

## Előzmények és célkitűzések

Az üvegházhatású gázok légköri koncentrációjának csökkentésére és a nagy inerttartalmú földgázok hasznosítására is megoldást jelenthet a  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  reakció ipari megvalósítása. A  $\text{CO}/\text{H}_2$  elegy előállításához ugyan a  $\text{CO}_2$  és a  $\text{CH}_4$  viszonylag olcsó nyersanyagforrás, köszönhetően a természetes előfordulásoknak, a reakció megvalósítása és az így előállítható  $\text{CO}$  és  $\text{H}_2$  további átalakítása azonban jóval drágább, mint a jelenlegi kőolaj-feldolgozás. Ennek oka a reakció nagy hőigénye, és a katalizátorok magas ára. Ám ha a prognózisok szerint a kőolaj ára emelkedni fog, gazdaságossá válik a  $\text{CO}_2$  és a  $\text{CH}_4$  katalitikus átalakítása, és erre a két anyagra ugyanúgy felépíthető a vegyipar, mint korábban a kőolaj-bázisra. A termékként keletkező  $\text{CO}$  és  $\text{H}_2$  átvehetné energiahordozóként is a kőolaj szerepét.

A  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  reakció aktív katalizátorai a hordozós átmenetifémek. A Ni-tartalmú katalizátorok esetében nagy problémát jelent a felületi szénkiválás, amely a katalizátorok dezaktiválódását eredményezi. A korábbiakban azt találták, hogy a  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  reakcióban hordozós nemesfém-katalizátorokon  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  és  $\text{H}_2\text{O}$  keletkezett. A képződött  $\text{CO}$  és  $\text{H}_2$  aránya minden esetben 1-nél nagyobb volt.  $\text{C}_2$ -szénhidrogéneket csak nyomokban tudtak kimutatni. A katalizátorok felületén csak kis mennyiségű szénlerakódást észleltek. A  $\text{CO}_2$  és a  $\text{CH}_4$  kölcsönhatása során megállapították, hogy a  $\text{CH}_4$  disszociációjából származó hidrogén elősegíti a  $\text{CO}_2$  disszociációját. Az irodalomban néha ellentmondó adatokat találunk a nemesfémek aktivitási sorrendjére vonatkozóan, ill. a hordozók tekintetében is, de az irodalmi adatok alapján a  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$  az egyik leghatásosabb katalizátora a  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  reakciónak.

A kénvegyületek hatását a fenti folyamatra kevésbé vizsgálták eddig, jóllehet a természetes földgázok többnyire tartalmaznak különböző mennyiségben kénvegyületeket. Ezért választottuk kutatási témának a  $\text{H}_2\text{S}$  hatásának tanulmányozását a  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  reakcióra hordozós nemesfém-katalizátorokon. Nagy figyelmet fordítottunk a kutatás során a  $\text{H}_2\text{S}$  hatásának vizsgálatára a másodlagos reakciókra ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ,  $\text{CO} + \text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ), valamint a reaktánsok és a katalizátorok közötti kölcsönhatásokra ( $\text{CO}_2$  adszorpció,  $\text{CO}$  diszproporcionálódás,  $\text{CH}_4$  bomlása,  $\text{H}_2\text{S}$  adszorpció) is.

A fő célunk az volt, hogy megvizsgáljuk, hogyan befolyásolja a  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  reakciót, valamint magyarázatot kapjunk a megfigyelt jelenségekre.

## Kísérleti módszerek

Az 1 % fémtartalmú katalizátorokat a hordozók ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ) fém-kloridok (Rh, Ru, Pd, Pt) vizes oldatával való impregnálásával állítottuk elő. A tablettázott katalizátortöredékeket a reaktorban oxidáltuk, majd redukáltuk.

A reakciókat állóágas, folyamatos áramlásos rendszerű kvarcból készült reaktorban hajtottuk végre. A reaktor hőmérsékletét, az alkalmazott katalizátor tömegét és a reaktánsok áramlási sebességét úgy választottuk meg, hogy a reaktorunk differenciális reaktorként működjön. Az alkalmazott áramlási sebesség 40-300 ml/perc, a felhasznált katalizátor tömege 0,1-0,5 g volt. A termékeket gázkromatográffal analizáltuk. A reakciókat sztöchiometrikus összetétellel, 20 % Ar hígítógáz jelenlétében hajtottuk végre. A  $\text{H}_2\text{S}$  hatásának vizsgálatakor a reagenselegy 22 ppm, ill. 116 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ -t tartalmazott.

