



**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASININ PREZİDENTİ YANINDA
ELMİN İNKİŞAFI FONDU**

**Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında
Elmin İnkişafı Fondunun 2017-ci ildə elan edilmiş
8-ci "Mobillik qrantı" müsabiqəsinin
(EIF-Mob-8-2017-4(30))
qalibi olmuş layihə üzrə**

EZAMİYYƏ HESABATI

Layihənin nömrəsi: EIF-Mob-8-2017-4(30)-17/04/4-M-03

Layihənin adı: "8th World Congress on Oxidation Catalysis" adlı elmi tədbirdə iştirak
və elmi məruzə ilə şifahi çıxış"

Müqavilənin imzalanma tarixi: 04 avqust 2017-ci il

Layihə rəhbərinin soyadı, adı və atasının adı: İsmayılov Etibar Hümmət oğlu

Layihənin (elmi tədbirin və ya qüsamüddətli elmi təcrübəkeçmənin) keçirilmə müddəti:

Layihənin başlama və bitmə tarixi: 03 sentyabr 2017-ci il- 09 sentyabr 2017-ci il

Qrantın məbləği: 4 000 manat

1	Layihənin (elmi tədbirin və ya qüsamüddətli elmi təcrübəkeçmənin) həyata keçirildiyi ölkə və şəhər	Polşa, Krakov
2	Layihənin (elmi tədbirin və ya qüsamüddətli elmi təcrübəkeçmənin) həyata keçirildiyi təşkilatın və ya onun	Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences

	struktur bölməsinin tam rəsmi adı	
3	Layihənin (elmi tədbirin və ya qısamüddətli elmi təcrübəkeçmənin) icra müddəti (dəqiq gediş-gəliş vaxtı dəqiq göstərməli)	Gediş – 3 Sentyabr 2017, Gəliş - 9 Sentyabr 2017
4	Elmi tədbirdə edilmiş məruzənin adı və ya qısamüddətli elmi təcrübəkeçmənin mövzusunun adı	Oxidative Dehydrocyclization of Methane over ReOx/Alumina Catalysts
5	Ezamiyyət üzrə ətraflı hesabat	<p>Bir neçə səhifədə yazılmalı, konkret və dolğun olmalı, elmi mahiyyətə üstünlük verilməli və texniki detallara az yer verilməlidir</p> <p>Ezamiyyət dövründə oksidləşdirici kataliz üzrə 8-ci dünya konqresində yuxarıda qeyd olunan mövzu üzrə şifahi məruzə edilmişdir. Məruzənin qısa məzmunu (abstraktı) və tam mətni aşağıda verilir.</p> <p>Abstract</p> <p>ReOx/alumina samples have been studied as catalysts for the oxidative conversion of methane. It was shown that the reaction of methane with an oxidized sample at (1 hour) and then evacuated at this temperature (973 K, 1 hour) leads to the formation of primarily C₂H₆, C₂H₄ and CO₂, and then only CO and C₆H₆. The formation of ethane and ethylene in the initial stage of the reaction of methane with ReOx / alumina samples is the result of the reaction of oxidative condensation of methane with the formation of ethane, followed by its dehydrogenation to ethylene. The reaction proceeds with the participation of O[•] ion-radical type (V-type defect) centers of the ReOx/aluminum oxide structure (CH₄ + [O[•]] = CH₃[•] + OH⁻, 2CH₃[•] = C₂H₆). CO₂ is formed by the oxidation of methane with surface oxygen forms (O₂²⁻ and / and O₂⁻) oxide structure. Direct oxidation of methane to methanol and further splitting of the latter to CO and H₂ in our case are not excluded: CH₄ + ReO_x/Al₂O₃ = CO + 2H₂ + ReO_{x-1}/Al₂O₃. It was shown that catalysts preliminarily oxidized at 973 K for 1 h in oxygen and then evacuated at the same temperature for 1 h are characterized by EPR spectra belonging to the paramagnetic Re⁶⁺ ion with 5d¹ unpaired electron and strong Re=O bond. The EPR spectra of this ion are characterized by an hyperfine structure (A = 48.3 mT) due to the</p>

interaction of an unpaired electron with $^{185,187}\text{Re}$ magnetic nuclei having a spin $I = 5/2$ and are easily observed at room temperature for all the samples. The EPR signals of these centers disappear after the interaction of samples evacuated at high temperature (973 K) with methane. It was shown that high-temperature contact of this sample with methane leads to the formation of centers that catalyze the oxidative dehydrocyclization of methane. The degree of oxidation of rhenium ions in these samples is less than 6+, and these ions are coordinatively unsaturated. To maintain the activity of the catalyst, its regeneration is required. Activation of the catalyst is always achieved by short-term heat treatment in an oxygen flow followed by purging with an inert gas (nitrogen, argon). Purge with an inert gas is necessary to avoid the loss of rhenium in the form of a volatile Re_2O_7 .

