

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

MARACAIBO - VENEZUELA



Una Revista Internacional Arbitrada
que está indizada en las publicaciones
de referencia y comentarios:

- Science Citation Index (SCIExpanded)
- Compendex
- Chemical Abstracts
- Metal Abstracts
- World Aluminium Abstracts
- Mathematical Reviews
- Petroleum Abstracts
- Current Mathematical Publications
- MathSci (online database)
- Revenct
- Materials Information
- Periódica
- Actualidad Iberoamericana

Synthesis and characterization of Ni and Co boride catalysts for the hydrogenation of cyclohexene and hydrodesulfurization of thiophene reactions

Carlos F. Linares^{1,}, Yamaly Reidtler^{1,2}, Jexsy Mata^{1,2}, Freddy Ocanto¹, Pablo Bretto¹, Yraida Díaz³*

*Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición (SIMMET). Facultad de Ciencias y Tecnología, Departamento de Química, Universidad de Carabobo, Valencia, Edo. Carabobo, Venezuela, email: clinares@uc.edu.ve

*Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Edo. Carabobo, Venezuela.

*Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Apartado Postal 20632, Caracas, Venezuela.

Abstract

Ni and Co borides were synthesized with a Ni/(Ni+Co) atomic ratio: 1.00, 0.75, 0.50, 0.25 and 0.00 by using Co and Ni nitrate solutions, and a boronhydride solution at -5 °C for 30 min and constant agitation. These metallic borides were characterized by usual techniques of X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), nitrogen physisorption and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The synthesized materials were tested in the hydrogenation reaction of cyclohexene and the hydrodesulfurization reaction of thiophene. Results showed these catalysts were active to both reactions, but they were more active to the hydrogenation reaction.

Keywords: borides; cyclohexene; hydrodesulfurization; hydrogenation; thiophene.

Síntesis y caracterización de catalizadores de boruros de Ni y Co para su uso en las reacciones de hidrogenación de ciclohexeno e hidrodeshulfuración de tiofeno

Resumen

Se sintetizaron catalizadores de boruros de Ni y Co con relación atómica Ni/(Ni+Co) igual a 1,00; 0,75; 0,50; 0,25 y 0,00 a partir de soluciones de sales de nitrato de Co y Ni, y una solución de borohidruro de sodio a -5 °C por 30 min y agitación constante. Estos boruros metálicos fueron caracterizados bajo las técnicas de difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), microscopia electrónica de barrido (SEM), fisisorción de nitrógeno y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los materiales sintetizados fueron probados en las reacciones de hidrogenación (HID) de ciclohexeno e hidrodeshulfuración (HDS) de tiofeno. Los resultados demostraron que estos catalizadores fueron activos a ambas reacciones, siendo más para las reacciones de hidrogenación.

Palabras clave: boruros; ciclohexeno; hidrodeshulfuración; hidrogenación; tiofeno.

Introducción

Los boruros metálicos se relacionan con una serie de compuestos sintetizados con boro y un elemento menos electronegativo sin la presencia de oxígeno en su estructura. Estos boruros muestran algunas propiedades tales como: punto de fusión alto, propiedades no iónicas, gran dureza, alta conductividad térmica y eléctrica, buena estabilidad química y excelente resistencia a la corrosión [1-4].

Recientemente, estos boruros metálicos han sido utilizados como catalizadores debido a sus interesantes propiedades catalíticas en algunas reacciones tales como: hidrogenación [5], reacciones de polimerización [6], así como también la generación de hidrógeno por la reacción de hidrólisis del KBH_4 o el NaBH_4 [7-9]; sin embargo, muy poca atención se ha puesto en sus propiedades como catalizadores de hidrotratamiento.