A reakciókban keletkező felületi szén mennyiségét és reaktivitását hőmérséklet-programozott redukcióval (TPR) határoztuk meg.

A katalizátorok és a reaktánsok, valamint a termékek közötti kölcsönhatást impulzus-reaktorban és hőmérséklet-programozott deszorpcióval (TPD) vizsgáltuk.

A  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  reakcióban kiszámítottuk a szén-dioxid és a metán konverzióját, melyhez a  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  és  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  reakciókat, mint két független folyamatot vettük alapul, és a szénkiválástól, magasabb oxidációs állapotú és több szénatomos termékek képződésétől eltekintettünk.

A hordozós fémkatalizátorok diszperzitását szobahőmérsékleten  $\text{H}_2$ - és  $\text{CO}$ -adszorpcióval, ill.  $\text{H}_2$ - $\text{O}_2$ -titrálással határoztuk meg. Az analízis és a kiértékelés után a diszperzitás-adatok felhasználásával kiszámítottuk minden egyes termékre az egy felületi fématomra vonatkoztatott specifikus képződési sebességet (TOF).

## Új tudományos eredmények

### 1. A $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ reakció vizsgálata

- 1.1. A  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  reakció vizsgálata során megállapítottuk, hogy a  $\text{TiO}_2$  hordozós nemesfém-katalizátorok aktivitása  $\text{Ru} > \text{Pt} > \text{Rh} > \text{Pd}$  sorrendben, a hordozók tekintetében a Rh-katalizátorok aktivitása a  $\text{Rh}/\text{TiO}_2 > \text{Rh}/\text{SiO}_2 > \text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Rh}/\text{ZrO}_2 > \text{Rh}/\text{CeO}_2$  sorrendben csökken.
- 1.2. A  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  reakcióban a  $\text{H}_2\text{S}$  minden katalizátoron csökkenti a konverziót, de míg a  $\text{TiO}_2$ -hordozós nemesfémeken a  $\text{CO}/\text{H}_2$ -arány időben nő, addig  $\text{SiO}_2$ -ra felvitt fémkatalizátorokon nem változik, ami jelzi, hogy a  $\text{TiO}_2$  jelenlétében a másodlagos folyamatokra másképp hat a  $\text{H}_2\text{S}$ , mint  $\text{SiO}_2$ -hordozós minták esetében. A vizsgálatokat további hordozókra kiterjesztve megállapítottuk, hogy redukálható oxidhordozós ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) katalizátorok esetén tapasztalunk  $\text{CO}/\text{H}_2$  arány növekedést  $\text{H}_2\text{S}$  jelenlétében. Ebből arra következtettünk, hogy a hordozók redukálhatósága összefüggésben lehet a kapott jelenségekkel.
- 1.3.  $\text{H}_2\text{S}$  jelenlétében a reakció sebességének csökkenésének mértéke  $\text{TiO}_2$ -hordozós nemesfém-katalizátorokon  $\text{Ru}/\text{TiO}_2 > \text{Rh}/\text{TiO}_2 > \text{Pd}/\text{TiO}_2 > \text{Pt}/\text{TiO}_2$  sorrendben nőtt.
- 1.4. A  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  reakcióban  $\text{TiO}_2$  hordozós nemesfémeken kis mennyiségű szén rakódott le. Mivel nem tapasztaltunk aktivitás-csökkenést, ezeket a mintákat nem mérgezi a felületi szénkiválás.  $\text{H}_2\text{S}$  hatására minden esetben csökken a felületi szén mennyisége, sokkal jobban, mint a termékképződés csökkenéséből elvárható lenne. Ebből arra következtettünk, hogy a  $\text{H}_2\text{S}$ -nek fontos szerepe van a felületi szén képződésében és/vagy elreagálásában.
- 1.5. Hordozós Rh katalizátorokon az alkalmazott hordozótól függetlenül a hőmérséklet-programozott redukció során azonos csúcsmaximumokat kaptunk. Ez arra enged következtetni, hogy a szén inkább a fémmel áll kapcsolatban.
- 1.6.  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$ -ot  $\text{H}_2\text{S}$ -nel különböző hőmérsékleten előkezelve nem tapasztaltunk aktivitás-csökkenést a  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  reakcióban, de a felületi szén mennyisége olyan mértékben csökkent, mintha a reagensekkel együtt adagoltuk volna a  $\text{H}_2\text{S}$ -t. Ez azt jelzi, hogy a  $\text{H}_2\text{S}$  megkötődik a katalizátoron és csökkenti a szénkiválást.