Keywords: *ReOx/Alumina Catalysts, methane, oxidative conversion, EPR spectra.*

Introduction

Methane is the most inert by reactivity among the hydrocarbons. A huge number of papers are published on homogeneous and heterogeneous systems, activating methane, over the last 25-30 years [1-3]. In homogeneous metal-complex, organometallic and micro-heterogeneous systems methane is quite easily activated even at room temperature [4,5]. On the solids, methane is converted to different products at high temperatures, generally above 673 K. Therefore, interest in the problem of catalytic activation of methane continues unabated to the present day [6,7]. The number of the scientific papers which describe the catalytic conversion of methane into oxygen-containing compounds such as methanol and formaldehyde [7,8], products of oxidative coupling - ethane, ethene [9,11] increase each year. A lot of systems are described, which catalyze methane to aromatic hydrocarbons [12-22]. Despite of significant advances in this area, synthesis, preparation of efficient catalysts for the above reactions until today remain the main problems of the catalytic chemistry, petrochemistry, chemical engineering.

In this paper the data of EPR spectroscopy in combination with chromato-massspectrometry studies of ReOx/Alumina oxide system as catalyst for the oxidative conversion of methane into benzene are presented.

Experimental Part

Alumina with impregnated mono-, bi- and hexa- nuclear rhenium compounds $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ (I), $\text{Re}_2\text{Br}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) and $[\text{DMFH}]_2\text{Re}_6\text{Br}_{14}$ (III) are used to obtain the catalysts with nano-structured active component for oxidative dehydrocyclization of methane. Elemental and phase composition, optical, magnetic, thermal properties of prepared samples are characterized by X-ray fluorescence microscopy, X-ray diffraction, UV/Vis and ESR spectrometry, thermal analysis (TG/DTG/DTA), respectively. Isotope exchange reaction CH_4/D_2 over the above mentioned catalysts is used for studies the nature of methane activation centers. The elemental and phase composition of obtained catalysts are characterized using

the atomic absorption spectrometer iCE -3000, Thermo Scientific, USA, X-ray diffractometer XRD TD-3500, China, X-ray fluorescence microscope XGT 7000, Horiba, Japan. The ESR-spectrometer JES-PE-3X, Jeol, Japan and UV/Vis spectrometer, Analytik Jena, Germany, are used for to identification the electronic state of rhenium in the catalysts. Chromato-massspectrometer GC-MS, Focus, Thermo Scientific is used to determine the composition of gas phase products of the oxidative conversion of methane over these catalysts.

Results and Discussion

Results of the testing of the obtained samples as catalysts for the oxidative conversion of methane are summarized in the table. Table 1. Gas-phase products of oxidative conversion of methane over $\text{ReO}_x/\text{Alumina}$ samples (Conditions of experiment: before testing the samples were purged with a stream of O_2 at 973K (1h) and helium (1h); reaction mixture : pure CH_4 (100%); T=973K; contact time – 2.5 sec.).

Catalyst	Conversion of methane, %	Selectivity, %					Duration of the reaction, min.
		CO	C_2H_4	C_2H_6	ΣC_3	C_6H_6	
I	0.9	41.4	7.2	13.9	0.8	36.7	15
	0.5	51.1	4.4	24.8	1.5	18.2	45
	0.4	47.9	5.1	30.8	1.7	14.5	70
II	0.8	33.2	18.9	14.7	0.5	32.7	15
	0.6	36.2	12.0	30.7	0.2	20.9	45
III	0.7	17.6	12.7	8.8	trace	60.9	15
	0.6	26.9	9.9	21.0	1.0	41.2	45
	0.6	40.0	7.5	24.0	1.1	27.4	70
	1.0*	43.1	8.7	7.4	trace	40.8	15
	0.7*	41.5	7.2	17.4	1.0	32.9	45

*After re-calcination (1h) and treatment (1h) in a stream of O_2 at 973K.

