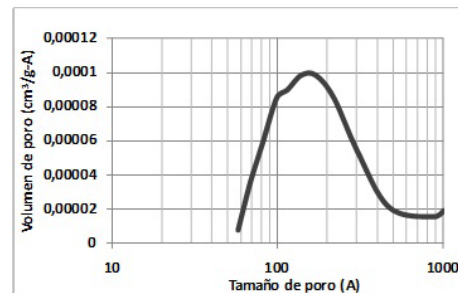
Por otro lado, aunque el área específica de las fases de vanadio sintetizadas disminuyó por debajo de la mitad al generar el carburo, se tiene que tanto el volumen como el tamaño de poro aumentaron significativamente (Tabla 2). Las diferentes distribuciones del tamaño de poro presentadas en la Figura 9 indican también un cambio importante, con una mayor cantidad de partículas dispuestas por debajo de los 20 Å al obtener la fase oxidica, pero aumentando alrededor de los 150 Å al generarse el carburo.



(a)



(b)



(c)

Figura 9. Distribución de tamaño de poro para las especies de vanadio sintetizadas a: (a) 400 °C, (b) 600 °C y (c) 800 °C

Las curvas de adsorción-desorción de N₂ (Figura 7-c), corroboran la observación anterior, progresando el sistema de una isoterma tipo II a una tipo IV, característica de sistemas mesoporosos. Además muestra un lazo de histéresis de tipo H₄ según la clasificación IUPAC, la cual es característica de poros con estrechas y anchas secciones con posibilidad de tener canales de interconexión (Condon, 2006).

En la Figura 10, se presentan las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de las fases generadas a 800 °C. Según la norma ISO 3252, que hace una clasificación de las partículas según su forma (Amigó & Romero, 2002), se tiene que los polvos de níquel exhiben una forma de agregados esponjosos, lo cual se observa con más claridad al realizar un acercamiento de la imagen (Figura 10-a). Los carburos de molibdeno muestran la forma típica obtenida para este tipo de compuesto (Wang *et al.* 2006, Yang *et al.* 2007), mostrando la presencia de pequeñas partículas irregulares aisladas (< 1 μm) y agregados de partículas (Figura 10-b). Ahora bien, llama la atención la morfología del carburo de vanadio, el cual se presenta formando láminas curvadas y polígonos (Figuras 10 -c y -d).

CONCLUSIONES

Empleando gas licuado de petróleo, se logró desarrollar una nueva ruta para generar carburos metálicos. Los cambios en las diferentes fases cristalinas de las especies de vanadio, níquel y molibdeno se realizaron a partir de estudios de difracción de rayos-X, encontrándose la formación de las fases puras del β - Mo_2C y V_8C_7 a temperaturas menores que las reportadas en la literatura. Los cambios texturales mostrados en los análisis de área específica para los sistemas sintetizados a partir del $\text{Ni}(\text{acac})_2$, se relacionaron con la formación de carbón grafitico durante la reacción, incrementando la porosidad del sistema. En cambio, para el vanadio se propuso que estas variaciones se deben a las transformaciones de fases en la que se obtiene un aumento significativo en el tamaño de los cristales al sintetizar la fase carburada.

