

DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

BIOETANOL ÁTALAKÍTÁSA BUTADIÉNNÉ MgO-SiO_2 TÍPUSÚ KATALIZÁTOROKON

SZABÓ BLANKA

TÉMAVEZETŐ:

DR. BARTHOS RÓBERT
tudományos főmunkatárs



BUDAPEST

TERMÉSZETTUDOMÁNYI KUTATÓKÖZPONT
ANYAG-ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET
MEGÚJULÓ ENERGIA KUTATÓCSOPORT



SZEGED

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR
KÖRNYEZETTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA

2022

1. Summary

Inspired by the increasing demand for synthetic rubber the investigation of the ethanol to butadiene (ETB) reaction was launched at the beginning of the last century. Due to the rapid development of the petrochemical industry this technology soon became completely uninterested. Even today 99.9 % of the butadiene (BD) is produced from fossil carbon sources. Nowadays, this production process suffers from high and increasing cost. The ethanol-to-butadiene (ETB) process, where the ethanol is made by fermentation of non-food, biobased carbohydrates became again an environment benign, timely alternative. Magnesia-silica mixed oxides are the most frequently used catalysts of the ETB reaction because of their relatively high activity and BD selectivity. Present thesis work concerns the ETB reaction over MgO-SiO₂ mixed oxide catalysts. The research aimed to understand the reaction mechanism using catalysts of systematically varied structure and properties. The catalyst structure was controlled by using new preparation methods. The results, described below, can contribute to the development of efficient and green ETB technology.

Based on the experimental results a likely reaction pathway was substantiated. Accordingly, the reaction is initiated by ethanol oxidation to acetaldehyde, continued by direct ethanol-acetaldehyde coupling to get crotyl alcohol, and finished by crotyl alcohol dehydration to BD.

It was proved that addition of transition (Zn, Ga) or post- transition (In) metal oxide to a magnesia-silica preparation can significantly increase the BD yield, which effect was interpreted by the accelerated ethanol dehydrogenation step that introduces the consecutive reaction sequence leading to BD. The different metal oxide additives enhanced the acidity and basicity of the magnesia-silica catalyst to about the same level however, the activity of the catalysts was different. Relation was found between the ETB activity of the catalyst and the chemical hardness of the metal ions in the modifying oxide. I showed that the magnesia-silica mixed oxide catalysts, made of high-specific-surface-area (high-SSA) MgO gave significantly higher BD yields than the similar catalyst preparations made from low-SSA MgO. The relative activities of these catalysts could not be changed by metal oxide modification, indicating that the catalysts retained most of the properties of the modified magnesia-silica mixed oxides.

The highest BD yield was obtained over MgO-SiO₂ catalysts, having high-SSA, mesoporous MgO component. These catalysts have high amount of basic MgO on the surface

facilitating the ethanol-acetaldehyde coupling to get crotyl alcohol, whereas the catalyst surface has adequate, balanced acidity to initiate the crotyl alcohol dehydration to BD.

2. Bevezetés és célok

A fosszilis eredetű szénforrások (kőszén, kőolaj, földgáz) egyre költségesebb, nehezkesebb és bizonytalanabb elérhetősége és környezetvédelmi megfontolások miatt a szerves vegyipar figyelve egyre inkább a megújuló nyersanyagok és karbonsemleges technológiák alkalmazása felé fordul. Az ipari méretekben, gazdaságosan előállítható bioetanol az egyik legszélesebb körben használható megújuló nyersanyag. Bioetanolból előállítható hasznos termék az 1,3-butadién (BD), ami számos, a mindennapi életünkben használt polimer (szintetikus gumi, polimer gyanta, elasztomer, stb.) alapanyaga. Napjainkban még a BD több mint 99 %-át kőolaj- vagy földgáz-termék szénhidrogénekből nyerik. Az elmúlt évszázadban, az etanol butadiénné átalakítási reakciójának (az ETB reakciónak) a vizsgálata jelentős ipari és tudományos figyelmet kapott, sőt az eljárás ipari szintű alkalmazásáról is beszámoltak („Biobutterfly” projekt).