- 1.7. Rh/SiO<sub>2</sub>-on a többi Rh-tartalmú katalizátorhoz képest magas a CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> reakció alatt képződött szén mennyisége. H<sub>2</sub>S hozzáadása kismértékben csökkenti a felületi szén képződését, de inaktívabb szén jött létre. Ezek a jelenségek csak részben magyarázhatják a TiO<sub>2</sub> és a SiO<sub>2</sub> között tapasztalt eltéréseket.

## 2. A CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> reakció másodlagos folyamatainak vizsgálata

- 2.1. A CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> reakcióban a Rh/TiO<sub>2</sub> sokkal aktívabbnak bizonyult, mint a Rh/SiO<sub>2</sub>, a felületi fématomra vonatkoztatott reakciósebesség 15-ször nagyobb volt. Ez összhangban van az irodalmi eredményekkel. A katalizátorok kezdeti viselkedése is jelentősen eltér. A Rh/TiO<sub>2</sub>-on a redukciós hőmérséklettől függően jelentős kezdeti CH<sub>4</sub>-képződést találunk, mely 40 másodperc alatt megszűnik, ill. megszüntethető kis mennyiségű CO<sub>2</sub> vagy H<sub>2</sub>O adagolásával. Ezt a hatást a TiO<sub>2</sub> hordozó felületi oxigén-üreshelyeinek visszaoxidálhatóságával értelmeztük. Az a tény, hogy a CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> reakció első percében jelentős metánképződést detektáltunk, arra enged következtetni, hogy a TiO<sub>2</sub> hordozós nemesfém katalizátor redukciója során a fémklaszterek környezetében létrejövő TiO<sub>2</sub>-hibahelyek is valamilyen formában részt vesznek a reakcióban. A redukciós hőmérséklet növelésével egyre több felületi hibahelyet tudunk létrehozni, így ez a hatás is növekszik. Ezek a hibahelyek a képződő víz miatt gyorsan lemergeződnek. A TiO<sub>2</sub>-hoz hasonlóan redukálható Rh/CeO<sub>2</sub>-on is megfigyeltük a kezdeti nagy aktivitást, míg SiO<sub>2</sub> hordozó esetében ezt nem észleltük.

- 2.2. A CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> reakcióban Rh/TiO<sub>2</sub>-on 22 ppm H<sub>2</sub>S gyorsítja a metánképződést. Ez igaz TiO<sub>2</sub>-hordozós Pd-ra és Ru-ra is. A H<sub>2</sub>S csak akkor fejti ki ezt a pozitív hatását, ha frissen redukált katalizátorral lép kölcsönhatásba, különben mérgezi a reakciót. Rh/CeO<sub>2</sub> katalizátoron is, H<sub>2</sub>S jelenlétében nagyobb metánképződést találtunk. A többi hordozón csak a H<sub>2</sub>S mérgező hatását tapasztaltuk. A mérési eredményekből kiindulva valószínű, hogy a fém-TiO<sub>2</sub>, ill. fém-CeO<sub>2</sub> határfelületen a redukció során kialakult hibahelyekre beépül a S, és ez a CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> reakció aktív centrumává válik. A mérések tanulságai szerint ezek a centrumok a reakcióban keletkező víz hatására sem mérgeződnek le.