Cheng y col. [10], exploraron el uso de catalizadores de NiB soportado en alúmina o titanía para la reacción de HDS de tiofeno; estos catalizadores NiB/ TiO_2 fueron más activos que los soportados en alúmina debido a la diferencia entre las energías de activación para ambos soportes. Por su parte, Parks y col. [11], encontraron que los catalizadores sulfurados NiB/ SiO_2 y Ni-Mo-O-B fueron más activos que los catalizadores sulfurados Ni/ SiO_2 o Ni-Mo/ SiO_2 ; los autores señalan que la alta densidad de estos sitios activos a las reacciones de hidrotratamiento (hidrogenación y desulfuración) en estos materiales son los responsables de la actividad catalítica. Por otra parte, Skrabalak y col. [12], sintetizaron boruros puros de Co y Ni para ser usados en la reacción de HDS de tiofeno. Los resultados mostraron que estos materiales son inestables con respecto a sus congéneres sulfurados. Lewandoski [13, 14], sintetizó aleaciones de NiB y las evaluó como catalizadores en la reacción de HDS del 4,6-dimetildibenzotiofeno en presencia y ausencia de compuestos nitrogenados. Los resultados demostraron que la actividad es principalmente atribuida a la presencia de algunas fases como Ni metálico y la fase Ni_3B .

Tomando en cuenta las interesantes propiedades como catalizadores de hidrotratamiento, se decidió enfocar este trabajo en la síntesis y caracterización de catalizadores de boruros de Ni y de Co para su evaluación primaria en las reacciones de HID de ciclohexeno e HDS de tiofeno.

Parte experimental

Síntesis de los boruros Ni y Co

Se usaron los siguientes reactivos en grado analíticos: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y NaBH_4 . Los catalizadores

se prepararon mediante la mezcla de las sales de Ni y Co disueltas en agua destilada y reducción con borohidruro de sodio bajo agitación constante, atmósfera de N_2 a -5°C (usando un baño refrigerante de agua-hielo-cloruro de sodio). En un procedimiento típico, para la preparación del boruro de Ni y Co con relación molar 0,5; se prepararon soluciones acuosas 1 M en Co y Ni, y se colocaron en un reactor de vidrio con agitación y mantenido a -5°C bajo atmósfera inerte. Luego se añadió una solución 2,5 M en borohidruro de sodio. Inmediatamente se formó un sólido negro. La agitación se mantuvo por 30 min después de la adición controlada de borohidruro de sodio. El sólido obtenido se filtró al vacío y se lavó con agua destilada y porciones de etanol a fin de eliminar las impurezas formadas. Para evitar la oxidación de estos catalizadores, los mismos se mantuvieron en heptano. Para determinar la influencia del Co y del Ni en estos catalizadores, se prepararon los boruros de Ni y Co en proporción: 1; 0,75; 0,50, 0,25 y 0,00 en relación atómica Ni/(Ni+Co).

Caracterización de los boruros de Ni y Co

Los boruros de Ni y Co obtenidos en diferentes relaciones atómicas fueron caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD, Phillips PW3710, filtro de Ni, radiación $\text{CuK}\alpha$ a $1,542 \text{ \AA}$); espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR, modelo Perkin Elmer AAnalyst 200, para tal fin, se prepararon pastillas con KBr, con una relación en peso de muestra/KBr de 1/10 y una presión de 20 psig; área específica, mediante el método de un solo punto y usando la ecuación de BET, mediante la fisisorción de nitrógeno empleando un sorciómetro Micromeritics ASAP 201; microscopia electrónica de barrido (SEM) usando un FEI, modelo spectra F50 operando a 10 Kv. Las muestras fueron previamente recubiertas con carbón para su evaluación. El equipo estaba dotado de un analizador químico de dispersión de energía de rayos X (EDS) el cual permite determinar la composición química de estos boruros de Ni y Co. La muestra de boruro de Ni y Co 0,50 fue analizada por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, espectrofotómetro Kratos Axis Ultra DLD con radiación $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486,58 \text{ eV}$). Se usó la línea del C 1s a $284,8 \text{ eV}$ para la calibración del equipo.

Medidas de conversión catalítica

Los boruros de Ni y Co fueron probados en las reacciones de HID de ciclohexeno e HDS de tiofeno. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de flujo continuo y presión atmosférica. Los catalizadores no fueron previamente sulfurados. Antes de iniciar las reacciones, catalíticas, los boruros de Co y Ni fueron mantenidos en

una atmósfera de H_2 a 400 °C por 30 min. Pasado este tiempo, la temperatura del reactor fue disminuida hasta 350 °C en donde se realizaron los ensayos catalíticos. Este calentamiento previo, buscaba la activación del catalizador de boro.

