

АЗЕРБАЙДЖАН МІЛЛІ ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЯСИ
M.F.NAĞIYEV adına KİMYA PROBLEMLƏRİ İNSTİTUTU

Ялийазмасы ицгузунда

TAGHAVI FIROUZEH ABBAS QIZI

NANOÖLÇÜLÜ METAL KATALİZATORLARIN ALINMASI
TEXNOLOGİYASI VƏ ONLARIN PARANİTROFENOLUN
BİRBAŞA HİDROGENLƏŞMƏSİ PROSESİNDƏ TƏTBİQİ

3303.01 «Kimya texnologiyası və mühəndisliyi»

Texnika üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т Ы

Bakı – 2014

Dissertasiya işi Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası nəzdində “Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya” ETİ-də yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər:

Kimya elmləri doktoru, professor

Texnika elmləri doktoru

Falamaki

Ə.L.Şabanov

Kavus

Ряси оппонентляр:

Kimya elmləri doktoru, professor

Kimya elmləri doktoru

F.V.Yusubov

Ə.B.Məmmədov

Aparıcı təşkilat: AMEA-nın akad. A.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu (Aşqarların, sürtkü yağlarının, sürtkülərin və xüsusi mayələrin təbii qayda ilə elmi əsasları laboratoriyası)

Dissertasiyanın müdafiəsi “ 21 ” 02__2014-cü il saat “__” AMEA akad. M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutunda fəaliyyət göstərən D 01.021 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Az 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti, 29.

Dissertasiya ilə AMEA akad. M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “__” _____ 2014-cü il tarixdə göndərilmişdir.

Dissertasiya Şurasının

elmi katibi, kimya elmləri namizədi, b.e.i.

S.Ə.Əliyeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı paranitrofenolun (PNF) katalitik hidrogenləşməsi ilə paraaminofenolun (PAF) zavod miqyasında alınması prosesinin iqtisadi cəhətdən əlverişsiz olması, Reney nikel katalizatorunun, təkrar istifadə qabiliyyətinin olmaması və prosesdə çoxlu sayda aralıq məhsulların əmələ gəlməsi ilə bağlıdır. Dissertasiya işinin əsas məqsədi nano-nikel borid katalizatorunu sintez etməkdən və PNF-dən katalitik hidrogenləşmə üsulu ilə yüksək çıxımla PAF-ın alınmasından ibarətdir.

Dissertasiya işində reaksiyanın kinetikasi öyrənilmiş və alınma texnologiyası işlənib hazırlanmışdır. PAF müxtəlif dərman preparatlarının alınmasında geniş tətbiq olunduğu üçün təqdim olunan dissertasiya işi böyük aktuallığa malikdir. PNF-in hidrogenləşmə prosesində nanonikel borid katalizatoru ilə Reney nikelin müqayisəli tətbiqi birincinin böyük üstünlüyə və aktivliyə malik olduğunu göstərmişdir.

PAF-ın alınması prosesində Ni-B/kizelqur katalizatoru Ni-B/seolit ilə müqayisədə yüksək seçiciliyə malikdir. Bu prosesdə Nano Ni-B/seolit katalizatorundan üç dəfə istifadə etmək olur. Bu da Reney nikeli ilə müqayisədə yeni alınmış katalizatorun iqtisadi əlverişli olmasını göstərir.

İşin məqsədi. Dissertasiya işinin əsas məqsədi yeni nano-nikel borid katalizatorundan istifadə etməklə PAF-ın alınmasından, bu prosesə uyğun reaksiyanın kinetikasının

öyrənilməsindən, prosesin modelləşdirilməsindən və texnologiyada tətbiq edilməsindən ibarətdir.

Tədqiqatın əsas məsələləri. Təqdim olunan işin əsas məsələsi həlledici kimi etanoldan istifadə etməklə reaktorda PNF-in suspenziyasının PAF-a birbaşa hidrogenləşməsi üçün nanonikel borid katalizatorunu hərtərəfli tədqiq etməkdir.

Tədqiqat obyekti və ilkin məlumat. Xlor Pars zavodunda PNF-in hidrogenləşməsi prosesində Reney nikel katalizatoru əvəzinə nikel boridin tətbiq olunması dissertasiyanın əsas tədqiqat obyekti sayılır.

Tədqiqat zamanı istifadə edilən üsullar. Bu dissertasiya işində, nanonikel borid katalizatorunun aktivliyini yoxlamaq üçün fiziki-kimyəvi analiz üsullarından istifadə olunmuşdur.

Elmi yenilik. İlk dəfə olaraq nanonikel borid katalizatoru alınmış və onun quruluşu öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, katalizatorun tərkib hissəsi Ni_2B -dən ibarətdir. Atom-güc-mikroskopu vasitəsilə onun nanoölçüyə malik olması göstərilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, alınan nanoölçülü nikel borid katalizatoru PNF-in PAF-a hidrogenləşmə prosesində yüksək katalitik aktivliyə malikdir.

- Göstərilmişdir ki, 40–80°S temperaturda, 25-40 bar təzyiq altında və qısa müddətdə reaksiya yüksək çıxımla gedir;
- Müəyyən edilmişdir ki, nanoölçülü nikel borid katalizatorunun aşağı temperaturda hidrogen ilə işlənməsi onun katalitik aktivliyini artırır;

- Hidrogen və nəzarət mərhələsi kimi PHF-in adsorbsiyası mexanizmini nəzərə alaraq bütün sahə boyunca kinetikanın proqnozlaşdırılmasının mümkün olduğu müəyyən edilmişdir;
- PNF-in katalitik hidrogenləşməsində nanonikel boridin hazırlanma şəraitinin katalizatorun aktivliyinə təsiri tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, qarışdırıcının sürəti və temperatur nanonikel boridin aktivliyinə təsir etmir, lakin mühitin pH-ı katalizatorun aktivliyinə təsir edir. Sintez edilmiş katalizatorlar AESEM (Avtomatik Emissiya Skanetmə Elektron Mikroskopu) İQ-spektroskopiya (İnfraqırmızı spektroskopiya), RFA (Rentgen Faza Analizi), BET (Brunauer-Emmett-Teller) və IP (İnduktiv Plazma), ilə xarakterizə edilmiş və katalizatorların fərqləri AESEM vasitəsilə sübut edilmişdir;
- Bundan başqa PNF-in ilkin qatılığı, katalizatorun yüklənməsinin, hidrogenin təzyiqinin, qarışdırıcının sürətinin və reaksiyanın temperaturunun katalizatorun aktivliyinə təsiri ətraflı tədqiq olunmuşdur;
- Məlum olmuşdur ki, PNF-in PAF-a çevrilməsində nanonikel borid katalizatorlarının aşağı temperaturlu hidrogenləşmədə təbiiq səmərəli prosesdir;
- PNF-in katalitik hidrogenləşməsi ilə PAF-ın alınması prosesinin mənfi xüsusiyyəti nikel borid katalizatorunun stabilliyinin və təkrar istifadə qabiliyyətinin aşağı olması, reaksiya mühiti ilə katalizatorun kompleks əmələ gətirməsidir. Bu

