

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

HORDOZÓS FÉMKATALIZÁTOROK BIOMASSZA SZÁRMAZÉKOK OXIGÉN-TARTALMÁNAK CSÖKKENTÉSÉRE

Egy évtized

a biomassza hasznosítás katalitikus eljárásainak körében

ONYESTYÁK GYÖRGY

Magyar Tudományos Akadémia
Természettudományi Kutatóközpont
Anyag- és Környezetkémiai Intézet
Környezetkémiai Csoport

2016

Budapest

„Válaszúti csárdában,
Ecet ég a lámpában.
Jaj de homályosan ég,
Kilenc legény a vendég.”

1. BEVEZETÉS

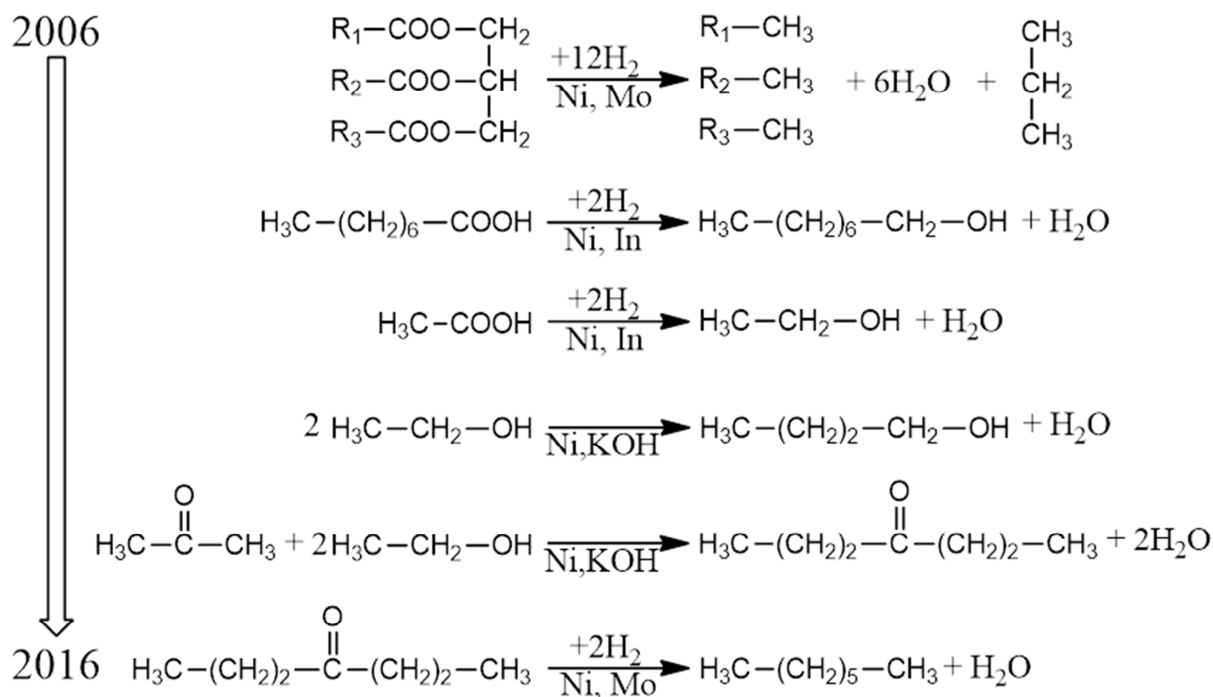
A biomassa meghatározó energiaforrás volt az ipari forradalomig, majd a nagy energiasűrűségű fosszilis energiahordozók vették át a vezető szerepet. Feldolgozásukra, kezelésükre összetett ipari rendszerek fejlődtek ki és az alkalmazott technológiák mára kiforrottnak tekinthetők. Időközben azonban egyre erősebbé vált a kényszer, hogy alternatív forrásokat vonjunk be vegyipari alapanyagok, illetve motorhajtó anyagok előállítására. Ilyen közvetlenül, nagy mennyiségben rendelkezésünkre álló forrás a biomassa. Például hazánkban az évente újratemmelhető biomassa energiatartalma több mint az ország éves energiafelhasználása. A gazdasági és környezeti megfontolásokon túlmenően, a megismerés izgalma is fontos hajtóerő a kutatók számára, hogy a biomassa hatékony feldolgozásához új eljárásokat dolgozzanak ki, számolva annak sokszínűségében rejlő komoly kihívásokkal.