Alcanzada la temperatura deseada, primero se realizó la reacción de HID de ciclohexeno, y luego la reacción de HDS de tiofeno. Para las reacciones, se tomaron 300 mg del boruro metálico Ni-Co. La reacción se inició usando una alimentación líquida ($2,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) compuesta de 6 % en volumen de ciclohexeno (o tiofeno) disuelta en n-heptano vaporizado y mezclado con H_2 ($0,25 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) a 350 °C. Durante la reacción, la línea del sistema se cubrió con una manta de calentamiento a 150 °C para evitar la condensación de los productos de reacción. La reacción se siguió por cromatografía gaseosa usando un cromatógrafo de gas Varian 3800 (AutoSystem XL) equipado con un detector de ionización a la llama y una columna capilar (25 m, 0,25 μm d.i, CP-Sil 5 CB). La conversión se determinó usando la siguiente

$$\% \text{ Conversión} = \frac{((A_0 - A_{(t)}) \times 100)}{A_0} \quad \frac{((A_0 - A_{(t)}) \times 100)}{A_0}$$

Donde, A_0 es el área inicial de ciclohexeno o tiofeno antes de reacción, y $A_{(t)}$ es el área de ciclohexeno o tiofeno después de reacción. Las medidas se realizaron cada 7 min

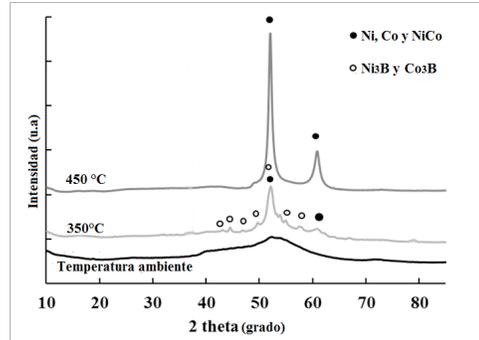
Discusión de resultados

La Figura 1.a, señala los difractogramas de rayos X para la muestra de boruro Ni-Co 0,50 a diferentes temperaturas: ambiente, 350 y 450 °C. La calcinación se realizó bajo una atmósfera de hidrógeno.

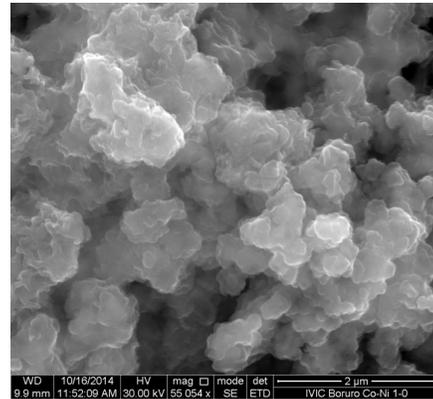
Los resultados mostraron diferencia en función de la temperatura: a temperatura ambiente, se observó la presencia de un pico ancho y sin definición entre 5 y 80° (2 theta), característico de la estructura amorfa de este tipo de sólido [10,12-15]. Sin embargo, el calentamiento de estos boruros origina cambios en su estructura. La calcinación a 350 °C, señala una serie de picos que no permitieron discriminar entre el boruro de Ni (Ni_3B (JCPDS#98-007-5794)), o de Co (Co_3B (JCPDS#98-060-3543)). Además, se identificó la presencia de algunas fases metálicas de Ni metálico (JCPDS#98-026-0169), Co metálico (JCPDS#98-062-2437) y una aleación metálica de Ni y Co (JCPDS#98-010-8309), que tampoco pudieron ser discriminadas por el solapamiento de sus picos. Según Lewandosky [13, 14], el calentamiento de estos boruros amorfos origina su descomposición a especies metálicas. Cuando, el sólido es calcinado a 450 °C, sólo se observó la presencia metálica de Ni, Co o la aleación metálica Ni y Co, en ausencia de las fases de boruro de Ni o de Co. Estas señales aparecen solapadas como se mencionó anteriormente. El análisis por XRD realizado a temperatura ambiente al resto de los catalizadores sintetizados, no señalaron un difractograma

definido (espectros no mostrados), lo cual valida el carácter amorfo de estas muestras independientemente de la composición de Ni o Co presente.

Por otra parte, los espectros de FT-IR no mostraron bandas correspondientes a especies de boruro o boratos (espectros no mostrados) ya que estas especies poco absorben en el espectro de infrarrojo [16].