XPS mérések szerint a beépülő kén oxidálja a fémeket, ez eredményezheti a CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> reakció sebességének növekedését. Ez a hatás a CO+H<sub>2</sub> reakció sebességét is megnövelné, de ezt nem tapasztaltuk. Ezért fel kell tételeznünk egy

olyan mechanizmust, miszerint a  $\text{CO}_2$  hidrogénezésének a fém és a redukálható oxidhordozó határfelületén az oxigén-üreshelyek ill. az ide beépülő kén (3.4-es tézispont) aktív centrumai lehetnek.

- 2.3. A  $\text{CO}+\text{H}_2$  és a  $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$  reakciókban a  $\text{H}_2\text{S}$  minden katalizátoron csökkenti a termékképződés sebességét.

### 3. A $\text{CO}_2+\text{CH}_4$ reakció elemi lépéseinek vizsgálata

- 3.1. A magas hőmérsékleten redukált (673 K)  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$ -on adszorbeált  $\text{CO}_2$  deszorpciója során  $\text{CO}$  keletkezik, ami jelzi, hogy ezen a mintán jelen vannak olyan centrumok, melyek képesek elősegíteni a  $\text{CO}_2$  disszociációját.
- 3.2. A  $\text{H}_2\text{S}$   $\text{Rh}/\text{TiO}_2$ -on növeli,  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$ -on csökkenti a  $\text{CO}$  diszproporcionálódását, miközben  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$  esetében nem befolyásolja a képződő felületi szén reakcióképességét, ezzel szemben  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$ -on  $\text{H}_2\text{S}$  hatására megnő az inaktív szén mennyisége.
- 3.3.  $\text{CH}_4$  impulzusokat adva  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$  katalizátorra, az irodalmi adatokkal összhangban, 500 K felett jelentős mennyiségű  $\text{H}_2$ , kevés  $\text{C}_2\text{H}_6$  és  $\text{CO}$  keletkezik és a katalizátor felületén szén rakódik le.  $\text{H}_2\text{S}$  jelenlétében eltérő viselkedést tapasztalunk a hőmérséklettől függően: a  $\text{H}_2\text{S}$  548 K-en növeli, 773 K-en csökkenti a  $\text{H}_2$ -képződést és ezzel éppen ellentétes a felületi szén mennyiségének változása. Az etán képződését gyakorlatilag nem befolyásolja, míg a  $\text{CO}$  képződését csökkenti a  $\text{H}_2\text{S}$  szennyezés. A  $\text{CO}$  keletkezése jelzi, hogy a  $\text{TiO}_2$  képes oxidálni a felületi  $\text{CH}_x$ -csoportokat. Ugyanebben a folyamatban  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$ -on a  $\text{H}_2\text{S}$  nem befolyásolta a  $\text{H}_2$ -képződést egyik hőmérsékleten sem.
- 3.4. Az adszorbeált  $\text{H}_2\text{S}$  hőmérséklet-programozott deszorpciója során kizárólag  $\text{SO}_2$ -t kaptunk termékként a  $\text{TiO}_2$ -hordozós nemesfémeken és  $\text{Rh}/\text{CeO}_2$ -on. Ennek oka az lehet, hogy a  $\text{H}_2\text{S}$  beépül a redukálható oxidhordozókba, amit  $\text{Rh}/\text{TiO}_2$  esetében XPS-mérésekkel bizonyítottak.

#### 4. A H<sub>2</sub>S hatásának értelmezése a CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> reakcióban

4.1. A CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> reakcióban a H<sub>2</sub>S hatásának különbözőségét a TiO<sub>2</sub>, ill. SiO<sub>2</sub> hordozók, azaz a redukálható és nemredukálható oxidhordozók esetében azzal értelmezhetjük, hogy H<sub>2</sub>S hatására a TiO<sub>2</sub>-hordozós nemesfémeken a CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> reakció sebessége megnő. Ez a CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> reakció során azt eredményezi, hogy a reakcióban keletkező H<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>S jelenlétében gyorsabban reagál el a CO<sub>2</sub>-dal, mint a SiO<sub>2</sub> hordozós katalizátorok esetében. Ezáltal a H<sub>2</sub> nemcsak keletkezik, hanem jelentősen fogy is, valamint a CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> reakcióban 773 K-en CO is képződik, ami azt eredményezi, hogy a nemesfém/TiO<sub>2</sub> katalizátorokon a CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> reakcióban H<sub>2</sub>S szennyezés jelenlétében a CO/H<sub>2</sub> arány megnő.