As can be seen from the table, the main products of the reaction are C_2H_6 , C_2H_4 , CO_2 , CO and C_6H_6 and both catalysts show almost the same activity before and after re-calcination in air or oxygen. The samples were treated as indicated below to determine the active state of catalysts:

- treated at 973K for 1h in oxygen and then reduced in hydrogen stream at 773 K for 5h.;
- treated at 973K for 1h in oxygen and then evacuated at 973 K for 1h;
- treated at 973K for 1h in oxygen and then reduced with methane at the same temperature for 10 min.;
- treated at 973K for 1h and then reduced with methane at the same temperature for 1h.

It was established that the samples don't show the activity in the case (a) and (b), show the sufficient activity in the case (c) and decreased (d) activity in comparison with the case (c).

What happens with the catalysts subjected to the indicated above treatments?

The EPR spectra of the catalysts previously calcined at 973K

for 1h in oxygen and then evacuated at the same temperature for 1h show two types of para- magnetic centers (Fig.1,a). The first center belongs to paramagnetic ion of rhenium Re^{6+} , having the strong $\text{Re} = \text{O}$ bond ("yl" -type). The ESR spectrum of this ion characterized with resolved hyperfine structure ($A_{\parallel} = 48.3 \text{ mT}$) due to the interaction of the unpaired electron with the magnetic nuclei $^{185,187}\text{Re}$, having spin $I = 5/2$). The ESR spectrum of this center is easily observed at room temperature for the all investigated samples.

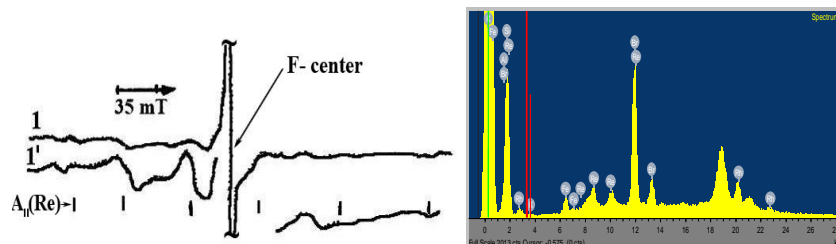


Fig. 1, a) EPR spectra of ReOx/Alumina sample calcinated in air at 973K for 2 h, then evacuated at the same temperature for 1 hour and abruptly cooled to liquid nitrogen temperature; b) X-ray fluorescence microscopy of dehydrated ReOx/Alumina (at the 1st point of the surface)

Diffuse reflectance electron spectra of samples are characterized by the intensive bands at 220-330 nm range.

Five points with a spot beam of 10 micron randomly chosen for scanning the surface show almost homogeneous distribution of rhenium on the surface of alumina (Fig.1,b). The γ -phase alumina is detected for both catalysts by XRD.

The content of rhenium in the catalysts determined by AAS was $\sim 0,5\text{wt.}\%$. It was established that with a sharp cooling of the samples evacuated from 973K to 77K, in the EPR spectra measured at 77K, along with the signal from the first center the second intense narrow signal with $g = 2.001$ and $\Delta H = 2,5 \text{ mT}$ is observed. This center belongs to anionic vacancies with captured electron, ie. F-centers. The concentration of these centers is not less than 10^{19} spin/g . The formation of these centers in high-temperature evacuation of Re/Alumina oxidized samples due to dehydroxylation of the surface and due to appearance of structures $\text{ReO}_x/\text{Alumina}$ with defects, having unpaired electron ($\text{Re}^{7+}=\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Re}^{6+}=\text{O}^-$ (center 1); $\text{O}^- + e \rightarrow \text{F}$ - center, where O^- -anion vacancy (center 2).

At slow cooling of evacuated at 973 K ReOx/Alumina samples to room temperature the ESR spectra for this center is not detected. This case can be explained by redistribution of the electrons in reduced by high temperature evacuation or interaction with methane samples as a function of cooling procedure of samples for EPR measurements.