(a)



(b)

Figura 1: a) Patrones de XRD de la muestra de boruro de Ni-Co 0,50 calcinada a diferentes temperaturas, b) Imagen SEM de la muestra de boruro de Ni-Co 0,50

Las imágenes SEM de estos boruros sintetizados, mostraron la presencia de partículas esféricas tipo esponja. Para mayor claridad, se exhibe la imagen SEM de la muestra Ni-Co: 0,50 (Fig. 1.b); el resto de los sólidos muestran imágenes similares. Estos resultados indican que en este tipo de aleaciones de boruros de Ni y Co, la morfología es independiente del contenido metálico y del tipo de metal. De acuerdo con Acosta y col. [17], durante la reducción de los boruros metálicos, se produce H_2 . Este gas podría ser responsable de la formación de canales entre los aglomerados de partículas. Estas partículas muestran tamaño de cristal entre 200 y 500 nm, conformando conglomerados de partículas muy pequeñas.

El análisis mediante EDS confirmó la relación teórica de las composiciones metálicas establecidas, con excepción del boruro de Ni-Co 0,75, cuya composición química no fue determinada (Tabla 1).

Por otra parte, la Tabla 1 muestra las superficies específicas de los sólidos preparados. Como se puede observar, el área superficial de estos boruros de Ni y Co es semejante, con excepción del boruro de Ni-Co 0,25 quien mostró la menor superficie específica. Estos boruros no están soportados lo que da cuenta de su baja superficie [18].

Tabla 1.
Análisis por EDS y medidas de área específica para los diferentes boruros de Ni y Co

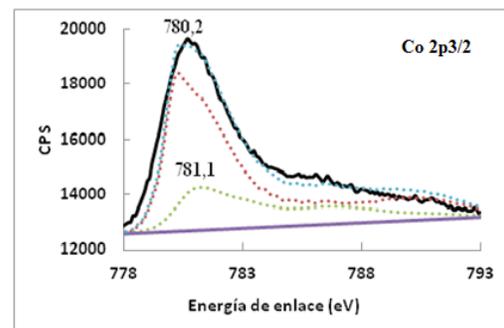
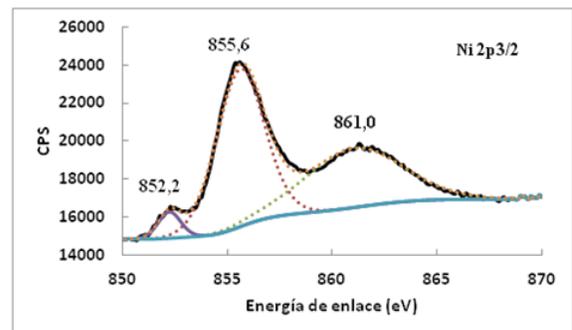
Boruros Ni-Co	Medidas de superficie específica (m ² /g)	Relación (Ni/Co+Ni) experimental
0,00	34	0,00
0,25	9	0,31
0,50	21	0,50
0,75	16	--
1,00	18	1,00

La Figura 2 muestra el espectro XPS de la muestra de boruro de Ni-Co 0,50. Para el nivel Ni 2p_{2/3}, se observaron tres picos a 861,0; 855,6 y 852,2 eV, y dos de ellos fueron deconvolucionados: los picos a 855,6 y 852,2 eV. El pico a 861,0 eV corresponde al pico satélite del pico a 855,6 eV. Este pico puede ser asignado a especies oxidadas de NiO o Ni(OH)₂ formado durante la exposición del boruro al aire o la presencia del agua en el medio de reacción [18]. El pico a 852,2 eV es más difícil para su asignación, pero podría corresponder a NiB [11].

La Figura 2 muestra la deconvolución del espectro Co 2p_{3/2}. En ese sentido, la curva principal fue separada en dos picos Lorentziana-Gaussiana. Los picos a 780,2 y 781,1 eV están asociados a Co³⁺ como Co₃O₄ solapados con especie de Co²⁺ como: CoO y Co(OH)₂ [18]. El espectro XPS no muestra el pico del cobalto cero valente, lo cual puede estar asociado a la oxidación durante la manipulación de la muestra.