çatışmazlıqları aradan qaldırmaq məqsədilə PNF-in PAF-a katalitik hidrogenləşməsi prosesində Ni-B/kizelqur, Ni-B/seolit və Ni-B/ α -aluminium oksidi üzərində tədqiq edilmişdir. Ni-B/kizelqur və Ni-B/seolit katalizatorlarından istifadə edildikdə ən yüksək katalitik aktivlik müşahidə edilmişdir;

- Dissertasiya işində prosesin zavod miqyasda bəzi təchizatların sxemi təqdim olunmuşdur və reaktorun işində kütlə ötürmə müqaviməti hesablanmışdır.

İşin sənayedə tətbiq olunması. PAF-ın alınması prosesində Ni-B/kizelqur və Ni-B/seolit nanonikel borid ilə müqayisədə daha yüksək seçicilik göstərir. Nano Ni-B/seolit katalizatorundan üç dəfə istifadə etmək olur ki, bu da katalizatoru kommersiyalaşdırmaq baxımından çox vacib və əhəmmiyyətlidir. Ni-B/kizelqur və Ni-B/seolit katalizatorundan istifadə etməklə ən yüksək katalitik aktivliyə nail olunmuşdur. Klinoptiolitin bolluğu və ucuz başa gəlməsi onun sənayedə tətbiq olunmasını məqsədəuyğun edir. Təqdim olunan dissertasiya işi Xlor-Pars zavodunda tətbiq olunmuşdur.

İşin aprobasiyası. Dissertasiya işin əsas müddəaları Beynəlxalq konqresdə (15th International Congress on Catalysis, Munich, Germany, 2012) və konfransda (XX International Materials research congress, 2011, Cancun, Mexico) məruzə və müzakirə edilmişdir.

İşin mətbuatda dərc olunması. Dissertasiya işinin əsas məzmunu və müddəalarını əks etdirən 10 elmi əsər, o cümlədən: 8 məqalə 3-ü xarici jurnallarda dərc olunmuş, və 2 konfransda tezis şəklində nəşr edilmişdir.

İşin həcmi. Dissertasiya işi giriş, 6 fəsil, əsas nəticələr, 158 adda ədəbiyyat siyahısından, təşkil olunmuşdur. İşin məzmunu 143 səhifədə çap olunmuş və onun mətninə 66 şəkil, 4 cədvəl daxil edilmişdir.

İşin məzmunu

Birinci fəsildə nikel duzunu NaBH_4 -lə reduksiya etməklə Ni_2B nanoquruluşlu katalizator alınmışdır ki, bu da aromatik p-nitrofenolun p-aminofenola yüksək çıxımla hidrogenləşmə reaksiyası ilə çevrilməsində istifadə olunur. PNF-in birbaşa katalitik hidrogenləşməsi PAF alınması üçün əlverişli üsul sayılır.

Son illər PNF-in PAF-a hidrogenləşməsi üçün Pt/C və Pd/C katalizatorları, kizelqur üzərinə hopdurulmuş Ni, TiO_2 , və Al_2O_3 , Pd/C və Reney nikel katalizatorlarının spirtdə suspenziyalarından istifadə edilmişdir.

Adətən aromatik nitro birləşmələrin hidrogenləşmə prosesləri ən çox nikel və alüminium qarışından ibarət olan katalizatorların iştirakı ilə yerinə yetirilir. Bu prosesdə Reney nikel katalizator kimi geniş şəkildə istifadə edilir, lakin o, nəmlik, həssaslıq və piroformluq kimi mənfi cəhətlərə malikdir. Digər tərəfdən, kommersiya məqsədilə mövcud olan Reney nikel katalizatorları yalnız nitro qrupun amin qrupuna hidrogenləşməsini deyil, həm də aromatik halqanın katalitik hidrogenləşməsini həyata keçirir.

Bu səbəblərdən nikel borid (Ni-B) katalizatorlarına hidrogenləşmə reaksiyaları üçün potensial sənaye katalizatoru kimi baxılır. Bu katalizator yüksək aktivliyi, ucuzluğu və

hidrogenləşmə reaksiyalarında kükürdə qarşı davamlılığı ilə seçilən yeni sənaye katalizatorudur.

Dissertasiya işində nano ölçülü nikel borid katalizatoru hazırlanmış və PAF-ın sintezi prosesində müvəffəqiyyətlə istifadə edilmişdir. PNF-in hidrogenləşməsi prosesində digər katalizatorlar ilə müqayisədə nikel borid katalizatoru sürətli və effektivdir və heç bir xüsusi avadanlıq tələb etmir. PNF-in hidrogenləşməsi üçün effektiv olan, ucuz başa gələn nikel borid katalizatorlarının hazırlanması, xüsusiyyətləri, istifadəsi təhlil edilmiş və bu prosesin səmərəli, təhlükəsiz olduğu müəyyən edilmişdir. PAF-ın istehsalı üçün nikel borid katalizatorunun kəşf edilməsi aromatik nitro birləşmələrin ətrafında yeni imkanlar açmışdır.

Təmizlik dərəcəsi 99.5% olan PNF Anhui Bayidən (Çin), tərkibində kükürd olmayan etil spirti (96%) Nasr şirkətindən (İran), 99% təmizliyə malik natrium tetrahidro bor Merk-dən, 99.999% yoxlanılmış hidrogen və kaustik soda (50%) Xlor Pars Şirkətindən (İran) əldə edilmişdir. De-ionlaşdırılmış su bütün təcrübə boyunca istifadə edilmişdir.