A fellendülő kutatások és fejlesztések ellenére a mai napig nem született áttörés az ETB szintézisben. Ez azért lehet, mert a heterogén katalitikus átalakulás reakcióhálója meglehetősen komplex, a BD-re vezető konszekutív reakció mellett számos egyéb termékre vezető párhuzamos és konszekutív reakció is lejátszódik. A BD képződés etanol dehidrogénezési, C-C kapcsolási és dehidratálási lépésekben valósulhat meg. Egy katalizátornak kiegyensúlyozott aktivitása kell legyen mindhárom reakcióban ahhoz, hogy nagy aktivitású és BD szelektivitású legyen.

Célom az ETB reakció molekuláris szintű megértése volt a katalizátor szerkezet és az aktivitás összefüggéseinek megismerésén keresztül. A reakcióhoz újszerű szintézismódszereket felhasználva magnézium-oxid--szilícium-dioxid vegyes oxid katalizátorokat állítottam elő. Meggyőződésem, hogy eredményeim hozzájárulhatnak a hatékony és zöld ETB technológiák fejlődéséhez.

3. Kísérleti rész

Az ETB reakcióhoz MgO-SiO₂ vegyes oxid katalizátorokat készítettem a következő eljárásokkal: MgO és SiO₂ anyagok nedves gyúrásával; az oxidok/hidroxidok együtt lecsapatásával; mezopórusos oxidok micella templáttal irányított együtt szintetizálásával;

MgO készítmények SiO₂-vel borításával; és együtt hidrolizáltatásával. Kiválasztott MgO-SiO₂ katalizátorokra cink-oxidot, gallium-oxidot és indium-oxidot impregnáltam. Indiumoxiddal módosított MgO-SiO₂ katalizátort az ETB reakcióban korábban még nem vizsgáltak.

A katalitikus reakciót állóágyas, átáramlásos reaktorban, légköri nyomáson végeztem, 250-450 °C közötti hőmérséklet tartományban. A termékelegyet on-line gázkromatográffal (GC) analizáltam. A GC két kolonnát tartalmazott (PLOT-Fused Silica Al₂O₃/KCl – szénhidrogének; HP-PLOT-U – oxigéntartalmú termékek), melyek egy lángionizációs detektorhoz (FID) illetve egy hővezetőképességi detektorhoz (TCD) csatlakoztak. A berendezést a mennyiségi meghatározáshoz etanolra és az összes azonosított termékre külön-külön kalibráltam. A termék szelektivitást úgy számítottam, hogy a termék szénatomszámát osztottam az összes termék szénatomszámával. A katalizátorok szelektivitását azonos konverzióknál és hőmérsékleten hasonlítottam össze. Ehhez az etanol téridőt úgy állítottam be, hogy a konverzió az összehasonlított katalizátorokon azonos legyen.

A katalizátorok szerkezeti és kémiai jellemzői és katalitikus aktivitása között összefüggéseket kerestem. A katalizátorok szerkezetéről transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) nagyfelbontású felvételeket készítettem, valamint pásztázó elektronmikroszkóp-energiadisperzív röntgenspektroszkóppal (SEM-EDX) elemtérképeket rögzítettem. A katalizátor textúra és a szerkezet jellemzésére használtam továbbá a következő módszereket: N₂ fiziszorpció, röntgen-pordiffrakció (XRPD) és mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR). A katalizátorok felületi és teljes kémiai összetételének meghatározására röntgenfotoelektron-spektroszkópiái (XPS) és induktív csatolású plazma-optikai emissziós spektroszkópiái (ICP-OES) módszert alkalmaztam. A katalizátorok savasságát az adszorbeált piridin infravörös spektrumával és az adszorbeált ammónia hőmérséklet-programozott deszorpciójával (NH₃-TPD) jellemeztem. A katalizátorok bázikusságára az adszorbeált CDCl₃ infravörös spektrumából következtettem illetve az adszorbeált CO₂ hőmérséklet-programozott deszorpciójával mértem.

4. Új tudományos eredmények

T1. Rámutattam arra, hogy újszerű katalizátor készítési módszerek alkalmazásával olyan MgO-SiO₂ vegyes oxid katalizátorok készíthetők, melyekkel etanolból nagyobb hozammal állítható elő butadién, mint az ismert, hasonló katalizátor készítményekkel.