Por otra parte, la Fig. 2 también muestra el espectro del B 1s. Dos picos fueron observados a 191,8 y 187,9 eV. Estos picos pueden ser asignados a boro oxidado y elemental respectivamente [18]. El pico del boro elemental está cerca a 187,1 eV, pero en la Fig 2, correspondiente al espectro del boro, esta energía está desplazada unos 0,8 eV (187,9 eV), por lo que algunos autores señalan que este desplazamiento se debe a una donación parcial electrónica del boro a la aleación Ni-B, y es más efectiva en el boruro de Ni que en la aleación de Co-B [19]. El pico a 191,8 eV ha sido asignado a B₂O₃ [20]. En la Figura 3.a se muestra la conversión de la HID del ciclohexeno en función del tiempo de reacción usando los catalizadores de boruros Ni-Co.

En ese sentido, los catalizadores de boruro de Ni y Co: 1,00; 0,50; 0,00 fueron muy activos al principio de la reacción (hasta los primeros 60 min), después, la conversión de estos catalizadores disminuyó motivado quizás a la formación de coque en la superficie de los sólidos [13]. Los catalizadores de boruro de Ni-Co: 0,25 y 0,75 fueron menos activos pero más estables con el tiempo de reacción.



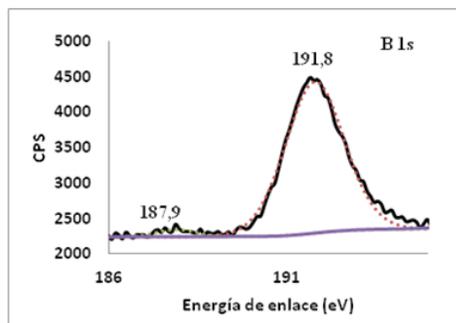
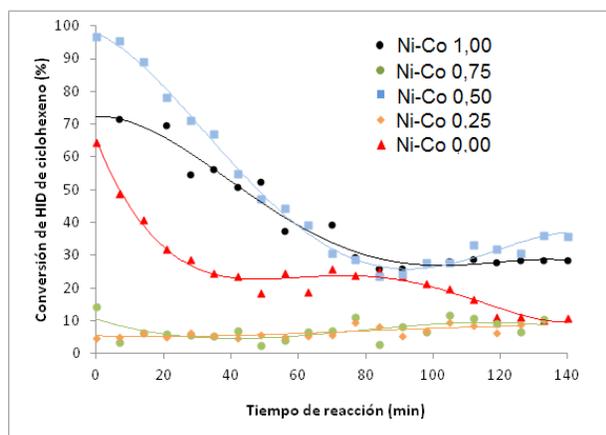
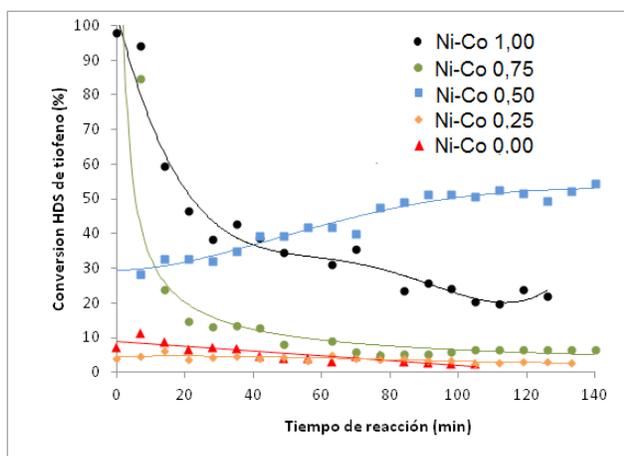


Figura 2. Deconvolución de picos de los niveles: Ni 2p_{3/2}, Co 2p_{3/2}, y B 1s para una muestra de boruro de Ni-Co 0,50



(a)



(b)

Figura 3. a) Conversión de HID de ciclohexeno, b) Conversión de HDS de tiofeno. Catalizadores de boruro de Ni-Co. Temperatura de reacción 325 °C y presión atmosférica.

Los catalizadores de boruro puros de Co o Ni han mostrado buenas propiedades en reacciones de hidrogenación [18-22], pero estas características hidrogenantes aparecen mejoradas en presencia de Ni y Co en igual proporción (catalizador de boruro 0,50). No está clara la razón de este comportamiento, pero evidentemente no es simplemente una mezcla física de ambos metales, sino que en principio se podría formar una aleación que mejora las propiedades del catalizador, tal como fue confirmado por los patrones de XRD [23]. El exceso de alguno de estos metales (catalizadores de boruro 0,25 o 0,75) desmejoran las propiedades hidrogenante de este tipo de catalizadores.