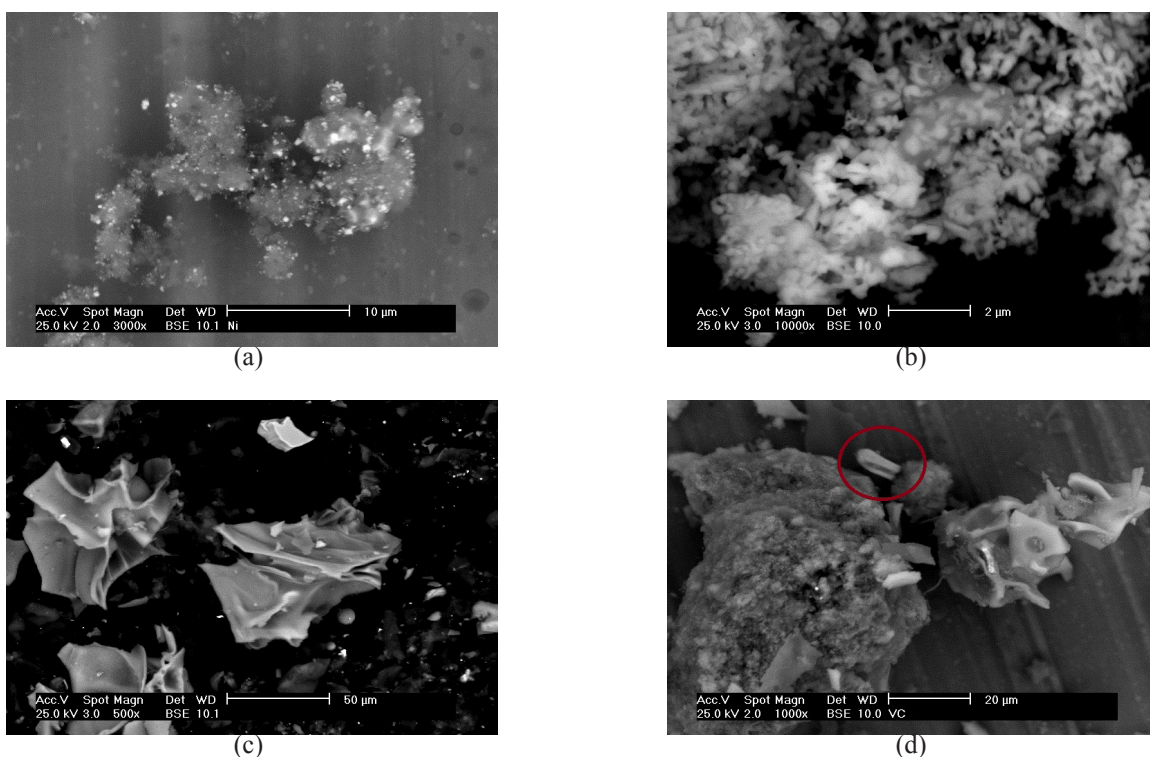


Figura 10. Imágenes por Microscopía Electrónica de Barrido de las fases: (a) Ni (Micromarca: 10μm), (b) Mo_2C (Micromarca: 2μm), (c) V_8C_7 (Micromarca: 50μm) y (d) V_8C_7 (Micromarca: 20μm)

AGRADECIMIENTOS

Al Proyectos FONACIT G-2005000444 por el soporte económico para la realización de esta investigación.

REFERENCIAS

AMIGÓ, V. & ROMERO, F. (2002). Introducción a la pulvimetalurgia. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales.

ARDAKANI, S.J., LIU, X., SMITH, K.J. (2007). Hydrogenation and ring opening of naphthalene on bulk and supported Mo_2C catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* 324: pp. 9-19.

CONDON, J.B. (2006). Surface area and porosity determinations by physisorption measurements and theory. The Netherlands: Elsevier. 6-14.

DA COSTA, P. MANOLI, J. M. POTVIN, C. DJEGA-MARIADASSOU, G. (2005) Deep HDS on doped molybdenum carbides:

- From probe molecules to real feedstocks. *Catal. Today*. 107-108: pp. 520-530.
- DÍAZ, Y., CABEZAS, M., ARENAS, F., ALBORNOZ, A. Y BRITO, J. (2005). Aplicaciones de la Microscopia Electrónica en la Caracterización de Carburos de Vanadio. VIII Congreso Interamericano de Sociedades de Microscopia Electrónica. Habana-Cuba Septiembre 25-30.
- FURIMSKY, E. (2003). Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing. *Appl. Catal. A Gen.* 240(1-2); pp. 1-28
- GALWEY, A. K. (1962). A kinetic investigation of the reaction of nickel carbide with hydrogen. *J. Catal.* 1(3); pp. 227-234
- HOFER, L.J.E., COHN, E.M., PEEBLES, W.C. (1950). The Isothermal Decomposition of Nickel Carbide. *J. Phys. Chem.* 54: pp. 1161-1169.
- HYNAUX, A., SAYAG, C., SUPPAN, S., TRAWCZYNSKI, J., LEWANDOWSKI, M.H., SZYMANSKA-KOLASA, A., DJÉGA-MARIADASSOU, G. (2006). Kinetic study of the hydrodesulfurization of dibenzothiophene over molybdenum carbides supported on functionalized carbon black composite Influence of indole. *Appl. Catal. B Environ.* 72: pp. 62-70.
- HYNAUX, A., SAYAG, A., SUPPAN, S., TRAWCZYNSKI, J., LEWANDOWSKI, M., SZYMANSKA-KOLASA, C., DJÉGA-MARIADASSOU, G. (2007). Kinetic study of the deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene over molybdenum carbide supported on a carbon black composite: Existence of two types of active sites. *Catal. Today*. 119: pp. 3-6.
- LEE, J.S., LOCATELLI, S., OYAMA, S.T., BOUDART, M. (1990). Molybdenum carbide catalysts 3. Turnover rates for the hydrogenolysis of n-butane. *J. Catal.* 125(1); pp. 157-170.
- LEE, S.T., OYAMA, S.T., BOUDART, M. (1987). Molybdenum carbide catalysts. I. Synthesis of unsupported powders. *J. Catal.* 106: pp. 125-133.
- LEVY, R.B., BOUDART, M. (1973). Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis. *Science*. 181(4099); pp. 547-549.
- LIANG, CH., WEI, Z., XIN, Q., LI, C. (2000). Synthesis and characterization of nanostructured Mo₂C on carbon material by carbothermal hydrogen reduction. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 143: pp. 975-982.
- MIYAO, T., SHISHIKURA, I., MATSUOKA, M., NAGAI, M., OYAMA, S.T. (1997). Preparation and characterization of alumina - supported molybdenum carbide. *Appl. Catal. A Gen.* 165(1-2); pp. 419-428.
- MONTEVERDI, S., MERCY, M., MOLINA, S., BETTAHAR, S., PURICELLI, M.M., BÉGIN, D., MARÉCHÉ, F., FURDIN, F. (2002). Study of unsupported and active carbon supported β -Mo₂C prepared from MoCl₅ precursor. *Appl. Catal. A Gen.* 230(1-2); pp. 99-110.
- NAGAKURA, S. (1957). Study of Metallic Carbides by Electron Diffraction Part I. Formation and Decomposition of Nickel Carbide. *J Phys Soc Jpn.* 12(5): pp. 482-494.
- OYAMA, S.T. (1992). Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides. *Catal. Today*. 15(1-2); pp. 179-200.
- Technical Information Bulletin Molybdenum Pentachloride. Recuperado el 7 de diciembre de 2010 de http://assets.sylvania.com/assets/documents/TIB_Moly%20Pentachloride.0164abd0-f890-4379-abea-088b5b36492e.pdf
- WANG, X.-H., HAO, H.-L., ZHANG, M.-H., LI, W., TAO, K.-Y. (2006). Synthesis and characterization of molybdenum carbides using propane as carbon source. *J. Solid State Chem.* 179(2); pp. 538-543.
- WANG, X.-H., ZHANG, M.-H., LI, W., TAO, K.-Y. (2008). Synthesis and characterization of cobalt-molybdenum bimetallic carbides catalysts. *Catalysis Today*. 131: 111-118.
- XIAO, T.-C., YORK, A.P.E., WILLIAMS, V.C., AL-MEGREN, H., HANIF, A., ZHOU, X., GREEN, M.L.H. (2000). Preparation of molybdenum carbides by using butane and their catalytic performance. *Chem. Mat.* 12(12); pp. 3896-3905.
- XIAO, T.-C., YORK, A.P.E., AL-MEGREN, H., WILLIAMS, C.V., WANG, H.-T., GREEN, M.L.H. (2001). Preparation and Characterisation of Bimetallic Cobalt and Molybdenum Carbides. *J. Catal.* 202(1); pp. 100-109.
- YANG, R., CUI, L., ZHENG, Y., CAI, X. (2007). Molten salt synthesis of Mo₂C powder using a mechanically milled powder. *Mat. Lett.* 61(26); pp. 4815-4817.

- ZHANG, B. & LI, Z.Q. (2005). Synthesis of vanadium carbide by mechanical alloying. *J. Alloy. Comp.* 392(1-2); pp. 183-186.
- ZHAO, Z., LIU, Y., CAO, H., GAO, S., TU, M. (2007). Synthesis of vanadium carbide nanopowders by thermal processing and their characterization. *Powder Technol.* 180: pp.31-35.
- ZHAO, Z., LIU, Y., CAO, H., GAO, SH., TU, M. (2008). Phase evolution during synthesis of vanadium carbide (V₈C₇) nanopowders by thermal processing of the precursor. *Vacuum.* 82(8); pp. 852-855.
- ZHAO, Z., LIU, Y., CAO, H., ZHENG, H., YE, J., GAO, S., TU, M. (2009a). A novel method to synthesize vanadium carbide (V₈C₇) nanopowders by thermal processing NH₄VO₃, C₆H₁₂O₆ and urea. *J. Alloy. Comp.* 468(1-2); pp. 58-63.
- ZHAO, Z., ZUO, H., LIU, Y., SONG, W., MAO, SH., WANG, Y. (2009b). Effects of additives on synthesis of vanadium carbide (V₈C₇) nanopowders. *Int. J. Refract. Metals and Hard Mat.* 27(6); pp. 971-975.
- ZHU, Q., CHEN, O., YANG, X., KE, D. (2007). A new method for the synthesis of molybdenum carbide. *Mat. lett.* 61(29); pp. 5173-5174