(Az értekezés alapjául szolgáló 1., 2., és 3. közleményben publikálva.)

T2. Igazoltam, hogy Zn-, Ga-, vagy In-oxidos módosítással megnövelhető az MgO-SiO₂ katalizátorok aktivitása, azonban az ETB katalizátorok viszonylagos aktivitását továbbra is az MgO-SiO₂ alapkatalizátor tulajdonságai határozzák meg.

(Az értekezés alapjául szolgáló 1. és 2. közleményben publikálva.)

T3. Megállapítottam, hogy a Zn-, Ga-, vagy In-oxidos módosítás az alapkatalizátorok savasságát és bázikusságát közel azonos szintre növeli. Ennek ellenére a három katalizátoron az etanol átalakulását vizsgálva lényegesen eltérő termékeloszlást találtam. Ezt a jelenséget a módosító fém-ionok Lewis-sav keménységének különbözőségével magyaráztam. A fém-oxid módosítók katalitikus hatását annak tulajdonítottam, hogy az ETB reakcióban megnövelik az etanol, az intermedierek és a termékek adszorpciós egyensúlyi állandóját (K), így a felületen adszorbeálódott képződmények koncentrációját, a formális sebességi egyenletben pedig a látszólagos sebességi állandót (kK). Az eltérő Lewis-sav keménységű adalékokon különböző mértékben növekszik a reaktáns és a közti-termékek felületi koncentrációja, ami eltérő termékeloszlást eredményez.

(Az értekezés alapjául szolgáló 2. közleményben publikálva.)

T4. Ráműtattam arra, hogy a MgO-SiO₂ vegyes oxid ETB katalizátor MgO komponensének fajlagos felületét megnövelve növelhető a butadién hozam. Ezt azzal magyaráztam, hogy a nagy fajlagos felületű MgO hatására több, a reakció szempontjából kedvező Mg-O-Si kötés generálódik a szerkezetben, ami az ETB reakciónak kedvező sav-bázis tulajdonságokat eredményez.

(Az értekezés alapjául szolgáló 3. közleményben publikálva.)

T5. Megállapítottam, hogy NH₃ és CO₂ adszorpcióval meghatározott savasság és bázikusság adatokból, nem lehet bizonyossággal előre jelezni egy MgO-SiO₂ vegyes oxid katalizátor hatékonyságát az ETB reakcióban, ugyanis a katalizátorfelületi alakulatok a választott adszorptívumoktól lényegesen különböző sav-bázis tulajdonságú etanollal, reakció intermedierekkel és termékekkel találkoznak, továbbá, hogy ezekkel kölcsönhatásban alakulnak ki a reakcióban ténylegesen aktív katalizátorfelületi sav-bázis alakulatok.

(Az értekezés alapjául szolgáló 2. közleményben publikálva.)

T6. Valószínűsítettem, hogy az ETB reakcióban az etanolból keletkező acetaldehid molekula egy etanol molekulával és nem egy másik acetaldehid molekulával kapcsolódik össze. krotil-alkohol intermedier képződik, aminek a dehidratálódásával keletkezik az 1,3-butadién.

(Az értekezés alapjául szolgáló 2. közleményben publikálva.)

5. Az eredmények gyakorlati hasznosítása

Dolgozatom elsősorban alapkutatási eredményeket mutat be, melyek a gyakorlatban közvetlenül nem hasznosíthatók. Véleményem szerint az In₂O₃, katalizátorkomponens hatásának mélyebb megismerése, valamint a katalizátorkészítésnél alkalmazott MgO szerkezetének előnyös irányba mutató módosítása a jövőben hasznos lehet az ipari szinten alkalmazott katalizátorok fejlesztésében.