Thus, we have two types of isolated from each-other magnetic centers in the samples oxidized at high temperature and then evacuated at the same temperature samples. The lack of a noticeable magnetic interaction between the centers 1 and 2 suggests that they

are separated by a distance at which the magnetic interactions between these centers do not lead to a broadening of the signals from the centers 1 and 2. ESR signals from these centers disappear after interaction of the sample evacuated at high temperature (973K) with methane at a temperature of evacuation. As a result of this procedure we have get the samples, which are active in the oxidative conversion reaction of methane. We can conclude that the active centers are interaction products of methane at high-temperature with ReOx/Alumina oxide samples evacuated at the same temperature. The oxidaton degree of rhenium ions in these samples is less than 6+ and these ions are coordinatively-unsaturated. The rhenium catalyst activity depends essentially on the duration of the preliminary high temperature evacuation, during which the accumulation of coordinatively unsaturated, lower valence rhenium ions takes place. High temperature contact of this sample with methane leads to formation of the centers which catalyze the reaction of methane oxidative dehydrocyclization.

The studies show that at the first stage of the reaction of methane with evacuated at 973K samples, mainly, C₂H₆, C₂H₄, and CO₂, and then almost only CO and C₆H₆ are observed. The formation of benzene is characterized by induction period with duration equal to formation and and disapppearance of CO₂ at the initial stage of reaction. The induction period depends essentially on the duration of the preliminary high vacuum treatment. With the increase in the duration of high-temperature vacuum treatment the duration of the induction period is reduced, and the interaction of rhenium catalyst with methane is accompanied with the formation of CO, which is the main product of the reaction of methane with rhenium catalyst:



The formation of ethane and ethylene at the initial stage of reaction of methane with ReOx/Al-oxide samples is the result of oxidative coupling of methane to ethane and dehydrogenation of the latter to ethylene, respectively. Oxidative coupling of methane to ethane takes place in this case with a participation of surface oxygen of ReOx/Alumina structure, wherein the presence of V type defects in this structure. CO₂ is formed by oxidation of methane with weakly bonded surface oxygen of the oxide. The direct oxidation of methane to methanol and further splitting of the latter to CO and H₂ is not excluded in our case.

Benzene formation on these contacts is catalyzed by ReOx reduced with methane at high temperature. This conclusion is based on the fact that in the reaction of methane with a contact the formation of water is not found and thus the introduction of water vapor into the system leads to an increase of benzene content in the gas phase products. Disappearance of water and an increase of benzene in products of the reaction may be the result of regeneration of the structures by water molecules on the solid contact.

Conclusion

EPR spectroscopy in combination with chromato-

massspectrometry is used for identification the active centers of oxidative conversion reaction of methane into benzene over $\text{ReO}_x/\text{Alumina}$ catalyst. The testing of the obtained $\text{ReO}_x/\text{Alumina}$ samples as catalysts for the oxidative conversion of methane shows that the main gas-phase products of the CH_4 conversion over these catalysts are C_6H_6 , CO , C_2H_4 , C_2H_6 . It was found that the rhenium catalysts show the activity after high temperature oxidizing (973K) with subsequent vacuum treatment and interaction with methane at the same temperature, but show no activity after reduction at 773 K under hydrogen current. To maintain the catalyst activity the regeneration of the catalyst is required. Activation of the catalysts is always achieved by short term heat-treatment in oxygen atmosphere and the subsequent procedure has to be carried out in inert gas (nitrogen, argon) atmosphere to avoid the loss of rhenium in the form of volatile Re_2O_7 . To regenerate the activity of the samples the treatment of catalyst by water at higher temperature is suitable also.