Por otra parte, en la Fig. 3.b, se puede observar la reacción de conversión de la HDS de tiofeno en función del tiempo de reacción. Las conversiones fueron menores que las observadas en la reacción HID de ciclohexeno, con excepción del catalizador de boruro 0,50 el cual presentó una mayor conversión en la reacción de HDS de tiofeno.

De manera semejante a la reacción de HID de ciclohexeno, el boruro de Ni fue más activos a la reacción de HDS de tiofeno en comparación con los catalizadores de boruros 0,25; 0,75 o el boruro de cobalto. Por otra parte. El catalizador de boruro de Ni-Co 0,50 incrementó su conversión a medida que aumentaba el tiempo de reacción.

La reacción de HDS de tiofeno se llevó a cabo después de la reacción de HID. Sí especies metálicas son formadas durante la reacción de HID, entonces es posible la formación de especies sulfuradas de Co o Ni durante la reacción de HDS; estas especies metálicas pudieron ser determinadas, mediante XRD, en las muestras calcinadas

(Fig 1.a). Lewandosky [13, 14], indica que la conversión de HDS de los boruros de Ni se debe a la formación a una mezcla de fases de Ni₃S₂ y NiB. Una explicación similar puede ser dada con los boruros de Co tomando en cuenta las propiedades de los sulfuros de Co para las reacciones de HDS. En otro sentido, sorpresivamente la reacción de HDS para el catalizador NiB fue superior a CoB, pero este comportamiento también ha sido observado en especies sulfuradas de Ni-Co soportadas en alúmina [23]. De acuerdo a Bezverkhy y col. [23], el pobre desempeño de las especies metálicas de Co en reacciones de HDS de tiofeno en comparación a las especies de Ni metálico puede ser debido a la baja velocidad de sulfuración de Co en comparación con las especies de Ni. Esto podría ser una explicación razonable tomando en cuenta los resultados obtenidos en este trabajo, ya que es muy posible que los metales formados durante la HID pudieran ser sulfurados *in situ* durante la reacción de HDS de tiofeno. Este resultado es particularmente observado para el catalizador de boruro 0,50, cuya conversión fue alta, adicionalmente este catalizador también presentó, la mayor superficie, lo cual

podría aumentar la conversión catalítica.

Antes de iniciar la HID de ciclohexeno, los boruros de cobalto, níquel o níquel-cobalto, fueron mantenidos en una atmósfera de H_2 a $400^\circ C$; esta condición podría favorecer la descomposición del boruro a boro y al metal respectivo [13, 14]. Usualmente estos metales son activos a las reacciones de hidrogenación, lo que podría explicar la alta conversión mostrada por estos catalizadores como fue antes mencionado [12].

Sin embargo, el Co o Ni no puede ser vistos como promotores, ya que la alta proporción de alguno de estos dos metales (Co o Ni) en comparación con el otro metal (catalizadores de boruro 0,25 o 0,75) origina un descenso de la conversión. Resultados similares han sido observados en especies sulfuradas soportadas en alúmina [23].

Para los boruros de Ni-Co, la conversión de la HDS de tiofeno fue mejorada para el catalizador de boruro 0,50 en comparación con el resto de los catalizadores de boruros de Ni y Co. Es muy posible que exista una composición óptima para este catalizador. Resultados similares han sido reportados por Liaw y col.[22] en la reacción de hidrogenación de fructosa usando catalizadores de boruros de Ni-Co 0,50. Este comportamiento similar tanto en la reacción de HDS como en la reacción de HID, permite pensar que los sitios activos son similares.