Alınan nəticələr Reney nikeli katalizatoru ilə müqayisə edilmişdir

PNF-in PAF-a katalitik hidrogenləşməsiprosesi xüsusi qarışdırıcı ilə təchiz edilmiş paslanmaz poladdan olan avtoklavda yerinə yetirilmişdir. Kinetik tədqiqatlar üçün istifadə edilən hissəciklər 50 nm-dən kiçik olmalıdır. Məhsulun alınması etanol mühitində nəm şəkildə toz halına salınma ilə tamamlanmışdır. Reaktor xaricdən isti su sirkulyasiyalı qızdırıcı örtüklə təchiz edilmişdir. Katalizatorun müəyyən

miqdarı reaktora daxil edildikdən sonra quru 3.5-15q PNF etanolda həll edilərək reaktora daxil edilir. Daha sonra havanı sıxışdırıb çıxarmaq üçün reaktordan azot buraxılır. Reaktor reaksiya temperaturunadək (40-90°S) qızdırılır. Reaksiya temperaturuna nail olduqdan sonra qarışdırıcı (14-55 dövr dəq⁻¹) işə salınır. Dərhal reaktora təzyiq altında (10-35 bar) hidrogen daxil edilir. Bütün reaksiya boyunca reaktorun təzyiqinə nəzarət edilir.

Xarici kütlə ötürməsinin rolunu qiymətləndirmək məqsədilə reaksiyanın sürəti tədqiq edilmişdir. Reaksiyanın sürəti 23-dən 46 rpm-ə kimi dəyişir. Hidrogenin udulması zamanı xarici kütlə ötürülməsinin təsirini müəyyən etmək üçün müxtəlif sürətlərdə təcrübələr yerinə yetirilmişdir. Bütün sürətlərdə kütlə ötürməsinin təsiri normadan aşağı olur.

Son məhsulun GC təhlilinə əsasən PAF-ın təmizliyi 99.5% müəyyən edilmişdir. Əlavə olaraq sonuncu məhsulun ərimə nöqtəsi Britaniya Farmakoloji standartına müvafiq olaraq 186-188°S olmuşdur (95 % saflıq üçün 186°S). Bu nəticələr mövcud olan zaman kənar reaksiyaların əhəmiyyətsiz olması müəyyən edilmişdir.

Reaksiya temperaturunun təsirini tədqiq etmək üçün hidrogenin ilkin təzyiqi 25 bar və 46 dövr dəq-1 olan reaksiya sürəti üçün 40-80°S temperatur intervalında təcrübələr yerinə yetirilmişdir. Hidrogenləşmənin ilkin sürəti ilə bərabər orta katalitik aktivlik və temperatur da artır. Müxtəlif temperaturlarda və PNF-in ilkin qatılığında hidrogenin udulması öyrənilmişdir.

Reaktorda reaksiya müddəti temperatur və hidrogenin təzyiqindən asılı olaraq dəyişir. 40°S-dən aşağı temperaturlarda reaksiya sürətinin praktiki məqsədlər üçün çox aşağı olmasını nəzərə alaraq burada temperatur 90°S-dək dəyişir. Nitro birləşmələrin hidrogenləşməsi ekzotermik olduğundan reaksiya sürəti artır ki, burada artan reaksiya temperaturuna qarşı ehtiyat tədbirlər görülməlidir. Lakin təqribən 80°S-dək temperaturun artmasından yayınmaq üçün hidrogenləşməni mümkün qədər sürətlə tamamlamaq lazım gəlir.

Mənimsəmə sürətinin PNF-in ilkin qatılığından asılı olması müşahidə edilmişdir. 0.07, 0.14 və 0.28 q ml⁻¹ üç ilkin qatılıqlarlar üçün 0.14 q ml⁻¹ aralıq qatılıq 60-80°S-dək temperatur intervalında reaksiya sürəti ən yüksək olmuşdur.

Ümumilikdə PNF-in ən yüksək qatılığı konversiya sürətinin azalması ilə nəticələnə bilər, çünki əmələ gələn PAF reaksiya qarışığında onun həll olma limitini ötüb keçə bilər. Bu zaman PAF reaktorun daxilində səthin üzərini örtür və sistemin işinə əks təsir göstərir. Lakin, PNF-in qatılığı 0.28 q ml⁻¹ olduqda reaksiya sürətinin azalması artıq miqdarda PNF-in adsorbsiyası üçün katalizator səthi üzərində maye fazada H₂ molekularının udulması üçün mövcud olan aktiv mərkəzlərin əhəmiyyətli dərəcədə azalmasına səbəb ola bilər.

Hidrogenin ilkin təzyiqin təsiri. Hidrogenin ilkin təzyiqinin (10, 15, 25 və 35 bar) 80°S reaksiya temperaturunda H₂-nin sərfinə və PNF-in ilkin qatılığına 0.14 q ml⁻¹ təsiri göstərilmişdir. İlkin təzyiq 10-dan 35 baradək artdıqda reaksiya sürəti də artır. Təzyiqin artması bir tərəfdən etanolda H₂-in həll

olma qabiliyyətinin artmasına, digər tərəfdən isə katalizator səthi üzərində həll edimiş H_2 -nin adsorbsiyasına təsir göstərir.

PNF-in qatılığının təsiri oxşar şərait altında 40-80°S temperaturda etanolda $0.07-0.28 \text{ mol/sm}^{-3}$ -ə qədər müxtəlif qatılıqlarda tədqiq edilmişdir. PNF-in ilkin qatılığının 14%-dən artıq olması hidrogenləşmə reaksiyasına əks təsir edir. Hidrogenləşmə reaksiyalarında qaz-maye, maye-bərk hissəcik və daxili hissəcik diffuziyasına qarşı müqavimət hidrogenin sərfi üçün zəruridir.

PNF-in mol qatılığı artıq olduqda hidrogen qatılığı onun aşağı həll olma qabiliyyəti və katalizator səthinə zəif köçürmə reaksiyada məhdudlaşdırıcı amildir. PNF katalizator səthində hidrogen ilə rəqabət apara bilər və katalizator səthində hidrogenin mövcudluğunu dəyişə bilər. PNF-in yüksək qatılıqları üçün H_2 -nin adsorbsiyası reaksiyanın nəzarət edici mərhələsidir.

14% PNF-dən ibarət olan reaksiya qarışığı götürüldükdə əla nəticələr əldə edilir. Etanolun miqdarı elə seçilir ki, reaksiya qarışığında PNF 14% təşkil edir. Miqdarın artırılması yalnız həcm üzrə çevrilmə sürətinin azalmasına gətirib çıxarır. Əmələ gəlmiş PAF reaksiya qarışığında həll olma qabiliyyətinin limitini ötürüb keçir və sistemin işinə əks təsir edir.