References

- [1] Lunsford J.H. // Catalysis Today.2000.V.63.P.165-174. DOI: [10.1016/S0920-5861\(00\)00456-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00456-9)
- [2] Holmen A. //Catalysis Today.2009.V.142.P.2-8. DOI: [10.1016/j.cattod.2009.01.004](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.004)
- [3] Horn, R., Schlögl, R. //Catal Lett.2015.V.145.P.23-39. DOI:[10.1007/s10562-014-1417-z](https://doi.org/10.1007/s10562-014-1417-z)
- [4] Shilov A. E., Reidel D. Activation of Saturated Hydrocarbon by Transition Metal Complexes. Dordrecht, 1984. 203 p. ISBN: [978-90-277-1628-6](https://doi.org/10.1007/978-90-277-1628-6)
- [5] Labinger J.A. ed. by P.G.Perez, Alkane C-H Activation by Single-Site Metal Catalysis. Catalysis by Metal Complexes. Springer Science+Business Media Dordrecht. 2012. P.17-71. DOI: [10.1007/978-90-481-3698-8_2](https://doi.org/10.1007/978-90-481-3698-8_2)
- [6] [Nahreen S.](#), [Praserthdam S.](#), [Beltran S.P.](#) et al.// Energy & Fuels. 2016. V.30. P.2584-2593. DOI: [10.1021/acs.energyfuels.5b02583](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02583)
- [7] [Olivos-Suarez A.I.](#), [Szécsényi A.](#), [Hensen E.J.M.](#) et al. // J. ACS Catal. 2016. V.6. P. 2965-2981. DOI: [10.1021/acscatal.6b00428](https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00428)
- [8] Hammond C., Forde M.M, Ab Rahim M.H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V.51. P. 5129-5133. DOI: [10.1002/anie.201108706](https://doi.org/10.1002/anie.201108706)
- [9] Suleimanov A.I., Ismailov E.G., Aliev S.M., Sokolovskii V.D. // React.Kinet.Catal.Lett. 1987. V. 34. P. 51-55. DOI: [10.1007/BF02069200](https://doi.org/10.1007/BF02069200)
- [10] Lunsford J.H. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. V.34. P. 970-980. DOI: [10.1002/anie.199509701](https://doi.org/10.1002/anie.199509701)
- [11] Otsuka K., Komatsu T. // Chem.Lett. 1986. V.15. P.1955-1958. DOI: [10.1246/c1.1986.1955](https://doi.org/10.1246/c1.1986.1955)
- [12] Chen L.Y., Lin L.W., Xu Z.S.et al. // Catal. 1995, V.157. P. 190-200. DOI: [10.1006/jcat.1995.1279](https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1279)
- [13] Weckhuysen B., Wang D., Rosynek M.P., Lunsford J.H. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997. V.36. P. 2374-2376. DOI: [10.1002/anie.199723741](https://doi.org/10.1002/anie.199723741)
- [14] Shu, Y., Ohnishi, R., Ichikawa, M. // Appl. Catal. A. 2003. V.252. P. 315-329. DOI: [10.1016/S0926-860X\(03\)00467-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00467-8)