La Tabla 2 muestra los resultados en las reacciones de HID y HDS en estado estacionario; más aún, la Tabla 2, muestra la selectividad HDS/HID obtenido para estos catalizadores de boruros ensayados. Se puede observar, que la reacción de hidrogenante es predominante sobre la reacción de HDS para todos los catalizadores con excepción del catalizador Co-Ni 0,50. Lewandosky[13] estudió la reacción de HDS de 2,3 dimetildibenzotiofeno usando boruros de Ni. Los resultados mostraron que estos boruros de Ni prefieren la ruta de hidrogenación en relación a la ruta de hidrodesulfuración. Las propiedades de hidrogenación son debido a la formación de Ni o Co metálico formado en la atmósfera de H_2 mientras que las propiedades de desulfuración son asociadas a la fase de boruro de Ni o Co. En relación de los catalizadores de boruro de Ni-Co 0,50, esta aleación favorece la reacción de HDS en relación con la reacción de HID. Una explicación para este comportamiento, pudiese ser atribuido a que exista un efecto sinérgico entre el Ni y el Co que podría incrementar las propiedades de HDS. Adicionalmente este catalizador también presentó, la mayor superficie, lo cual podría aumentar la conversión catalítica. Al respecto, nuevas investigaciones son llevadas a cabo en nuestro laboratorio en función de identificar las especies activas a las reacciones de desulfuración e hidrogenación respectivamente, e identificar el posible efecto sinérgico

entre el Co y el Ni para estos catalizadores de boruro.

Tabla 2.

Selectividad HDS/HID para los catalizadores de boruro Ni y Co

Catalizadores Ni-Co	Conversión (%)		Selectividad HDS/HID
	HID	HDS	
1,00	27	21	0,78
0,75	9	7	0,78
0,50	35	53	1,51
0,25	8	3	0,38
0,00	11	3	0,27

Conclusiones

Fue posible la síntesis y caracterización de los boruros de Ni y Co con diferentes relaciones Ni/(Co+Ni). Estos boruros metálicos fueron activos a las reacciones de HID de ciclohexeno y HDS de tiofeno. La conversión en HDS de tiofeno de estos boruros fue menor que la reacción de HID de ciclohexeno, con excepción del catalizador de boruro de Ni-Co 0,50, lo cual podría estar asociado al desarrollo de una aleación óptima de Ni y Co en estos catalizadores de boruro.

Agradecimientos

Los autores agradecemos al FONACIT (PAE-FONACIT N° 2011000797) por el financiamiento a este proyecto de investigación. Los autores agradecen a la Universidad de Poitiers (Francia) donde fue posible la caracterización de algunas muestras.

Referencias Bibliográficas

- [1] Yeh C.L. and Wang H.J.: "Combustion synthesis of vanadium borides". *J. Alloy Compd.*, Vol. 509, No. 7 (2011) 3257-3261.
- [2] Grechnev G.E, Fedorchenko A.V, Logosha A.V., Panfilov A.S, Svechkarev I.V., Filippov V.B., Lyashchenko A.B. and Evdokimova A.V.: "Electronic structure and magnetic properties of transition metal diboride". *J. Alloys Compd.*, Vol. 481, No. 1-2 (2009) 75-80.
- [3] Zhou X., Zhang H., Cheng C., Gao J., Xu G., Li Y. and Luo Y.: "First-principle study of structural, electronic and elastic properties of diboride of vanadium". *Physica B*, Vol. 404, No. 8-11 (2009) 1527-1531.
- [4] Munro R.G.: "Material properties of titanium diboride". *J. Res. Natl. Stand. Technol.*, Vol. 105, No. 5 (2000) 709-720.