Müxtəlif katalizatorların təsiri. Katalizator növlərinin 80°S reaksiya temperaturunda 40 bar təzyiqdə və PNF-in ilkin 0.14 q ml^{-1} qatılığında hidrogenin sərf olunma normasına nikel borid və Reney nikeli katalizatorunun təsiri göstərmişdir. Bu reaksiyada onların təsirini qiymətləndirmək üçün müxtəlif

katalizatorlardan istifadə edilmişdir. Bizim proses üçün Reney nikeli ilə nikel borid katalizatorlarının müqayisəsinə dair tədqiqatlarımız göstərmişdir ki, sonuncu hidrogenləşmə prosesində daha yüksək aktivlik göstərmişdir. Reney nikel və nikel borid katalizatorlarının iştirakı ilə hidrogenləşmənin ilkin sürəti bir-birinə yaxındır, ancaq nikel boridin iştirakı ilə hidrogenləşmə prosesində PNF-in ilkin sürəti Reney nikeli katalizatorunkuna nisbətən artıqdır.

Nikel borid katalizatorlarının aktivliyini ənənvi Reney nikeli katalizatoru ilə müqayisə etmək üçün iki təcrübə aparılmışdır. Təcrübə bölməsində qeyd edildiyi kimi hər bir təcrübə üçün ayrı-ayrılıqda eyni ölçüdə katalizatorlardan istifadə edilmişdir. Təcrübələr 80°C-də, PNF-in 0.14 q ml⁻¹ ilkin qatılığında və 40 bar ilkin hidrogen təzyiqində aparılmışdır. Səciyyəvi aktivlik, TOF-un qiyməti B tərkibinin artması ilə artmışdır və hidrogenləşmənin aktivliyində B aşqarı öz müsbət təsirini göstərmişdir ki, bu da Ni-in aktiv səthinin təbiətini dəyişməsi ilə əlaqədar olmuşdur. Bu arada, B aşqarının olması nitro qrupların adsorbsiya qabiliyyətini yaxşılaşdırır və həmçinin Ni-in aktiv mərkəzlərinin aminlər tərəfindən zəhərlənməsinin qarşısını alır.

PNF-in tam konversiyası (> 99 %) üçün zaman müddəti nikel borid və Reney nikeli katalizatorları üçün müvafiq olaraq təqribən 20 və 60 dəqiqə olmuşdur. Ni₂B katalizatoru əhəmiyyətli dərəcədə yaxşı nəticə göstərmişdir. Katalitik aktivliyin belə artımı borun nikelə elektron verməsi ilə nikel atomu ətrafında artan elektron sıxlığı ilə əlaqəli ola bilər. Bor aşqarının amin qrupları tərəfindən nikelin katalitik aktiv

mərkəzlərinin daha az zəhərlənməsinin qarşısının alınmasına dair məlumat verilmişdir.

Təcrübə PNF əvəzinə natrium p-nitrofenolyat ilə də aparılmışdır. Etanol əvəzinə 100 ml suda 16.2 qram natrium p-nitrofenolyat həll edilmiş və 0.05 M kaustik soda ilə qarışdırılaraq natrium borid katalizatoru hazırlanmışdır. Hidrogenləşmə reaksiyasının müddəti 1.5 saat olmuşdur.

Hidrogenləşmə reaksiyası Reney nikeli katalizatoru ilə təkrarlanmış (reaksiya müddəti 2.3 saat olmuşdur) və müəyyən edilmişdir ki, natrium borid Reney nikel katalizatoru ilə müqayisədə daha yaxşı katalitik aktivlik göstərir.

Bunun üçün də yuxarıda qeyd edilən nəticələr amorf Ni-B katalizatorunun PAF-ın alınması üçün daha yüksək aktivliyə malik olduğunu göstərir. B tərkibinin artırılması ilə B aşqarından Ni-ə daha çox elektron ötürülə bilər və bu da öz növbəsində natrium nitrofenolyatın hidrogenləşməsi prosesini asanlaşdırır. Nikel borid katalizatorunun daha yüksək aktivlik göstərməsi həm Ni-in aktiv səthinin daha böyük olması ilə, həm də daha yüksək xüsusi aktivliyə malik olması ilə izah olunur ki, bu da əsasən onun amorf quruluşu və B aşqarının olması ilə əlaqələndirilə bilər.

Prosesin riyazi modelləşdirilməsi. PNF-in PAF-a katalitik hidrogenləşmə reaksiyası üçün ədəbiyyatda bir çox modellər təklif edilmişdir. Çoudhari Pt\karbon katalizatorları üzərində sonuncu reaksiya üçün təklif edilmiş 8 fərqli Hugen-Vatson növlü həqiqətə uyğun modellərin siyahısını verir. Bavan və Savant Reney nikeli katalizatorları üzərində PNF-in hidrogenləşmə reaksiyası üçün mümkün olan 9 Lanqmür-

Hinşelvud modellərinin siyahısını təqdim edir. Çoudhari tərəfindən qeyd edildiyi kimi belə modellər PNF-in katalitik hidrogenləşməsinin reaksiya mexanizmini təsvir etməyən yarım-empirik şəkildə şərh edilməlidir.

Biz PNF-in adsorbsiyası ilə üç ədəd tək sahəli mexanizmləri nəzərə almışıq (1). PNF-in hidrogenləşməsi üçün nəzarət edici mərhələ kimi H_2 adsorbsiyası (2) və səth reaksiyası (3) aşağıdakı kimidir:

$$r_0 = k_1 P_{PNF} / (1 + K_{PNF} P_{PNF}) \quad (1)$$

$$r_0 = k_2 C_H (1 + K_{PNF} C_{PNF}) \quad (2)$$

$$r_0 = k_3 P_{H_2} P_{PNF} / (1 + K_{H_2} P_{H_2} + K_{PNF} P_{PNF}) \quad (3)$$

Burada r_0 ilkin norma ($dəq^{-1} ml^{-1}$ PAF mol), k_i səciyyəvi reaksiya sürətinin sabiti, C_{PNF} maye fazada ($mol ml^{-1}$) PNF-un qatılığı, $K_{H_2} H_2$ ($ml mol^{-1}$)-in adsorbsiya əmsalı, K_{PNF} PNF-in ($ml mol^{-1}$)- adsorbsiya əmsalı və K_{PAF} PNF-in ($ml mol^{-1}$)- adsorbsiya əmsalıdır. Orijinal (1-3) tənliklərində məxrəcdə göstərilənlərin PAF və suyun adsorbsiyası ilə əlaqəli olaraq müvafiq şərtlər daxilində qiyməti sıfıra bərabər olduğundan nəzərə alınmaya bilər.