	<p>[15] Nikonova, O.A., Capron, M., Fang, G. et al. // Catal. 2011.V.279. P. 310-318. DOI: 10.1016/j.jcat.2011.01.028</p> <p>[16] Meriaudeau P., Tiep Le V., Ha Vu T.T. // J. of Molec. Catal. 1999. V. 144. P. 469-471. DOI: 10.1016/S1381-1169(99)00050-3</p> <p>[17] Zhang Y., Wang D., Fei J., Zheng X. // J. of natural gas chemistry. 2003.V.12.P.145-149.DOI: http://www.jenergchem.org/EN/Y2003/V12/I2/145</p> <p>[18] Sobalik Z., Tvaruzkova Z.,Wichterlova B. // Applied Catalysis A:General.2003.V.25,P.271-282.DOI:10.1016/S0926-860X(03)00505-2</p> <p>[19] Meriaudeau P.; Vu Thi Thu Ha; Le Van Tiep. // Catalysis Letters. 2000. V.64. P. 49-51. DOI: 10.1023/A:1019014431678</p> <p>[20] Bingsi L., Yong Y., Sayari A. // Applied Catalysis A: General. 2001. V. 214. P. 95-102. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00470-7</p> <p>[21] Vosmerikov A.V., Zaykovskii V.I., Ludmila L. Korobitsina. // Studies in Surface Science and Catalysis. 2006. V.162. P. 913-920. DOI: 10.1016/S0167-2991(06)80997-3</p>
<p>6</p> <p>Layihənin yerinə yetirilməsində (elmi təbircə və ya qısamüddətli elmi təcrübəkeçmədə iştirakdan) əldə edilən nəticələr, onların yenilik dərəcəsi, elmi və praktiki əhəmiyyəti</p>	<p>Konqresdə müasir oksidləşdirici katalizin fundamental və praktiki baxımdan aktual istiqamətləri üzrə aparılmış elmi tədqiqatların nəticələri müzakirə olunmuş, qarşıda duran məsələlər araşdırılmış, yeni istiqamətlər müəyyən edilmişdir; fundamental baxımdan əhəmiyyət kəsb edən bir sıra məsələlərin həllində birgə tədqiqatların aparılması xüsusi olaraq qeyd olunmuşdur. Konqresin proqramı oksidləşdirici katalizin aşağıda göstərilən istiqamətlərini:</p> <p>A. - 1. Katalizatorların quruluşu və xassələri arasında əlaqə: eksperimental və nəzəri yaxınlaşmalar; 2.Oksidləşmə sistemlərinin dinamikası: kinetikasi və mexanizmləri;3. Oksidləşmə reaksiyalarında aktiv mərkəzlər: molekulyar oksigen və alternativ oksidantlar; B. Oksidləşmə proseslərinin yeni konsepsiyaları - 1. Yeni katalizatorların dizaynı və yoxlanılması; 2.İncə və yaşıl kimyanın oksidləşmə reaksiyaları, 3. Reaktorlar - nano ölçülərdən sənaye miqyasına; C. Ətraf mühitin qorunmasında katalitik oksidləşmə - 1. Çirklənmələrin aradan qaldırılması; 2.Alternativ yanacaqlar; 3. Foto- və elektrokataliz. sahələrini əhatə edirdi.</p> <p>Fundamental (A) və praktiki katalizin (B, C) qeyd olunan istiqamətləri üzrə yerinə yetirilmiş elmi-tədqiqat işlərinin nəticələri dinlənilmiş və onların müzakirəsi aparılmışdır: Bu konqresdə iştirak oksidləşdirici katalizin aparıcı məktəblərinin nümayəndələri ilə görüşməyə, onlarla oksidləşdirici katalizin həm fundamental, həm də praktiki cəhətdən əhəmiyyətli olan məsələlərini araşdırmağa, onların həlli istiqamətində tədqiqatların hansı elmi mərkəzlərlə əlaqələndirilməsini müzakirə etməyə imkan verdi. Nəzərə alsaq ki, Azərbaycan neft-kimyası ölkəsidir və neft kimya proseslərinin 90%-dən çoxu katalizatorların iştirakı ilə aparılır, bu konqresdə iştirakın nə dərəcədə vacib olduğu özünü açıq-aydın göstərir.</p>

7	Layihənin yerinə yetirilməsi zamanı istifadə olunmuş üsul və yanaşmalar	Konqresdə yuxarıda göstərilən mövzu üzrə aparılmış elmi işlərin nəticələri şifahi çıxış kimi təqdim olunmuş, təqdimat slaydların istifadəsi və nümayişi ilə aparılmışdır. Konqresdə yuxarıda göstərilən mövzu üzrə şifahi çıxışla bərabər Konqresə təqdim olunmuş və həmçinin Konqresin Təşkilat Komitəsi tərəfindən şifahi çıxış kimi qəbul olunmuş 2-ci mövzu “Liquid Phase Hydroxylation of Benzene to Phenol in the Presence of MoO_x/TiO₂ Catalysts” üzrə də məruzə edilmişdir.
8	Layihənin yerinə yetirilməsi zamanı əldə olunmuş nəticələrin gözlənilən tətbiq sahələri (konkret olaraq qeyd etməli)	Ümumiyyətlə, katalizin öndə olan, fundamental və praktiki istiqamətlərdə ən çox tədqiq olunan bir sahəsi üzrə dünya konqresində məruzə ilə çıxış etməyi nailiyyət kimi qəbul etmək olar və bu çıxışın qəbul edilməsi Azərbaycanda kataliz sahəsində aparılan tədqiqatların səviyyəsinin kifayət qədər yüksək olmasını və bu sahədə aparılan tədqiqatların dünya elmi ictimaiyyəti tərəfindən müsbət qəbul olunduğunun göstəricisi kimi hesab etmək olar. Konqresdə iştirak bu sahədə aparıcı məktəblərin ixtisasçıları ilə oksidləşdirici katalizin müasir problemlərinin müzakirə edilməsi ilə yanaşı, bu istiqamətdə birgə tədqiqatların aparılmasına və layihələrin işlənməsinə zəmin yaratdı.

Layihə rəhbərinin imzası _____

Tarix 18.09.2017

Elmin İnkişafı Fondunun əməkdaşının imzası _____

Tarix _____