A biomassa termikus, kémiai vagy biológiai lebontása során változatos összetételű és szerkezetű töredék molekulák, további feldolgozást igénylő u.n. „platform” vegyületek keletkeznek. Nagy változatosságuk mellett, ami a katalitikus és az elválasztási technológiák számára komoly feladatot jelent, legfőbb közös jellemzőjük az igen magas oxigéntartalom. A katalitikus hidrogénezés kézenfekvő megoldás az oxigénben gazdag vegyületek felhasználhatóságának bővítésére, azonban a drága hidrogén felhasználása miatt arra kell törekednünk, hogy esetenként elegendő legyen az oxigéntartalom részleges csökkentése vagy, hogy azt más reakció utak megkeresésével, hidrogén nélkül oldjuk meg.

A szerves molekulák magasan oxidált állapotú részei a bennük levő karboxil-csoportok, melyek előfordulása jellemző a biomassa lebontás során képződő molekulák jelentős részében. A zsírok és olajok nagy előnye, hogy az őket alkotó zsírsav molekulákat tekintve a legalacsonyabb a $-COOH$ csoport aránya a hosszú szénhidrogén lánchoz képest. Így ezek igen kedvező, nagy energiatartalmú nyersanyagok, továbbá viszonylag könnyen bio- vagy zöld-dízelle alakíthatóak. Egy évtizeddel ezelőtt, ez utóbbi feladat kapcsán találkoztam először a megújuló szénforrások hasznosíthatóságának problémakörével. („*Újgenerációs biohajtóanyagok /elsősorban biogázolaj/ kifejlesztése*” című Jedlik Ányos Program szerinti munka 2006-2009). Innen fejlődtek ki a dolgozatban bemutatásra kerülő további munkaszakaszok. („*Kémiai eljárások a szlovák-magyar határ-menti régióban keletkező biomassa hasznosítására*” Hungary-Slovakia Cross-border Co-operation Programme EU /2012-2014/); „*A megújuló energiaforrások újszerű felhasználására és korszerű*

energiatárolási eszközök fejlesztésére alkalmas innovatív eljárások tudományos megalapozása” /Új Széchenyi terv/: Aceton alkilezése alkoholokkal. 2014-2015).

A biomassza anaerob biológiai lebontása során (rothasztás) a Clostridium nemzetségbe tartozó baktériumok nagy hatékonysággal képeznek kis molekulájú karbonsavakat, elsősorban ecetsavat. Az ecetsav etanollá történő szelektív redukciójának sok részletre kiterjedő vizsgálatán túllépve, további kutatómunkám nyersanyagbázisa a mai trendekhez idomulóan elsősorban a Clostridium acetobutylicum ABE (aceton-butanol-etanol) fermentációján alapul, amely napjainkban több vonalon is, - leginkább az alkohol hozamok miatt, - ismét az érdeklődés előterébe került. A sejtek exponenciális szaporodási fázisában, acidogén szakasz, kismolekulájú karbonsavak (elsősorban ecetsav) képződnek, melyek e munka eredményeképpen szelektíven alkoholokká alakíthatóak. A második szolventogén fázisban az ABE elegy termelése a domináns, ahol a mikrobák képesek helyettünk előállítani az alkoholokat. Napjainkban egyre jobban szabályozható, hogy a fenti lehetőségek közül melyik termékcsoport képződjék. Kutatómunkám során e nyersanyagok racionális átalakításával járultam hozzá a heterogén katalízis újabb lehetőségeinek feltárásához.



A dolgozat témájául szolgáló, az elmúlt évtized során tanulmányozott reakciók rendszere, melyek biomassza eredetű nyersanyagokra épülve elsősorban üzemanyagok előállítását célozzák.

A katalitikus hidrogenolízis során a szén-oxigén és a szén-szén kötések egyaránt felszakíthatók, így a különféle termékek előállítása különböző nagy szelektivitású katalizátorokat igényel. E munka során, az elterjedtebben vizsgált nemesfém katalizátorokkal

szemben a lényegesen olcsóbb nikkelt és a vele szomszédos elemeket találtam ígéretesnek, hiszen minden esetben velük is célt értem.