- [5] Taghavi F., Falamaki C., Shabanov A., Seyyedi M. and Zare A.: "An effective method for increasing the activity of nickel boride catalyst nano-particles in hydrogenation reactions: low-temperature hydrogen treatment". *Appl. Catal. A: General*, Vol. 453, No. 26 (2013) 334-340.
- [6] Wade R.C., Holah D., Hughes A. and Hui B.C.: "Catalytically active borohydride-reduced nickel and cobalt systems". *Catal. Rev. Sci. Eng.*, Vol. 14, No. 1 (1976) 211-246.
- [7] Glavee G., Klabunde K. J., Sorensen C.M. and Hadjipanayis G.: "Borohydride reduction of cobalt ions in water: Chemistry leading to nanoscale metal, borides, or borate particles". *Langmuir*, Vol. 9, No. 1 (1993) 162-169.
- [8] Jaworski J.W, Cho S., Kim Y., Jung J.H., Jeon H.S., Min B.K. and Kwon K.Y.: "Hydroxyapatite supported cobalt for hydrogen generation". *J. Colloid. Interface Sci.*, Vol. 394 (2013) 401-408.
- [9] Zhang X., Ma A., Mu X. and Min E.: "Selective hydrogenation of reformate oils amorphous NiB/SiO₂ catalyst". *Catal. Today*, Vol. 74, No. 1-2 (2002) 77-84.
- [10] Cheng Q.Y., Li W., Wu J., Guan N.J., Tao K.Y. and Fan K. N.: "Adsorption of sulfur on NiB₂ clusters: a theoretical investigation on the mechanism of strong resistance of Ni-B alloy catalyst". *J. Mol. Catal. A*, Vol. 184, No. 1-2 (2002) 379-386.
- [11] Parks G., Pease M., Burns A., Layman K., Bussell M., Wang X., Hanson J. and Rodríguez J.: "Characterization and hydrodesulfurization properties of catalysts derived from amorphous metal-boron materials". *J. Catal.*, Vol. 246, No. 2 (2007) 277-292.
- [12] Skrabalak S. and Suslick K.: "On the possibility of metal borides for hydrodesulfuration". *Chem. Mater.*, Vol. 18, No. 13 (2006) 3103-3107.
- [13] Lewandowski M.: "Hydrotreating activity of bulk NiB alloy in model reaction of hydrodesulfurization 4,6-dimethyldibenzothiophene". *Appl. Catal. B: Environmental*, Vol. 160-161 (2014) 10-21.
- [14] Lewandowski M.: "Hydrotreating activity of bulk NiB alloy in model reaction of hydrogenation of carbazole". *Appl. Catal. B: Environmental*, Vol. 168-169 (2015) 322-332.
- [15] Wang W.J., Qiao M. H., Yang Y., Xie S.H. and Deng J.F.: "Selectivity hydrogenation of cyclopentadiene to cyclopentene over an amorphous NiB/SiO₂ catalyst". *Appl. Catal. A: General*, Vol. 163, No. 1-2 (1997) 101-109.
- [16] Brame E. G., Margrave J.L. and Meloche V.W.: "Infrared spectra of inorganic solids-II oxides, nitrides, carbides and borides". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, Vol. 5, No. 1 (1957) 48-52.
- [17] Acosta D., Ramírez N., Erdmann E., Destéfani H. and Gonzo E.: "Transition metal as dopant on nickel borides: Their catalytic activity effect on hydrogenation reactions". *Catal. Today*, Vol. 133-135 (2008) 49-55.
- [18] Shen J.H. and Chen Y.W.: "Catalytic properties of bimetallic NiCoB nanoalloy catalyst for hydrogenation of p-chloronitrobenzene". *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol. 273, No. 1-2 (2007) 265-276.
- [19] Li H, Wu Y, Zhang J., Dai W. and Qiao M.: "Liquid phase acetonitrile hydrogenation to ethylamine over a highly active and selective Ni-Co-B amorphous alloy catalyst". *Appl. Catal. A*, Vol. 275, No. 1-2 (2004) 199-206.
- [20] Wagner C.D, Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J. and Rumble Jr. J.R. ; "X-ray Photoelectron Spectroscopy Database", version 3.0-3.4, National Institute of Standards and Technology(NIST), Gaithersburg, MD, Vol. 2005, (2003).
- [21] Bonny A., Brewster R. and Welbornn A.: "Novel metal borides with catalytic reactivity for hydrodesulfurization and coal liquefaction". *Inorg. Chimica. Acta.*, Vol. 64 (1982): L3-L5.
- [22] Liaw B.J, Chen C.H and Chen Y.Z.: "Hydrogenation of fructose over amorphous nano-catalysts of CoNiB and polymer-stabilized CoNiB". *Chem. Eng. J.*, Vol. 157, No. 1 (2010) 140-145.
- [23] Bezverkhyy I., Schneefeld S., Skrzypki J. and Bellat J.P.: "Reaction of thiophene with mono- and bimetallic Ni-Co particles supported on γ -Al₂O₃ and HDS activities of obtained sulfides". *Appl. Catal. A: General*, Vol. 371, No. 1-2 (2009) 199-204.

Recibido el 28 de Junio de 2017
En forma revisada el 22 de Febrero de 2018



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

Vol. 41. N°2, Mayo - Agosto 2018_____

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada en Abril de 2018, por el **Fondo Editorial Serbiluz**, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
produccioncientifica.luz.edu.ve