Adsorbsiya əmsalları üçün ilkin qiymətlər Çoudri işlərinə istinadən götürülmüşdür. Düzbucaqların qalıq qiymətlərinin minimuma endirilməsi üçün istifadə edilən riyazi

optimallaşdırmaya əsaslanaraq yalnız (3) modelinin eksperimentin nəticələrinə uyğunluğu müşahidə edilmişdir. Model parametrlərinin optimal riyazi əlaqəsi aşağıdakı kimi törəmişdir

$$P_3 = 8418 \exp(40000??)$$

(4)

$$?? = 0.045 \exp(42800??)$$

(5)

$$???? = 14 \exp(19022??)$$

(6)

PNF-in ilkin qatılığının funksiyası qabaqcadan proqnozlaşdırılmış və eksperimental ilkin normalar verilmişdir. Model müvafiq meylə yol verir və reaksiyanın temperaturu və PNF-in ilkin qatılığı ilə əlaqədar olaraq normanın qəbul edilən həssaslığına dair məlumat verir.

Dissertasiya işinin 2-ci fəslində həlledici kimi etanoldan istifadə etməklə hidroqarışıq reaktorunda nikel borid katalizatoru iştirakında PNF-in PAF-a birbaşa hidrogenləşməsi prosesi hərtərəfli tədqiq edilmişdir. Sintez edilmiş yeni nikel borid katalizatoru İQ-spektroskopiya AESEM, BET, RFA və IP metodları ilə tədqiq edilmiş alınmış nəticələr Reney nikeli katalizatorunun xarakteristikaları ilə müqayisə aparılmış və onun aktivliyinə müxtəlif faktorların- pH-ın, temperaturun və qarışdırma sürətinin təsirləri tədqiq edilmişdir.

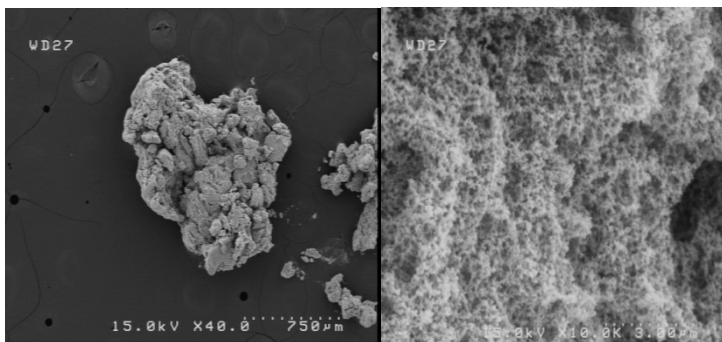
Bu fəsildə həmçinin reaksiya temperaturunun, PNF-in ilkin qatılığının, hidrogenin ilkin təzyiqinin hidrogenləşmə reaksiyasının kinetikasına təsiri də tədqiq edilmişdir.

Bütün katalizatorlarda OH müvafiq olan 3421-3453 sm^{-1} oblastındakı geniş, 1631-1634 sm^{-1} oblastındakı dar udulma zolaqları O-H dartılma və H-O-H əyilmə rəqslərini göstərir. Katalizatorların spektrləri arasındakı əsas fərq 400-1500 sm^{-1} udma zolağına düşür. Katalizatorun əsas hissəciklərinin nano ölçülü olması və buna görə də İQ-spektrində səth qruplarının təsirinin əhəmiyyətli ola bilməsi nəzərə alınmalıdır. Biz nano hissəciklərindən danışdığımızdan, hissəciklərin mərkəzi ilə xarici səth arasında faza quruluşunun fərqli olması faktına istinad edilməlidir. Hissəciklərin səth qrupları onların əsas quruluş vahidlərindən (BO_2 , BO_3 və ya BO_4) və ya ilkin hissəciklərin daxili özəyinin tərkib hissəsindən asılı olaraq müxtəlif uzunluqlu B-O rabitələrindən ibarətdir.

BO_3 qruplarının qeyri-simmetrik rəqsləri 1411-1454 sm^{-1} və 1266-1285 sm^{-1} BO_2 qruplarının simmetrik dartılma rəqsləri 1081-1100 sm^{-1} -də BO_3 qruplarının simmetrik dartinma rəqsləri 970 sm^{-1} -də, BO_4 qruplarının rəqsləri 631-670 sm^{-1} -də, BO_3 qruplarının əyilmə rəqsləri, 580 sm^{-1} -də, BO_4 qruplarının əyilmə rəqsləri isə 466-487 sm^{-1} oblastında müşahidə olunur.

Sintez edilmiş katalizator tozunun qabaqcadan etanolda saxlanılmış nümunənin otaq temperaturunda qısa müddətli qurutmadan dərhal sonra çəkilməmiş rentgenoqramları göstərilmişdir. Rentgenoqramlardan (dissertasiyada verilmiş) görüldüyü kimi katalizator nümunələri demək olar ki, amorf quruluşa malikdir. Ən yüksək kristallıq turş mühitdə sintez edilən katalizatora aiddir. Məhlulun əsaslığının azaldılması ilə kristallığın artması müşahidə edilir. Bu mərhələdə RFA nümunələrindən əsas fazanı təyin etmək mümkün deyil. Turş

mühitdə alınmış katalizator nümunəsində $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ tərkibə malik fazanın olması müşahidə edilir. Bu, yuxarıda müzakirə edilən İQ-spektrdən alınan nəticələrə uyğundur və turşu mühitində BO_3 -ün daha yüksək miqdarının reaksiyaya daxil olmasını göstərir.

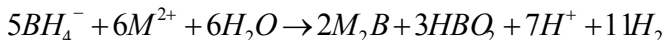


a

b

Şəkil 1. Müxtəlif dərəcədə böyüdülmüş 0.05 M NaOH məhlulundan istifadə etməklə sintez edilmiş katalizatorun mikroquruluşu

Katalizatoru almaq üçün aşağıdakı reaksiya nəzərə alınmışdır:



pH-ın qiymətindən asılı olaraq katalizatorun quruluşunda dəyişiklik müşahidə olunur.