A 60-as évek óta kutatások sora bizonyította a kétfémes katalizátorok előnyeit a csak egy fém tartalmazókkal szemben. Megfigyelték, hogy a második fém alapvetően befolyásolhatja a katalizátorok stabilitását, aktivitását és szelektivitását. Számos tudományos közlemény foglalkozik a rénium vagy a ruténium, illetve a legszélesebb körben vizsgált ón, mint második fém hatásaival. Alig szól közlemény azonban az ónnal a periódusos rendszerben szomszédos indium katalitikus alkalmazhatóságáról. Napjainkban közismerten kulcsfontosságú az indium a legkorszerűbb elektronikai berendezések előállítása során. Munkám ráirányítja a figyelmet e fém jelentőségére a heterogén katalízis területén is.

A jövő bio-finomítóiban kulcskérdés a biomassza származékok oxigén tartalmának szelektív csökkentése, kézenfekvően katalitikus hidrogénezéssel. A hidrogén jelenléte még azokban az esetekben is előnyös lehet, ahol a reakcióúton nincs közvetlen hidrogén felhasználás (lásd pl. a Guerbet reakció hidrogén kölcsönvétellel működő mechanizmusa, amikor is a fémkomponens alkoholokat dehidrogénezve az így nyert hidrogént egy későbbi lépésben visszaadja az aldolreakció során megnövekedett méretű termékmolekulának), például a fémtartalmú katalizátorok szelektivitásának, stabilitásának, stb. javítása érdekében. Viszont, ha hidrogénnyomás alatt dolgozunk, olyan komponensek is hidrogéneződhetnek, pl. a szénoxidok metanizálódhatnak, mely reakciókra kár a drága hidrogént felhasználni. A nyersanyagok szén-tartalmának megőrzése, a hetero-atomok minél tökéletesebb eltávolítása, minél értékesebb szénhidrogén, alkohol vagy keton, stb. termék előállítása, azaz a jó szelektivitás a legfontosabb katalizátorjellemző, amely miatt ezeknek az anyagoknak az alakítása folyamatos tanulmányozás és töretlen fejlesztés tárgya.

2. CÉLKITŰZÉSEK

Először olyan katalizátorok keresése, tanulmányozása, megismerése, fejlesztése vonzott, melyek a hagyományos finomítóknál előnyös szulfidálás nélkül is hatékonyan képesek hidrogénezni zöld-dízellé a növényi olajokat, illetve az azokat alkotó zsírsavakat a megfelelő paraffinokká.

Tovább lépve céлом az volt, hogy a biomassza lebontása során előállítható rövid szénláncú karbonsavakból heterogén katalitikus úton hidrogénezéssel alkoholok előállítására szolgáló szelektív katalizátorokat fejlesszek ki és működésüket megismerjem. A zömében karbonsavakra vezető lebontási folyamatok fő terméke az ecetsav. Ebből szelektív redukcióval előállítható céltermék az etanol, ami - többek között lehet - üzemanyag alkotó

komponens is. Az etanolt alapanyagként alkalmazva még energiadúsabb üzemanyag alkotók és különféle értékes szerves intermedierek előállítására is lehetséges.

Hidrogénező aktivitással rendelkező, jól bevált ipari katalizátorokban alkalmazott, olcsóbb fémek a réz és a nikkel. Elsősorban ezek hatékonyságát vizsgáltam különféle formákban, hogy az ismert katalizátorok esetén alkalmazott reakcióparaméterekhez képest enyhébb körülmények között működő, krómmentes katalizátorokat nyerjek az ecetsav és hosszabb szénláncú alifás zsírsavak szelektív katalitikus hidrogénezésére, kaprilsavat használva modellként. Céлом volt az alkalmazott alapfémek viselkedésének megismerése az alifás karbonsavak redukálása során, valamint tisztázni kívántam, hogy az indiumnak, mint módosító fémnek milyen hatása van a katalizátorok működésére. Törekedtem feltárni különféle katalizátorhordozók esetleges szerepét a reakciókban, valamint a katalitikusan aktív fémfelület kialakulására gyakorolt hatásukat.

Főtémámban termékként szereplő alkoholok, ill. ezek elegyei közvetlenül is előállíthatók a biomassza biológiai lebontása útján. Mind ezen bioalkoholok, mind az említett redukciós úton nyert alkoholok további átalakításához a még úttörő kutatásnak minősülő un. ABE (aceton-butanol-etanol) elegy azon feldolgozási módját választottam, amely hosszabb szénláncú ketonokat, alkoholokat, ill. hidrogénezéssel kombinálva megfelelő paraffin szénhidrogéneket eredményez. Ezért modell reakcióként részletesen tanulmányoztam az aceton alkilezését etanollal, majd az ezt követő teljes hidrogénezést két elkülönített, de egymást követő katalizátorágyat alkalmazva. Tapasztalataimat az etanolnál üzemanyagként sokkal értékesebb, annak önalkilezésével képződő butanol előállítására is felhasználtam. Eredményeim többféle eljárást kínálnak üzemanyagok termelésére a biomassza lebontás rövid szénláncú alifás karbonsav, aldehid, keton, ill. alkohol platform vegyületeire építve.

3. KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

A katalizátorok jellemzésére alkalmazható műszeres technikák rohamos fejlődése ellenére, még ma is a legmegbízhatóbb módszer a katalizátor viselkedésének közvetlen tanulmányozása egy modell reakcióban, amely reprezentálja a tanulmányozandó reaktánsok többségét a gyakorlati hasznosításhoz hasonló reakcióparaméterek mellett. Ezért katalitikus hidrogénezési reakciókat végeztem nagynyomású, állóágyas, áramoltatásos csőreaktorban 180-380 °C hőmérséklet tartományban, 21 bar nyomáson számos ipari katalizátor és változatos módokon készített saját fejlesztésű katalizátorok felhasználásával. Döntően saját fejlesztésű katalizátorokkal dolgoztam. Ez utóbbiak közül ki kell emelnem az indiummal módosított új típusú kétfémes változatokat, amelyeket a hordozott főfém prekursorainak

indium-oxiddal alkotott szilárd keverékeiből hidrogénezéssel nyertem (**in situ redukív amalgámzás**).

Az egyes minták fémtartalmát atomabszorpciós spektroszkópiával (AAS) és induktív csatolású plazma atomemissziós spektroszkópiával (ICP-AES) határoztam meg. A fajlagos felület és pórusméret eloszlásának meghatározásához N_2 -adszorpciós izotermákon alapuló módszereket alkalmaztam. A fém/hordozó rendszerek redukciójának nyomon követéséhez hőmérséklet-programozott redukciós (H_2 -TPR) vizsgálatokat végeztem. Hidrogén atmoszférában, magas hőmérsékletű röntgendiffraktometriás (HT-XRD) mérésekkel követtem a fém-oxidok redukciójának lefutását, az aktív fémfázisok kialakulását, valamint zeolitok esetén azok szerkezeti változásait. Röntgendiffraktogramok és transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) képek alapján történt a fém részecskék átlagos átmérőjének meghatározása.

4. EREDMÉNYEK

1. Növényi olajokból és zsírokból a zöld dízel előállítását hatékonyan megoldható a nagy katalizátorgyártók által heteroatomok eltávolítására célzottan kialakított ipari **NiMo/Al₂O₃** katalizátorok **egyes változataival**, a hagyományos finomítói eljárásokban előnyösnek ismert **szulfidálás nélkül is**.
2. A zsírsavak hidrogénezése során a nagy aktivitású **egykomponensű fém-katalizátorok** (Ni, Pd, Pt, stb.) **előnytelenek**, mivel nem csak a karboxil-csoportok redukcióját segítik, hanem az erős hidrogénező aktivitás a termékként kapott alkánok szénláncait is **darabolják** és **metanizációt is** eredményeznek. A zsírsavak oxigéntartalma **lépésről lépésre történő redukcióval**, valamint ettől erősen eltérő módon **láncrövidüléssel járó dekarboxilezéssel** vagy **hidrodekarbonilezéssel** csökkenthető. E **két versengő reakció arányát** alapvetően a **katalizátorok fémkomponenseinek a minősége és kölcsönhatásuk mértéke** határozza meg.
3. Elsőként ismertem fel, hogy **platina-**, ill. **nikkel-katalizátorokhoz indium módosító fémet hozzáadva**, a képződő kétfémes rendszerek aktivitása és **főleg szelektivitása igen előnyösen változik**. Az általam felismert **indium-hatás a C-C kötés hidrogenolízist teljesen visszaszorítja** és így szelektívvé teszi a karboxil csoportok redukcióját alkoholokig.
4. Kimutattam, hogy az indium-tartalmú kétfémes katalizátorok előnyös tulajdonságai a hordozón kialakuló sztöchiometrikus összetételű **fémközi vegyületek (pl. Ni₂In, Cu₂In)** kialakulásával hozhatóak kapcsolatba.

5. A nikkellel és a rézzel ellentétben **a kobalt indiummal csak nagyobb indium-tartalmú fémközi vegyületeket képes létrehozni**. Így az aktív felületi kobalt atomok koncentrációja annyira lecsökken a felületen, hogy a szelektivitás javulásával párhuzamosan csökken a katalitikus aktivitás.