6. Tudományos közlemények

Az értekezés témájában megjelent tudományos közlemények

1. **Blanka Szabó**, Gyula Novodárszki, Zoltán May, József Valyon, Jenő Hancsók, Róbert Barthos: *Conversion of ethanol to butadiene over mesoporous In_2O_3 promoted $MgO-SiO_2$ catalysts*, **Molecular Catalysis**, 491 (2020) 110984
IF₂₀₂₀: 5,06
2. **Blanka Szabó**, Gyula Novodárszki, Zoltán Pászti, Attila Domján, József Valyon, Jenő Hancsók, Róbert Barthos: *$MgO-SiO_2$ Catalysts for the ethanol to butadiene reaction: The effect of Lewis acid promoters*, **ChemCatChem**, 12 (2020) 5686-5696
IF₂₀₂₀: 5,69
3. **Blanka Szabó**, Gyula Novodárszki, Ferenc Lónyi, László Trif, Zsolt Fogarassy, József Valyon, Róbert Barthos: *Texture and morphology-directed activity of magnesia-silica mixed oxide catalysts of ethanol-to-butadiene reaction*, **Journal of Molecular Structure**, 1259 (2022) 132764
IF₂₀₂₁: 3,84

Az értekezés tárgykörébe nem tartozó közlemények

1. **Blanka Szabó**, Márton Takács, Attila Domján, Eszter Barta-Rajnai, József Valyon, Jenő Hancsók, Róbert Barthos: *Liquid phase pyrolysis of wheat straw and poplar in hexadecane solvent*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 137 (2019) 237-246
IF₂₀₁₉: 3,91
2. Gyula Novodárszki, **Blanka Szabó**, Róbert Auer, Katalin Tóth, László Leveles, Róbert Barthos, Gábor Turczel, Zoltán Pászti, József Valyon, Magdolna R. Mihályi, and Róbert Tuba: *Propylene Synthesis via Isomerization-Metathesis of 1-Hexene and FCC olefins*, **Catalysis Science & Technology**, 11 (2021) 6257-6270
IF₂₀₂₁: 5,69

Közlemények folyóiratban a dolgozathoz kapcsolódóan: 3

Halmozott impaktfaktor a dolgozathoz kapcsolódóan: 14,59

Független hivatkozások a dolgozathoz kapcsolódóan: 16

MTMT azonosító: 10066301

7. Az értekezés témájában tartott előadások

1. 7th International Conference on Green Chemistry and Technology, Írország, Dublin, 2018. június 18-20. **Blanka Szabó**, Róbert Barthos, József Valyon: *Conversion of ethanol to butadiene over MgO-SiO₂ catalysts*
2. 14th Pannonian International Symposium On Catalysis, Szlovákia, Magas-Tátra, 2018. szeptember 3-7. **Blanka Szabó**, Robert Barthos, József Valyon: *Conversion of ethanol to butadiene over MgO-SBA-15 catalysts*
3. OrganiX-2018 International Conference in Chemistry, India, Tezpur, 2018. december 20-21. **Blanka Szabó**, Robert Barthos, József Valyon: *Conversion of ethanol to butadiene over mesoporous MgO-SiO₂ catalysts*
4. XXV. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Kolozsvár, 2019. október 24-26. **Szabó Blanka**, Barthos Róbert, Valyon József: *Az etanol butadiénné alakítása mezopórusos MgO-SiO₂ katalizátorokon*
5. XXVI. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Online, 2020. 10.30. **Szabó Blanka**, Valyon József, Barthos Róbert: *MgO-SiO₂ katalizátorok az etanol-butadién reakcióban: Lewis savas helyek hatása*
6. Dr. Paál Zoltán Katalíziskutatási Alapítvány, Online, 2020. 12. 14. **Szabó Blanka**, Valyon József, Barthos Róbert: *Talkum típusú katalizátorok Lewis savas tulajdonságainak hatása az etanol butadién reakcióban*
7. 2nd International Conference on Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, Online, 2021. május 20-22. **Blanka Szabó**, József Valyon, Alexander Kaszonyi, Róbert Barthos: *Activity of MgO-SiO₂ catalysts in ethanol-to-butadiene reaction*

További előadások és poszterek

1. 10th International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials, Hungary, Budapest, 2019. május 26-29. **Blanka Szabó**, József Valyon, Robert Barthos: *Degradative extraction of lignocellulosic materials in hexadecane solvent*

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott Dr. Novodárszki Gyula nyilatkozom, hogy Szabó Blanka „BIOETANOL ÁTALAKÍTÁSA BUTADIÉNNÉ MgO-SiO₂ TÍPUSÚ KATALIZÁTOROKON” című PhD dolgozata T1, T2, T3, T4, T5 és T6 tézis pontját, melyekről közös tudományos publikációink jelentek meg, a jelölt önálló tudományos eredményeinek ismerem el.