Kinetik təcrübələr. Qarışdırıcının sürətinin reaksiya normasına təsirini qiymətləndirmək üçün bir sıra təcrübələr aparılmışdır. NaBH_4 katalizatoru 0.05 M NaOH-ın sulu məhlulundan istifadə edilməklə hazırlanmışdır.

PNF-in 0.14 q/ml^{-1} ilkinqatılığında, 35 bar H_2 təzyiqində və 80°S reaksiya temperaturunda və 23, 33 və 46 dövr dəq^{-1} -də 3 təcrübə aparılmışdır.

Kinetik tədqiqatılar üçün istifadə edilən Ni_2B mikro-hissəciklərin ölçüsü $50 \text{ }\mu\text{m}$ -dən az olduğundan, hissəciklərin daxilində yayılmaya qarşı müqavimət nəzərə alınmır. Ona görə də, aşağıdakı bölmələrdə əldə edilən eksperimental kinetik məlumata xüsusi reaksiya kinetikasi kimi və modelləşdirmənin tədqiqi üçün istifadə edilmişdir.

Hər hansı qaz-maye kütləsinin köçürülməsinə qarşı müqavimətin olmamasını sübut etmək üçün müxtəlif miqdarda katalizator istifadə etməklə bir sıra sınaqlar aparılmışdır. Yuxarıda qeyd olunan müqavimətin yoxluğunu təsdiq edən zamanla təzyiq arasındakı asılılıq təqribən xəttidir. Reaksiya sürətini qiymətləndirdikdə qaz fazada həlledicinin nisbi təzyiqi nəzərə alınmamışdır. Hər iki təcrübədə ümumi təzyiqin 19 bardan çox olması və hətta 80°S reaksiya temperaturunda həlledicinin nisbi təzyiqi ilə nəticələndiyi qeyd edilməlidir.

İlkin təzyiq 40 bar, reaksiya temperaturu 80°S və PNF-in qatılığı 0.14 q ml^{-1} olduqda sintez prosesinə təzyiqin dəyişməsinin təsirini müşahidə etmək üçün bir sıra ilkin sınaqlar aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki mühitin turş və ya əsas olmasından asılı olmayaraq katalizator yüksək aktivlik

göstərir. Neytral NaBH_4 məhlulundan istifadə edildikdə katalizator ən az aktivlik qöstərir və bu zaman digər sintez üsulları arasında əhəmiyyətli fərq müşahidə edilmir. Əsasi və ya turş mühitində alınan katalizatorun orta TOF-u 80°S temperaturda 7.58×10^{-5} mol PAF dəq⁻¹ (q katalizator)⁻¹-dir.

Katalizatorun aktivliyinə reaksiya temperaturunun təsirini öyrənmək üçün hidrogenin 25 bar təzyiqində, 46 dövr dəq⁻¹ qarışdırma sürətində və 0.14 q ml⁻¹ PNF-in ilkin qatılığında 40 - 90°S temperatur intervalında təcrübələr aparılmışdır. NaBH_4 -ün və NaOH -in 0.05 M sulu məhlulundan istifadə etməklə katalizator sintez edilmişdir.

Reaksiya sürətinin temperaturun 40 - 80°S artması ilə artması müşahidə edilir. Lakin, 80°S ilə müqayisədə reaksiya 90°S daha aşağı sürətlə qədir. Bu 90°S temperaturda hidrogenin həllolma qabiliyyətinin əhəmiyyətli dərəcədə azalması və 80 - 90°S -dək temperatur intervalında reaksiya mexanizminin dəyişilməsi ilə əlaqədardır. Başqa sözlə desək, PAF-ın məhsuldarlığına baxıldıqda bu temperatur optimal reaksiya temperaturu hesab oluna bilər.

40 - 60°S temperatur intervalında ilkin reaksiya sürəti qiymətləndirilmiş uyğun Arrhenus diaqramı çəkilmiş və aktivləşmə enerjisi 55.7 kC mol⁻¹ kimi qiymətləndirilmişdir. Ədəbiyyatda nikel borid katalizatoru üzrədə PNF-in PAF-a hidrogenləşmə reaksiyasının aktivləşmə enerjisinə dair heç bir məlumat yoxdur. Nano ölçülü nikel borid katalizatoru üzərində p-xloronitrobenzolun hidrogenləşməsi üçün 80 və 33.5 kC mol⁻¹ aktivləşmə enerjisinin lazım olması haqqında məlumat verilmiş və lantanın nikel borid katalizatorunun aktivliyini

yanması və aktiv amorf qarışıqın kristallaşması. Biz etanolun iştirakı ilə sintez edilmiş katalizatorun aşağı temperaturda hidrogen emalının ($T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) PNF-in PAF-a birbaşa hidrogenləşməsi prosesində əhəmiyyətli katalitik aktivlik göstərdiyini aşkar etmişik. Bu haqda, ədəbiyyatda məlumat çox azdır. Bu dissertasiya işi aşağı temperaturda hidrogenin qabaqcadan emalına təsir edən faktorların təfəsilatı ilə öyrənilməsinə və aktivliyin artmasına gətirib çıxaran amillərin aydınlaşdırılmasına həsr edilmişdir. Bu məqsədlə hidrogen emal edilməsi temperaturun ($40, 60$ və $94\text{ }^{\circ}\text{S}$) və hidrogen təzyiqinin ($2.5\text{--}4.0\text{ MPa}$) nikel borid katalizatorunun aktivliyinə təsiri tədqiq edilmişdir.