6. **Hagyományos, jól bevált ipari katalizátorok** (pl. Adkins, Raney-nikkel, NiMo/Al₂O₃) **hatékonysága is fokozható** indiummal történő módosítással, azaz indium(III)oxid hozzákeverést követő szilárd fázisú reakció (u.n. „**in situ redukzív amalgámzás**”) következményeként.

7. Felismertem, hogy az „**in situ redukzív amalgámzás**” egy szilárd fázisú reakció következménye a hordozón finoman eloszlott fénoxid-, ill. az időközben redukált fém-részecskék között, ami nem függ a főfém **olvadáspontjától, hanem az** amalgámok képződéséhez hasonlóan az **indium alacsony olvadáspontjának (156.6 °C) tulajdonítható, amely mintegy feloldja a másik fémet**.

8. Hasonlóan alacsony olvadáspontú módosító fémek, a **gallium (29.8 °C)** és a kétfémes katalizátorokban már elterjedten alkalmazott **ón (232 °C)** oxidjaival is végbemenő „**in situ redukzív amalgámzás**” során **szintén** a karbonsavak alkohollá redukálására szelektív kétfémes katalizátorokat kapunk.

9. Az ón és a gallium oxidjaival szemben az **indium-oxid** alkalmazásának jelentős előnye, hogy sokkal **alacsonyabb hőmérsékleten redukálható**, következésképpen nagyobb változatosságban állíthatók elő vele a szelektív kétfémes katalizátorok.

10. Felismertem, hogy **vízoldható In(OH)₃**-dal, mint indium(III)-oxid prekuzorral, bizonyos hordozók esetén (pl. szilikagél, aktív szén, stb.) tervezett módon állíthatók elő katalizátorok.

11. Különbő hordozókra felvitt réz-, nikkel-, kobalt- és az indiummal módosított kétfémes-formákat vizsgálva **feltérképeztem** az oktán- és etánsav hidrokonzverziójának lehetséges reakcióútjait. **Elkülönítettem** a hordozókhoz, illetve az aktív fémes fázisokhoz rendelhető **fő- és mellékreakciókat**. A kapott ismeretekre alapozva a hagyományos krómtartalmú ipari **Adkins katalizátornál hatékonyabb krómmentes** katalizátorokat hoztam létre.

12. Megállapítottam, hogy a SiO_2 hordozón mutatkozó **gyenge hordozó/főfém-oxid kémiai kölcsönhatás előnyösebb**, mint az erősebb hordozó/főfém-oxid kölcsönhatás (pl. spinell képződés az $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hordozón), mivel **a főfém redukciója enyhébb körülmények között** kivitelezhető, következésképpen a fémrészecskék kevésbé szintereződnek.

13. A redukzív amalgamozással kialakított kétfémes katalizátorok az Adkins katalizátorhoz hasonlóan jó szelektivitással, de enyhébb reakciókörülmények között képesek átalakítani az az alifás karbonsavakat alkoholokká. Más tesztreakciók, (pl. levulinsav, γ -valerolakton hidrogénezés) alapján bizonyítottuk, hogy az új kétfémes katalizátoraink **más oxigéntartalmú bionyersanyag platform molekulák hidrokonzverziójának is** előnyös katalizátorai lehetnek.

14. Megállapítottam, hogy a karbonsavak alkoholra szelektív hidrokonzverziója a **Langmuir-Hinshelwood mechanizmus szerint** adszorbeált hidrogén és adszorbeált karbonsav között megy végbe kis hidrogén és nagy karbonsav borítottság mellett.

15. Kimutattam, hogy a Ni_2In vagy Cu_2In fémközi alakulatok megjelenésével, a módosító fém hatására egyaránt **nő a reakció látszólagos aktiválási energiája** és az Arrhenius ábrázolásban meghatározható **preexponenciális tényező is**. Mivel az utóbbi változása nagyobb arányú, kedvező szelektivitás kialakulásán túlmenően aktivitás növekedés is bekövetkezik.

16. Általában az alkalmazott hordozók eltérő kémiai minősége, szerkezete, textúrája jelentős hatással van katalizátoraink szelektivására és aktivitására. Ennek ellenére, **jól definiált mezopórusos hordozókon** kétkomponensű Ni_2In aktív fázist alkalmazva, **a látszólagos aktiválási energia és preexponenciális tényező értékei függetlennek bizonyultak a hordozók minőségétől**. Ez azt jelenti, hogy ellentétben az irodalomban leírtakkal, ezekben az esetekben a **hordozó nem játszik közvetlen szerepet** az ecetsav hidrogénező átalakításának **mechanizmusában**, ill. erre a katalizátor morfológiája sincs hatással.