A T1, T2, T3, T4, T5 és T6 tézispont az alábbi publikációkban jelent meg:

- **Blanka Szabó**, Gyula Novodárszki, Zoltán May, József Valyon, Jenő Hancsók, Róbert Barthos: *Conversion of ethanol to butadiene over mesoporous In₂O₃ promoted MgO-SiO₂ catalysts*, Molecular Catalysis, 491 (2020) 110984
- **Blanka Szabó**, Gyula Novodárszki, Zoltán Pászti, Attila Domján, József Valyon, Jenő Hancsók, Róbert Barthos: *MgO-SiO₂ Catalysts for the ethanol to butadiene reaction: The effect of Lewis acid promoters*, ChemCatChem, 12 (2020) 5686-5696
- **Blanka Szabó**, Gyula Novodárszki, Ferenc Lónyi, László Trif, Zsolt Fogarassy, József Valyon, Róbert Barthos: *Texture and morphology-directed activity of magnesia-silica mixed oxide catalysts of ethanol-to-butadiene reaction*, Journal of Molecular Structure, 1259 (2022) 132764

Egyéb közölnivalóim:

.....
.....
.....
.....

Dátum: 2022. 11. 09.



.....

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott Dr. May Zoltán nyilatkozom, hogy Szabó Blanka „BIOETANOL ÁTALAKÍTÁSA BUTADIÉNNÉ MgO-SiO₂ TÍPUSÚ KATALIZÁTOROKON” című PhD dolgozata T1 és T2 tézis pontját, melyekről közös tudományos publikációink jelentek meg, a jelölt önálló tudományos eredményeinek ismerem el.

A T1 és T2 tézispont az alábbi publikációkban jelent meg:

- **Blanka Szabó**, Gyula Novodárszki, Zoltán May, József Valyon, Jenő Hancsók, Róbert Barthos: *Conversion of ethanol to butadiene over mesoporous In₂O₃ promoted MgO-SiO₂ catalysts*, Molecular Catalysis, 491 (2020) 110984

Egyéb közölnivalóim:

.....
.....
.....
.....

Dátum: 2022. 11. 09.

May Zoltán

(aláírás)

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott Prof. Valyon József nyilatkozom, hogy Szabó Blanka „BIOETANOL ÁTALAKÍTÁSA BUTADIÉNNÉ MgO-SiO₂ TÍPUSÚ KATALIZÁTOROKON” című PhD dolgozata T1, T2, T3, T4, T5 és T6 tézis pontját, melyekről közös tudományos publikációink jelentek meg, a jelölt önálló tudományos eredményeinek ismerem el.

A T1, T2, T3, T4, T5 és T6 tézispont az alábbi publikációkban jelent meg:

- **Blanka Szabó**, Gyula Novodárszki, Zoltán May, József Valyon, Jenő Hancsók, Róbert Barthos: *Conversion of ethanol to butadiene over mesoporous In₂O₃ promoted MgO-SiO₂ catalysts*, Molecular Catalysis, 491 (2020) 110984
- **Blanka Szabó**, Gyula Novodárszki, Zoltán Pászti, Attila Domján, József Valyon, Jenő Hancsók, Róbert Barthos: *MgO-SiO₂ Catalysts for the ethanol to butadiene reaction: The effect of Lewis acid promoters*, ChemCatChem, 12 (2020) 5686-5696
- **Blanka Szabó**, Gyula Novodárszki, Ferenc Lónyi, László Trif, Zsolt Fogarassy, József Valyon, Róbert Barthos: *Texture and morphology-directed activity of magnesia-silica mixed oxide catalysts of ethanol-to-butadiene reaction*, Journal of Molecular Structure, 1259 (2022) 132764

Egyéb közölnivalóim:

.....
.....
.....
.....

Dátum: 2022. 11. 09.

.....
Valyon József
.....

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott Prof. Hancsók Jenő nyilatkozom, hogy Szabó Blanka „BIOETANOL ÁTALAKÍTÁSA BUTADIÉNNÉ MgO-SiO₂ TÍPUSÚ KATALIZÁTOROKON” című PhD dolgozata T1, T2, T3, T5 és T6 tézis pontját, melyekről közös tudományos publikációink jelentek meg, a jelölt önálló tudományos eredményeinek ismerem el.