Klinoptilolit, kizelqur və α -aluminium üzərinə oturdulmuş nano nikel borid katalizatorları. Bir çox amorf qarışıqlı katalizatorlar arasında Ni əsaslı katalizatorlar hərtərəfli tədqiq edilmişdir. Buna baxmayaraq onların sənayedə tətbiq edilməsi bir çox səbəblərdən: a) zəif termiki sabillik; b) məhsuldan ayrılma zamanı çox kütlə itkisi; c) son məhsulda arzu olunmayan qarışıqların mövcud olması ciddi şəkildə məhdudlaşdırılmışdır. Birinci hal katalizatorun termodinamik metastabil amorf quruluşu ilə əlaqədardır. Kristallaşma reaksiya zamanı hətta ən aşağı temperaturda eyni zamanda baş verə və aktivliyin birdən-birə aşağı düşməsi ilə nəticələnə bilər. İkinci hal nikel borid katalizatorunun nano-quruluşu ilə əlaqəlidir. Reaksiya məhsulunun ayrılması mərhələsində hissəciklərin sürtünməsi ilə maye və bərk fazaların ayrılmasından sonra katalizatorun böyük hissəsi itir. Sənaye məqsədli ekonomik prosesə nail olmaq üçün katalizatorun

yenidən istifadəsi olduqca vacibdir. Üçüncü hal isə xüsusilə AS-in istehsalı üçün son PAF-dan istifadə edən zaman həddən artıq vacibdir. Həmçinin AS dərman preparatıdır və onun dərman preparatı kimi istifadəsi ilə əlaqədar olaraq o, xüsusi təmizliyə malik olmalı və onda heç bir rəngverici qarışıq olmamalıdır. Bunun üçün də PAF-ın başlanğıc material kimi təmizliyi və keyfiyyəti təmiz AS-ə alınması, istehsalın reduksiya və saflaşdırma xərclərinin aşağı düşməsinə nail olmaq üçün vacib amildir. Bu baxımdan PNF tamamilə PAF-a çevrilməlidir. PNF-in hər hansı çöküntüsünə yol vermək olmaz, çünki o PAF-ın saxlanılması zamanı nitro-katexola, dihidroksinitrobenzola, hidroxinona və benzixinona keçə bilər. Natəmiz nümunələr xinhidron kimi kimyəvi maddələrin iştirakı ilə əlaqədar olaraq tünd rəngdədir. Son zamanlar daha yaxşı termo-mexaniki stabilliyi ilə fərqlənən bir çox nano-amorf Ni-B katalizatorları kimyəvi reduksiya üsulları, məsələn, Ni-B/SiO₂, Ni-B/Al₂O₃, Ni-B/mezoməsaməli silisium, Ni-B/SBA-15, Ni-B/MCM-41, Ni-B/amino-modifikasiya edilmiş silisium nano sfera, Ni-B/borhidrid mübadilə kauçuku, Ni-B/aktivləşdirilmiş karbon və Ni-B/HMCM-22 seolit alınmışdır. Onlardan bəziləri katalitik hidrogenləşməsi prosesində daha çox aktivlik və seçicilik göstərmişdir.

Sintetik seolit 4A, perlit və silisium geli Akosta və s. hazırlanmış katalizatorlar nitrobenzilin hidrogenləşməsi prosesində istifadə edilmişdir. Hazırlanmış katalizatorların katalitik xassələri zəif olduğundan onların sintezi sənayedə tətbiq üçün səmərəli deyildi.

Rahman nikel\SiO₂ katalizatorunu iştirakında natrium borhidridlə nitro aromatik birləşmələrin xüsusilə PNF-un hidrogenləşməsini tədqiq etmişlər.

Bu fəsil klinoptilolit, kizelqur və α -aluminium üzərinə hopdurulmuş nikel borid katalizatorlarının fiziki-kimyəvi xüsusiyyətlərinin müqayisəli tədqiqinə həsr edilmişdir. Kimyəvi aspekt kimi PNF-in PAF-a hidrogenləşmə reaksiyasında qeyd olunan katalizatorların özünü aparması nəzərə alınır. Katalizatorların təkrar istifadə edilməsi də tədqiq edilməlidir. Daşıyıcının məhsulun çirklənməsinə təsiri də ilk dəfə öyrənilir. Yad qarışıqlar özlərini PAF kristallarının morfologiyasında baş verən dəyişiklikdə göstərir.

NƏTİCƏLƏR

1. Dərman preparatı istehsalında çox böyük əhəmiyyəti olan p-aminofenolun p-nitrofenoldan katalitik hidrogenləşmə üsulu ilə alınması texnologiyası işlənib hazırlanmışdır. İlk dəfə olaraq nano nikel borid bu prosesdə hidrogenləşmə-reduksiya reaksiyasının katalizatoru olaraq tətbiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, nanonikel borid katalizatoru Reney nikelindən fərqli olaraq həm öz katalitik aktivliyinə və həm də öz selektivliyinə görə ondan üstündür.
2. Nanonikel boridin katalizator olaraq Reney nikellə müqayisəsində onun ən böyük və mühüm üstünlüklərindən biri də onun para-nitrofenolun para-aminofenola hidrogenləşməsi prosesində təkrar tətbiq oluna bilməsidir. Müəyyən edilmişdir ki, nikel borid Reney nikeli ilə

müqayisədə üç və daha çox dəfə katalizator kimi istifadə oluna bilər.

3. Nikel borid nanokatalizatoru Reney nikeli ilə müqayisədə təhlükəsizdir və onun istehsal xərcləri çox azdır.
4. Göstərilmişdir ki, aşağı temperaturalarda ($<100^{\circ}\text{C}$) nanonikelborid katalizatorunun hidrogenlə regenerasiyasında onun aktivliyinin artması müşahidə olunur. P-nitrofenolun hidrogenləşmə reaksiyası normasının riyazi simulyasiyası yerinə yetirilmişdir. Tədqiqatlar göstərmişdir ki, nikel boridin katalitik aktivliyi ən çox onun Ni-B/kizelqur, Ni-B/seolit və Ni-B/ α -aluminium oksidi şəklində istifadə olunması hallarında müşahidə olunur.
5. Analiz üsulları ilə tapılmışdır ki, nikel borid katalizatorunun tərkibi Ni_2B -dan ibarətdir. Onun nanoquruluşa malik olması Atom-güc mikroskopunun köməyiylə təsdiq edilmişdir.
6. Katalizatorun aktivliyinə temperaturun, başlanğıc qatılığın və başlanğıc təzyiqin təsirləri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya sürəti temperaturun ($40\text{-}80^{\circ}\text{S}$) intervalda artması müşaiyət olunur. $80\text{-}90^{\circ}\text{S}$ temperatur intervalında reaksiyanın sürəti azalır ki, bu da hidrogenin həll olmasının azalması ilə bağlıdır. $40\text{-}60^{\circ}\text{S}$ intervalına aktivləşmə enerjisi $55,7 \text{ KC.mol}^{-1}$ -dur.
7. Aparılan tədqiqatlara əsaslanaraq hidrogenləşmə prosesi üçün suspenziya reaktoru təklif olunmuşdur ki, bu model üç mərhələli hidrogen kütlə ötürməsinə və reaksiyalara

əsaslanır. Qeyd olunan reaktor qaz-maye kütlə ötürməsini və katalizatorun kütlə nəqlini də nəzərdə tutur.