17. Felismertem, hogy a nemesfém katalizátorokkal szemben, mint amilyen a platina és a palládium, **két lényegesen olcsóbb átmenetifém (a kobalt és a réz), a hordozó textúrájától jelentősen függő aktivitással**, egy rájuk jellemző **szűk paraméter-tartományban** jó szelektivitással, akár egyfémes katalizátorként is hatékonyan alkalmazható lehet az ecetsav etanollá való szelektív átalakítására.

18. Elsőként valósítottam meg a biomasszából fermentációs úton kinyerhető ABE (aceton-butanol-etanol) elegy alkohol és keton komponenseinek kapcsolását értékesebb, hosszabb szénláncú vegyületekké, az irodalomból eddig ismert szakaszos, üstreaktoros reakció tesztek helyett **folyamatos eljárásban**, gőzfázisban, heterogén katalitikus úton, állóágyas, átáramoltatásos csőreaktorban.

Inert atmoszférában is hatékonyan alkalmazható **aktívszén hordozós többfunkciós heterogén katalizátorokat** fejlesztettem ki, melyeken a **Guerbet reakció** (a víz kilépésével járó összekapcsolódása két alkoholnak vagy alkoholnak és ketonnak) kulcslépését, az alkohol dehidrogénezését aldehiddé a **palládium** fém, az aldoladdíciós reakciólépéseket pedig K_3PO_4 , CsOH vagy KOH **bázikus** katalizátor komponens alkalmazásával valósítottam meg. Tapasztalataim szerint ezeken a katalizátorokon az ABE elegy 2, 3 és 4 szénatomos komponenseiből (aceton, butanol, etanol) **5-11 szénatomos** ketonok, majd alkoholok, illetve ezek redukálásával paraffinok keletkeztek. Meghatároztam az aceton és az etanol **Guerbet** reakcióinak és mellékreakcióinak **reakcióját**, ami lehetővé tette az egyes lépéseknek megfelelő, fent említett „**multifunkciós**” katalizátorok „megkomponálását”.

19. **Hidrogén** vivőgáz áramot használva, a ketonokat alkohollal alkilező katalizátoraim a nagyobb molekulájú **ketonok helyett** a megfelelő **alkoholok** előállítására is képesek.

20. Felismertem, hogy bázikus adalékok helyett önmagában, már a saját **szerkezetéből fakadóan bázikus hordozót** (hidrotalcitot) alkalmazva a fém komponens számára, a megnövekedett szénláncú ketonok, ill. alkoholok magas hozammal állíthatóak elő.

21. Bizonyítottam, hogy a drágább fémkomponens **palládium** helyett a **nikkel** egyenértékűen alkalmazható.

22. Tekintettel a reaktánsok természetére (ABE elegy), jól alkalmazható alkilező katalizátoraimnál **alapfeltétel**, hogy az alkilezési reakciókban képződő ketonokat **legfeljebb alkoholokká** tudják redukálni. **Ha paraffinokra** van szükség, akkor a termék ketonokat és alkoholokat **egy másik reaktorban, egy másik katalitikus folyamatban** külön kell hidrogénezni. Felismertem, hogy a kereskedelemben kapható, ipari HDS katalizátorok, az e munka keretében már a napraforgóolaj zöld-dízellel alakításában bevált **két NiMo/Al₂O₃** katalizátor [10Mo3.3Ni(P) és 9Mo2.5Ni(P,Si) jellemző összetétellel] alkalmas a biomassza fermentálás termékeiből Guerbet reakcióval előállítható oxigenátok (ketonok, alkoholok) oxigéntelenítésére.

A felsorolt eredmények **alappjai** lehetnek olyan **hatékony vegyipari eljárásoknak**, amelyek a biomassza fermentációjával előállítható nyersanyagokból, viszonylag kevés hidrogén felhasználásával, jó minőségű **cseppfolyós szénhidrogén üzemanyagokat** tudnak termelni. A **Guerbet reakció** keresztkapcsolásos (acetonhoz etanol) változatára kialakított alkilező katalizátoraim fejlesztése során nyert ismeretek lehetővé teszik, hogy rövid szénláncú alkoholok önalkilezésével üzemanyagként tisztán is használható, **kedvezőbb, hosszabb szénláncú alkoholokat** gyártsunk, pl. az ecetsavból előállított **etanolból butanolt**.