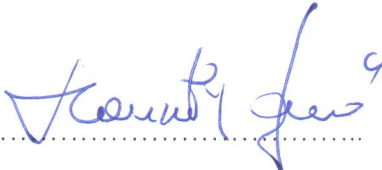
A T1, T2, T3, T5 és T6 tézispont az alábbi publikációkban jelent meg:

- **Blanka Szabó**, Gyula Novodárszki, Zoltán May, József Valyon, Jenő Hancsók, Róbert Bartha: *Conversion of ethanol to butadiene over mesoporous In₂O₃ promoted MgO-SiO₂ catalysts*, Molecular Catalysis, 491 (2020) 110984
- **Blanka Szabó**, Gyula Novodárszki, Zoltán Pászti, Attila Domján, József Valyon, Jenő Hancsók, Róbert Bartha: *MgO-SiO₂ Catalysts for the ethanol to butadiene reaction: The effect of Lewis acid promoters*, ChemCatChem, 12 (2020) 5686-5696

Egyéb közölnivalóim:

.....
.....
.....
.....

Dátum: 2022. 11.09.


.....

(aláírás)

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott Dr. Barthos Róbert nyilatkozom, hogy Szabó Blanka „BIOETANOL ÁTALAKÍTÁSA BUTADIÉNNÉ MgO-SiO₂ TÍPUSÚ KATALIZÁTOROKON” című PhD dolgozata T1, T2, T3, T4, T5 és T6 tézis pontját, melyekről közös tudományos publikációink jelentek meg, a jelölt önálló tudományos eredményeinek ismerem el.

A T1, T2, T3, T4, T5 és T6 tézispont az alábbi publikációkban jelent meg:

- **Blanka Szabó**, Gyula Novodárszki, Zoltán May, József Valyon, Jenő Hancsók, Róbert Barthos: *Conversion of ethanol to butadiene over mesoporous In₂O₃ promoted MgO-SiO₂ catalysts*, *Molecular Catalysis*, 491 (2020) 110984
- **Blanka Szabó**, Gyula Novodárszki, Zoltán Pásztai, Attila Domján, József Valyon, Jenő Hancsók, Róbert Barthos: *MgO-SiO₂ Catalysts for the ethanol to butadiene reaction: The effect of Lewis acid promoters*, *ChemCatChem*, 12 (2020) 5686-5696
- **Blanka Szabó**, Gyula Novodárszki, Ferenc Lónyi, László Trif, Zsolt Fogarassy, József Valyon, Róbert Barthos: *Texture and morphology-directed activity of magnesia-silica mixed oxide catalysts of ethanol-to-butadiene reaction*, *Journal of Molecular Structure*, 1259 (2022) 132764

Egyéb közölnivalóim:

.....
.....
.....
.....

Dátum: 2022. 11.09.

.....


(aláírás)

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott Dr. Domján Attila nyilatkozom, hogy Szabó Blanka „BIOETANOL ÁTALAKÍTÁSA BUTADIÉNNÉ MgO-SiO₂ TÍPUSÚ KATALIZÁTOROKON” című PhD dolgozata T1, T2, T3, T5 és T6 tézis pontját, melyekről közös tudományos publikációink jelentek meg, a jelölt önálló tudományos eredményeinek ismerem el.

A T1, T2, T3, T5 és T6 tézispont az alábbi publikációkban jelent meg:

- **Blanka Szabó**, Gyula Novodárszki, Zoltán Pászti, Attila Domján, József Valyon, Jenő Hancsók, Róbert Barthos: *MgO–SiO₂ Catalysts for the ethanol to butadiene reaction: The effect of Lewis acid promoters*, ChemCatChem, 12 (2020) 5686-5696

Egyéb közölnivalóim:

.....
.....
.....
.....

Dátum: 2022. 11.09.