**İşin əsas nəticələri aşağıdakı nəşrlərdə öz əksini
təpmişdir**

- 1- F. Taghavi, E.E. Ramazanova, L. Bairami, R.S. Gurbanov, A.L. Shabanov. Nano nickel based catalysts for hydrogenation of aromatic nitro compounds. “NQGP və Kimya” ETİ, Elmi əsərlər. Bakı, 2010. XI. Cild, s. 285-299.
- 2- A.L. Shabanov, E.E. Ramazanova, M.M.Asadov, U.A. Hasanova, F. Taghavi. Preparation of nickel and iron nano-particles-highly selective catalysts of nitro-phenols hydrogenation, XX International Materials research congress. 2011, Cancun, Mexico.
- 3- F. Taghavi, C. Falamaki, A. Shabanov, L. Bayrami, A. Roumianfar. Kinetic study of the hydrogenation of p-nitrophenol to p-aminophenol over micro-aggregates of nano-Ni₂B catalyst particles. Applied Catalysis A: General. 2011. V. 407. P. 173-180
- 4- F. Taghavi, E.E. Ramazanova, L. Bairami, R.S. Gurbanov, A.L. Shabanov. Nano nickel based catalysts for hydrogenation of aromatic nitro compounds. Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının xəbərləri”, Bakı, 2011. V.2, P. 103-111.
- 5- F. Taghavi, B.T. Usubaliyev, Z.O. Gahramanova, M.M. Hasanova. Effect of hydrogen treatment of nano-nickel boride on direct hydrogenation of p-nitrophenol. Chemical problems. Bakı, 2012. V. 2, P. 207-211.

- 6- F.Taghavi, C.Falamaki, E.N.Aliyev, M.M.Hasanova, M.Bahrani. Modeling and simulation of amorphous nano-nickel boride behavior in p-aminophenol reaction. Chemical problems. Baki, 2012. №.3, s. 360-363.
- 7- F. Taghavi. Supporting of nickel boride on zeolite as an effective method for industrialization of nano catalyst. Herald of the Azerbaijan Engineering Academy. Baki, 2012. V.4. №.3, P. 85-89.
- 8- F. Taghavi, C. Falamaki, A. Shabanov, M.A. Golsorkh, R. Kamali, Direct hydrogenation of p-nitrophenol to p-aminophenol on amorphous nano-nickel boride, 15th International Congress on Catalysis, Munich, Germany, 2012.
- 9- F. Taghavi, C. Falamaki, A. Shabanov, M. Seyyedib, M. Zare. An effective method for increasing the activity of nickel boride catalyst nano-particles in hydrogenation reactions: Low-temperature hydrogen treatment, 2013. V. 453.P. 334-340.
- 10- F. Taghavi, C. Falamaki, A. Shabanov, L. Bairami, M. Seyyedi, Clinoptilolite, kieselguhr and α -alumina supported nano-nickel boride catalysts for the production of high purity paminophenol through p-nitrophenol hydrogenation: a comparative study 2013. V. 109. P. 91-104.

ТАГХАВИ ФИРУЗЕХ АББАС КЫЗЫ

Получение наноразмерных металлкатализаторов и их применение в прямом гидрировании п-нитрофенола

АННОТАЦИЯ

Данная работа посвящена получению и всестороннему исследованию преимуществ нано-никель борид катализатора в реакции прямого гидрирования п-нитрофенола для получения п-аминофенола в реакторе, применяя этанол в качестве растворителя.

Другое важнейшее применение никель борида-приготовление катализаторов на цеолите, на кизельгуре для замены никеля Ренея в этой реакции. Сравнения никеля Ренея с катализаторами Ni-B/кизельгур и Ni-B/цеолит показали, что последние проявляют высокую селективность. Наноникель борид катализаторы на носителе могут быть три раза повторно использованы в процессе гидрирования. Это явление очень важно для коммерческой реализации катализатора. Этот процесс применялся в компании Хлорпарс (Иран).

Влияние обработки катализатора водородом на физические свойства исследовалось с применением ИК-спектра, РФА (Рентгенофазный анализ), АЭСМ (Атомный Эмиссионный Сканирующий Микроскоп), ИП (Индуктивная Плазма) и другие анализы. Математическая симуляция скорости реакции гидрировании п-нитрофенола подтверждает гипотезу о высоком ускорении скорости реакции.

TAGHAVI FIROUZEH ABBAS

Preparation of nano-scale metal catalysts and their application in direct hydrogenation of p-nitrophenol

ABSTRACT

The present work concerns a preparation and thorough investigation of the performance of nano-nickel boride catalyst for the direct hydrogenation of p-nitrophenol to preparation to p-aminophenol in a batch slurry reactor using ethanol as solvent.

Another important application of supported nano-nickel boride especially nickel boride on zeolite and nickel boride on kieselquhr as replacement for Raney nickel in this reaction. The selectivity to p-aminophenol is high in the case of Ni-B/ kieselquhr and Ni-B/ zeolite compared to Raney nickel catalyst. Supporting nano-nickel boride catalyst enable us to reuse the catalyst three time and this phenomenon is very important for commercialization of the catalyst. This process is applied in Cloropars Company (Iran).

The effect of hydrogen on the catalyst physical properties was investigated using FTIR, XRD, BET (Brunauer-Emmett-Teller), IP nitrogen adsorption and FESEM analysis. Mathematical simulation of the PNP hydrogenation reaction rate supports the hypothesis that the rate enhancement is due too.

Yığılmaya verilib 09.01.2014. Çapa imzalanıb 10.01.2014.
Sifariş Kağız formatı 60×84 1/16 Tiraj 100 nüsxə.

ADNA-nın nəşriyyatı, Bakı, AZ 1010 Azadlıq pr. 34

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ им. М.Ф.НАГИЕВА**

На правах рукописи

ТАГХАВИ ФИРУЗЕХ АББАС КЫЗЫ

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ
МЕТАЛЛКАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В
ПРЯМОМ ГИДРИРОВАНИИ Р-НИТРОФЕНОЛА**

3303.01 «Химическая технология и инженерия»

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

30

диссертации на соискание ученой степени доктора философии
по технике

Баку – 2014