4.2. További magyarázat kulcsa lehet a képződő felületi szén, melyről az irodalomban sok szó esik. Véleményünk szerint a H<sub>2</sub>S kétféleképpen csökkentheti a felületi szénlerakódást. Az egyik út, mely az irodalomban jól ismert, az lehet, hogy a kén lemérgezi azokat a nagyon aktív centrumokat, ahol a CH<sub>4</sub> szétesése gyors lenne. A mi elképzelésünk szerint ehhez hozzájárulhat, hogy a fém körül a redukálható oxidhordozóba beépült kén egyfajta fizikai gátat alkothat.

#### **Az eredmények gyakorlati alkalmazása**

Kutatásaink eredményeit későbbiekben felhasználhatják a CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> reakció ipari megvalósításának tervezésekor, mivel az alapanyagban mindig jelen van több-kevesebb kénvegyület. Eredményeink alapján a Ru-alapú katalizátor tűnik a legalkalmasabbnak, mivel aktív és stabilis katalizátora a CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> reakciónak, rajta kismértékű a felületi szénlerakódás, valamint a legjobb kéntűrő katalizátornak bizonyult.

## Publikációs jegyzék

### *A doktori értekezés alapját képező közlemények*

1. Novák É., Fodor K., **Szailer T.**, Oszkó A., Erdőhelyi A.:  
CO<sub>2</sub> hydrogenation on Rh/TiO<sub>2</sub> previously reduced at different temperatures,  
*Top. Catal.* **20** 107 (2002). IF: 2,79
2. Erdőhelyi A., **Szailer T.**, Novák É.:  
Effect of H<sub>2</sub>S on the reaction of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> over titania supported noble metal catalysts,  
*ACS Symp. Ser. Div. Petr. Chem.* **852** 116 (2003). IF: 0,62
3. Erdőhelyi A., **Szailer T.**, Novák É.:  
Effect of H<sub>2</sub>S on the reaction of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> over titania supported noble metal catalysts,  
*Division of Fuel Chemistry, Am. Chem. Soc.*, **47** 286 (2002). IF: 0,657
4. Erdőhelyi A., Fodor K., **Szailer T.**:  
Effect of H<sub>2</sub>S on the reaction of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> over supported Rh catalysts,  
*Appl. Catal. B: Environmental* (közlés alatt). IF: 2,597
5. **Szailer T.**, Erdőhelyi A., Novák É.:  
Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on different supported Rh catalysts in the presence of H<sub>2</sub>S  
(közlésre előkészítve).