6. A DOLGOZATHOZ KAPCSOLÓDÓ SAJÁT KÖZLEMÉNYEK

- I. Boda L., **Onyestyák Gy.**, Solt H., Lónyi F., Valyon J., Thernesz A:
Catalytic hydroconversion of tricaprylin and caprilic acid as model reaction for biofuel production from triglycerides, *Applied Catalysis A: General*, 374 (2010) 158-169.
- II. **G. Onyestyák**, Sz. Harnos, D. Kalló
Hydrocarbons from sunflower oil over partly reduced catalysts
Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 106 (2012) 99-111.
- III. **G. Onyestyák**, Sz. Harnos, Á. Szegedi, D. Kalló
Sunflower oil to green diesel over Raney-type Ni-catalysts, *Fuel* 102 (2012) 282-288.
- IV. Sz. Harnos, **G. Onyestyák**, J. Valyon, M. Hegedűs, Z. Károly.:
Selective reduction of caprylic acid to octanol over Cu and InCu/aluminosilicate catalysts
Proceedings 10th Pannonian International Symposium on Catalysis, Krakow, Lengyelország (2010) pp. 334-341. ISBN: 978-83-929430-4-4
- V. Sz. Harnos, **G. Onyestyák**, R. Barthos, Z. Károly, J. Valyon
Selective reduction of acetic acid over Cu and Cu₂In nanocluster supported on destructed zeolites, *Catbior 2011 Spain First International Congress on Catalysis for Biorefineries Malaga, Spanyolország* (2011) 819-824.
- VI. **G. Onyestyák**, Sz. Harnos, D. Kalló
Improving the catalytic behavior of Ni/Al₂O₃ by indium in reduction of carboxylic acid to alcohol, *Catalysis Communications* 16 (2011) 184-188.
- VII. **G. Onyestyák**, Sz. Harnos, D. Kalló
Indium, as an efficient promotor of Cu/Al₂O₃ catalyst in the selective hydrogenation of biomass derived fatty acids to alcohols, *Catalysis Communications* 26 (2012) 19-24.
- VIII. Sz. Harnos, **G. Onyestyák**, J. Valyon
A study of the catalytic hydroconversion of biocarboxylic acids to bioalcohols using octanoic acid as model reactant, *Applied Catalysis A: General* 439-440 (2012) 31-40.
- IX. Sz. Harnos, **Gy. Onyestyák**, R. Barthos, M. Stolcová, A. Kaszonyi, J. Valyon
Novel Cu and Cu₂In/aluminosilicate type catalysts for the hydroconversion of biomass-derived volatile fatty acids to alcohols
Central European Journal of Chemistry 10(6) 2012 1954-1962.
- X. **G. Onyestyák**, Sz. Harnos, A. Kaszonyi, M. Štolcová, D. Kalló
Acetic acid hydroconversion to ethanol over novel InNi/Al₂O₃ catalysts
Catalysis Communications 27 (2012) 159-163.
- XI. **G. Onyestyák**, Sz. Harnos, D. Kalló
Cu and Cu₂In nanoparticles supported on amorphised zeolites for the selective reduction of biomass derived carboxylic acids to alcohols