.....
(aláírás)

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott Dr. Pászti Zoltán nyilatkozom, hogy Szabó Blanka „BIOETANOL ÁTALAKÍTÁSA BUTADIÉNNÉ MgO-SiO₂ TÍPUSÚ KATALIZÁTOROKON” című PhD dolgozata T1, T2, T3, T4, és T6 tézis pontját, melyekről közös tudományos publikációink jelentek meg, a jelölt önálló tudományos eredményeinek ismerem el.

A T1, T2, T3, és T6 tézispont az alábbi publikációkban jelent meg:

- **Blanka Szabó**, Gyula Novodárszki, Zoltán Pászti, Attila Domján, József Valyon, Jenő Hancsók, Róbert Barthos: MgO-SiO₂ Catalysts for the ethanol to butadiene reaction: The effect of Lewis acid promoters, ChemCatChem, 12 (2020) 5686-5696

Egyéb közölnivalóim:

.....
.....
.....
.....

Dátum: 2022. 11.09.

.....
Pászti Zoltán
(aláírás)

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott Dr. Lónyi Ferenc nyilatkozom, hogy Szabó Blanka „BIOETANOL ÁTALAKÍTÁSA BUTADIÉNNÉ MgO-SiO₂ TÍPUSÚ KATALIZÁTOROKON” című PhD dolgozata T1 és T4 tézis pontját, melyekről közös tudományos publikációink jelentek meg, a jelölt önálló tudományos eredményeinek ismerem el.

A T1 és T4 tézispont az alábbi publikációkban jelent meg:

- **Blanka Szabó**, Gyula Novodárszki, Ferenc Lónyi, László Trif, Zsolt Fogarassy, József Valyon, Róbert Barthos: *Texture and morphology-directed activity of magnesia-silica mixed oxide catalysts of ethanol-to-butadiene reaction*, Journal of Molecular Structure, 1259 (2022) 132764

Egyéb közölnivalóim:

.....
.....
.....
.....

Dátum: 2022. 11.09.

.....
Lónyi Ferenc

(aláírás)

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott Dr. Fogarassy Zsolt nyilatkozom, hogy Szabó Blanka „BIOETANOL ÁTALAKÍTÁSA BUTADIÉNNÉ MgO-SiO₂ TÍPUSÚ KATALIZÁTOROKON” című PhD dolgozata T1 és T4 tézis pontját, melyekről közös tudományos publikációink jelentek meg, a jelölt önálló tudományos eredményeinek ismerem el.

A T1 és T4 tézispont az alábbi publikációkban jelent meg:

- **Blanka Szabó**, Gyula Novodárszki, Ferenc Lónyi, László Trif, Zsolt Fogarassy, József Valyon, Róbert Barthos: *Texture and morphology-directed activity of magnesia-silica mixed oxide catalysts of ethanol-to-butadiene reaction*, Journal of Molecular Structure, 1259 (2022) 132764

Egyéb közölnivalóim:

.....
.....
.....
.....

Dátum: 2022. 11.09.


.....

(alíírás)

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott Dr. Trif László nyilatkozom, hogy Szabó Blanka „BIOETANOL ÁTALAKÍTÁSA BUTADIÉNNÉ MgO-SiO₂ TÍPUSÚ KATALIZÁTOROKON” című PhD dolgozata T1 és T4 tézis pontját, melyekről közös tudományos publikációink jelentek meg, a jelölt önálló tudományos eredményeinek ismerem el.

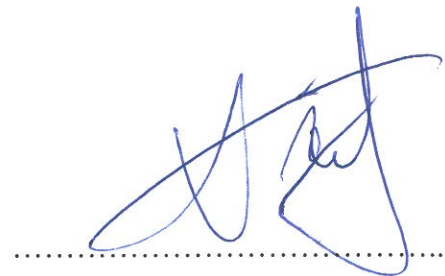
A T1 és T4 tézispont az alábbi publikációkban jelent meg:

- **Blanka Szabó**, Gyula Novodárszki, Ferenc Lónyi, László Trif, Zsolt Fogarassy, József Valyon, Róbert Bartha: *Texture and morphology-directed activity of magnesia-silica mixed oxide catalysts of ethanol-to-butadiene reaction*, Journal of Molecular Structure, 1259 (2022) 132764

Egyéb közölnivalóim:

.....
.....
.....
.....

Dátum: 2022. 11. 09.



(aláírás)