Összesített impakt-faktor: 6,664

1. Erdőhelyi A., Fodor K., **Szailer T.**, Novák É.:  
Effect of H<sub>2</sub>S on the reaction of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> over supported Rh catalysts  
*5<sup>th</sup> Pannonian International Symposium on Catalysis*, Kazimierz Dolny, Poland, 2000.
2. Szailer T.:  
A H<sub>2</sub>S hatása a CH<sub>4</sub> és a CO<sub>2</sub> átalakításában hordozós Rh katalizátorokon  
*XXIII. Kémiai Előadói Napok*, Szeged, 2000.
3. Erdőhelyi A., Fodor K., **Szailer T.**, Novák É.:  
Effect of H<sub>2</sub>S on the reaction of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> over supported Rh catalysts  
*5<sup>th</sup> European Congress on Catalysis*, Limerick, Ireland, 2001.
4. Erdőhelyi A., Fodor K., **Szailer T.**, Novák É.:  
Effect of H<sub>2</sub>S on the reaction of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> over titania supported noble metal catalysts  
*223<sup>rd</sup> ACS National Meeting*, Orlando, Florida, 2002.
5. Erdőhelyi A., **Szailer T.**:  
Effect of H<sub>2</sub>S on CO<sub>2</sub> hydrogenation on supported Rh catalysts  
*6<sup>th</sup> Pannonian Symposium on Catalysis*, Obergurgl, Austria, 2002.
6. Erdőhelyi A., **Szailer T.**:  
Effect of H<sub>2</sub>S on CO<sub>2</sub> hydrogenation on supported Rh catalysts  
*2<sup>nd</sup> EFCATS School on Catalysis*, Tihany, Hungary, 2002.
7. Erdőhelyi A., **Szailer T.**:  
Effect of H<sub>2</sub>S on CO<sub>2</sub> hydrogenation on supported Rh catalysts  
*The 2002 Younger European Chemists' Conference*, Heidelberg, Germany, 2002.
8. Szailer T., Erdőhelyi A.:  
A H<sub>2</sub>S hatása a CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub> reakcióban keletkező felületi széntartalmú formákra  
TiO<sub>2</sub> hordozós nemesfém katalizátorokon  
*XXV. Kémiai Előadói Napok*, Szeged, 2002.
9. Erdőhelyi A., **Szailer T.**, Novák É.:  
Effect of H<sub>2</sub>S on CO<sub>2</sub> hydrogenation on supported Rh catalysts  
*18<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting*, Cancun, Mexico, 2003.
10. Szailer T.:  
A H<sub>2</sub>S hatása a CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub> reakcióra (PhD értekezés anyagának bemutatása)  
*Katalízis Munkabizottsági ülés*, MTA KKKI, Budapest, 2004.



### Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott társszerzők nyilatkozunk arról, hogy Szailer Tamás Ph.D. tézispontjainak alapját képező

Novák É., Fodor K., **Szailer T.**, Oszkó A., Erdőhelyi A.: CO<sub>2</sub> hydrogenation on Rh/TiO<sub>2</sub> previously reduced at different temperatures, *Top. Catal.* **20**, 107 (2002)

című közlemény eredményeit a pályázó sajátjaként ismerjük el, minősítési célra nem használtuk fel, és ezt a jövőben sem kívánjuk megtenni.



Dr. Novákné Hajdú Éva



Dr. Fodor Krisztina



Dr. Oszkó Albert



Dr. Erdőhelyi András

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott társszerzők nyilatkozunk arról, hogy Szailer Tamás Ph.D. tézispontjainak alapját képező

Erdőhelyi A., **Szailer T.**, Novák É.: Effect of H<sub>2</sub>S on the reaction of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> over titania supported noble metal catalysts, *ACS Symp. Ser. Div. Petr. Chem.* **852**, 116 (2003).

című közlemény eredményeit a pályázó sajátjaként ismerjük el, minősítési célra nem használtuk fel, és ezt a jövőben sem kívánjuk megtenni.



Dr. Novákné Hajdú Éva



Dr. Erdőhelyi András


Szeged, 2004. január 29.

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott társszerzők nyilatkozunk arról, hogy Szailer Tamás Ph.D. tézispontjainak alapját képező

Erdőhelyi A., **Szailer T.**, Novák É.: Effect of H<sub>2</sub>S on the reaction of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> over titania supported noble metal catalysts, *Division of Fuel Chemistry, Am. Chem. Soc.* **47**, 286, (2002).

című közlemény eredményeit a pályázó sajátjaként ismerjük el, minősítési célra nem használtuk fel, és ezt a jövőben sem kívánjuk megtenni.



Dr. Novákné Hajdú Éva



Dr. Erdőhelyi András

Szeged, 2004. január 29.

### Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott társszerzők nyilatkozunk arról, hogy Szailer Tamás Ph.D. tézispontjainak alapját képező

Fodor K., Erdőhelyi A., **Szailer T.**: Effect of H<sub>2</sub>S on the reaction of methane with carbon dioxide over supported Rh catalysts, *Applied Catalysis B Environmental* (közlésre benyújtva)

című közlemény eredményeit a pályázó sajátjaként ismerjük el, minősítési célra nem használtuk fel, és ezt a jövőben sem kívánjuk megtenni.



Dr. Fodor Krisztina



Dr. Erdőhelyi András

Szeged, 2004. január 29.