- Microporous and Mesoporous Materials 167 (2013) 109-116.
- XII. G. Onyestyák, Sz. Harnos, D. Kalló**
Chapter title: Indium an Efficient Co-Catalyst in Novel Cu or Ni Catalysts for Selective Reduction of Biomass Derived Fatty Acids to Alcohols, Indium: Properties, Technological Applications and Health Issues, Nova Publishers (2013) pp. 53-79. ISBN: 978-1-62257-696-8
- XIII. G. Onyestyák, Sz. Harnos, M. Stolcova, A. Kaszonyi, D. Kalló**
Unique efficiency of copper-indium catalyst in octanoic acid reduction
Catalysis Communications 40 (2013) 32-36.
- XIV. G. Onyestyák, Sz. Harnos, D. Kalló**
Cu and Cu₂In nanoparticles supported on amorphized zeolites for the selective reduction of biomass derived carboxylic acids to alcohols
Microporous and Mesoporous Materials 167 (2013) 109-116.
- XV. Sz. Harnos, Gy. Onyestyák, Sz. Klébert, M. Stolcová, A. Kaszonyi, J. Valyon**
A study of the selective hydroconversion of biocarboxylic acids to bioalcohols over novel indium-nickel/zeolite catalysts using octanoic acid as model reactant
Reac. Kinet. Mech. Cat. 110 (2013) 53-62.
- XVI. Gy. Onyestyák, Sz. Szabolcs, Sz. Klébert, M. Stolcova, A. Kaszonyi, D. Kalló**
Selective reduction of acetic to ethanol over novel Cu₂In/Al₂O₃ catalyst
Applied Catalysis A : 464-465 (2013) 313-321.
- XVII. Gy. Onyestyák**
Outstanding efficiency of indium in bimetallic catalysts for hydroconversion of bioacids to bioalcohols, Catalysis Communications 38 (2013) 50-53.
- XVIII. D. Abraham, B. Nagy, J. Madarasz, G. Dobos, G. Onyestyak, K.Laszlo**
Hydroconversion of acetic-acid over carbon aerogel supported molybdenum catalyst
Microporous and Mesoporous Materials 190 (2014) 46-53.
- XIX. Gy. Onyestyák, Sz. Harnos, C.A. Badari, Sz. Klébert, E. Drotár, J. Valyon**
Conversion of Acetic Acid to Ethanol over Novel InNi/faujasite and InNi/SBA-15 Catalysts : Comparison of Micro- and Mesoporous Support, TOPICS IN CHEMISTRY AND MATERIAL SCIENCE, Vol. 7 (2014) pp. 16-23. Advanced Micro- and mesoporous Materials – 13, Eds. K. Hadjiivanov, V. Valtchev, S. Mintova, G. Vayssilov
- XX. B. Nagy, D. Abraham, G. Dobos, J. Madarasz, G. Onyestyak, G. Safran, E. Geissler, K.Laszlo**
Molybdenum doped carbon aerogels with catalytic potencial
Carbon 66 (2014) 210-218.
- XXI. Gy. Onyestyák, Sz. Harnos**
Carboxylic Acid Reduction over Silica Supported Cu, Ni and Cu₂In, Ni₂In catalysts
Acta Chimica Slovenia 61 (2014) 819-826.
- XXII. A.C.Badari, Sz. Harnos, F. Lónyi, Gy.Onyestyák, M.Stolcova, A. Kaszonyi, J. Valyon**
A study of the selective catalytic hydroconversion of biomass-derived pyrolysis or fermentation liquids using propylamine and acetic acid as model reactants
Catalysis Communications 58 (2015) 1-5.
- XXIII. Gy. Onyestyák, Sz. Harnos, C.A. Badari, E. Drotár, Sz. Klébert, D. Kalló**
Acetic acid hydroconversion over mono- and bimetallic indium doped catalysts supported on alumina and silicas of various textures
Open Chem., 13 (2015) 517-527.
- XXIV. Gy. Onyestyák, Sz. Harnos, D. Kalló**
Bioacid hydroconversion over Co, Ni, Cu mono- and indium doped bimetallic catalysts
Acta Chimica Slovenia 62 (2015) 213-218.
- XXV. Gy. Onyestyák, Sz. Harnos, C.A. Badari, Sz. Klébert, A.kaszonyi, J. Valyon**

Hydroconversion of acetic acid over indium- and phosphorus modified catalysts *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 115 (2015) 201-216.

XXVI. Gy. Onyestyák, Sz. Harnos, Sz. Klébert, M. Stolcová, A. Kaszonyi, D. Kalló
Acetic acid hydroconversion to ethanol over supported nickel and indium-modified nickel catalysts, *Res. Chem. Intermediates*, 41 (2015) 9181-9193.

XXVII. Gy. Onyestyák

Ni/silica based bimetallic catalysts by solid- state co-reduction of admixed metal oxides for acetic acid hydroconversion to ethanol, *Res. Chem. Intermediates*, 41 (2015) 9207-9215.

XXVIII. Gy. Onyestyák, Gy. Novodárszki, R. Barthos, Sz. Klébert, Á.F. Wellisch, A. Pilbáth
Acetone alkylation with ethanol over multifunctional catalysts by a borrowing hydrogen strategy, *RSC Advances* 5 (2015) 99502-995029.

XXIX. Gy. Onyestyák, Gy. Novodárszki, Á. F. Wellisch, A. Pilbáth

Upgraded biofuel from alcohol-acetone feedstocks over a two-stage flow-through catalytic system, *Cat. Sci. Tech.* (2016) **DOI:** 10.1039/C6CY00025H