

Xanthium Strumarium L. bitkisinin Co/TiO₂, Mn/TiO₂ ve Co+Mn/TiO₂ katalizörleri varlığında hidrotermal yöntemle sıvılaştırılması

Hydrothermal liquefaction of Xanthium Strumarium L. in the presence of Co/TiO₂, Mn/TiO₂ and Co+Mn/TiO₂ catalysts

Salih GENEL* 

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Bölümü, 65100, Van, Türkiye

• Geliş tarihi / Received: 02.07.2024

• Kabul tarihi / Accepted: 29.11.2024

Öz

Hidrotermal sıvılaştırma (HTS), biyokütlenin yüksek basınç ve sıcaklık altında sıvı hale getirilmesi sürecidir ve çevre dostu enerji ve malzeme dönüşümü sağlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. HTS sürecinde, doğru katalizörlerin seçimi, süreç verimliliğini artırmak ve enerji değeri yüksek ürünler elde etmek açısından kritik öneme sahiptir. Bu amaçla bu çalışmada Co/TiO₂, Mn/TiO₂ ve Co+Mn/TiO₂ katalizörleri sentezlenmiş, SEM, SEM-EDX, XPS ve ICP-OES gibi analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir ve Xanthium strumarium bitkisinin HTS prosesinde kullanılmıştır. HTS prosesinde reaksiyon sıcaklığı 275, 300 ve 325 °C bekleme süresi ise 30 dakika olarak belirlenmiştir. Deneyler sonunda katalizörlü denemelerin sıvı ürün miktarını artırdığı gözlemlenmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin Elementel ve GC-MS analizleri yapılmıştır. En yüksek enerji değeri, Mn/TiO₂ katalizörü varlığında elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Biyokütle, Biyoenerji, Hidrotermal sıvılaştırma, Katalizör, TiO₂

Abstract

Hydrothermal liquefaction (HTL) is the process of liquefying biomass under high pressure and temperature and is widely used to provide environmentally friendly energy and material conversion. In the HTL process, the selection of the right catalysts is critical to increase process efficiency and obtain products with high energy value. For this purpose, in this study, Co/TiO₂, Mn/TiO₂ and Co+Mn/TiO₂ catalysts were synthesized, characterized by analysis methods such as SEM, SEM-EDX, XPS and ICP-OES and used in the HTL process of the Xanthium strumarium plant. The reaction temperature in HTS was determined as 275, 300 and 325 °C and the waiting time was determined as 30 minutes. At the end of the experiments, it was observed that the experiments with catalysts increased the amount of liquid product. Elemental and GC-MS analyzes of the obtained liquid products were performed. The highest energy value was obtained in the presence of the Mn/TiO₂ catalyst.

Keywords: Biomass, Bioenergy, Hydrothermal liquefaction, Catalyst, TiO₂

*Salih GENEL; sgenel@yyu.edu.tr

1. Giriş

1. Introduction

Enerji, modern toplumun yaşamının temel taşıdır. Gelişen teknolojinin artan enerji taleplerini karşılamak için enerji arzının artırılması gerekmektedir. Ancak, bu artışla birlikte ortaya çıkan iklim değişikliği ve çevresel sorunların çözümü için sürdürülebilir enerji kaynaklarına yönelmek kaçınılmaz hale gelmiştir. Bu bağlamda, biyokütle gibi sürdürülebilir enerji kaynaklarının önemi giderek artmaktadır.

Biyokütle, esas olarak karbonhidrat ve karbonhidrat dışı bileşenlerden oluşan doğal polimerler içermesi sebebiyle azot ve kükürt seviyeleri düşük ve kolay ulaşılabilir olma avantajı ile çevre dostu bir enerji kaynağıdır (Cao vd., 2017; Van Doren vd., 2017).

Biyokütleyi sıvı yakıt ve değerli kimyasalları üretmek için bir kaynak olarak kullanan teknoloji, geçtiğimiz on yılda önemli ölçüde ilerlemiştir ve gelecekte önemli gelişme potansiyeline sahiptir. Biyokütlenin dönüşümü, yalnızca fosil yakıtta bağımlılığı azaltmakla kalmaz, aynı zamanda biyokütlenin büyüme evresinde çevredeki mevcut CO₂'i tüketme özelliği ile yaşam döngüsü boyunca karbon emisyonlarını da azaltabilir. Biyokütle, dolaylı ya da doğrudan bitki yaşamından türetilen ve yaklaşık 100 yıldan daha kısa sürede yenilenebilir malzemelerdir. Lignoselülozik biyokütle başlıca üç bileşenden oluşur; hücrelerin yapısal bileşenleri (selüloz, hemiselüloz ve lignin), ekstraktifler (reçineler; pigmentler vb.) ve inorganik maddeler (çoğunlukla metallerin oksitleri ve karbonatları olarak bulunan küller). Genel formülü (C₆H₁₀O₅)_n ile ifade edilen selüloz, D-glukopiranoz birimlerinin β-1,4 glikozidik bağlantısı ile oluşurlar. Selülozun glikoz monomerleri, birbirlerine hidrojen bağları ile bağlanır. Selüloz lignoselülozik malzemelerin en büyük bileşenidir, bunu lignin ve hemiselüloz takip eder. Hemiselülozlar bitki biyokütlesinin %20-40'ını oluşturur. Genel formülü (C₅H₈O₄)_n olan hemiselüloz; ksiloz, mannoz, glukoz ve galaktoz da dahil olmak üzere çeşitli monosakkaritlerden oluşan bir heteropolimerdir. Lignin, dünyadaki organik karbonun yaklaşık %30'unu oluşturan heterojen bir aromatik biyopolimerdir ayrıca tarım ve ormancılık artıklarında bulunan birkaç yenilenebilir aromatik kimyasal madde kaynaklarından biridir (Tekin vd., 2014; Brunner, 2014). Lignin, esas olarak metoksillenmiş fenilpropanoidin alt birimlerinden oluşur.

Biyokütlenin en büyük avantajı yenilenebilir olması, düşük kükürt içeriğine sahip olması ve yeniden yetiştirme döngüsü ile sifıra yakın CO₂ salımıdır. Biyokütle, fiziksel, kimyasal ve biyolojik dönüşüm yöntemleri ile enerji değeri yüksek, sürdürülebilir; sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürülmektedir. Bu teknikler içerisinde termokimyasal dönüşüm yöntemleri (Hidrotermal sıvılaştırma, süperkritik sıvılaştırma, piroliz ve gazlaştırma) yüksek basınç ve sıcaklık parametreleri ile biyokütlenin değerli kimyasallara dönüşümünde diğer yöntemlerden daha avantajlı olarak değerlendirilmektedir (Tekin vd., 2014; Briens vd., 2008). Hidrotermal sıvılaştırma (HTS) yöntemi ile düşük oksijen içerikli ve yüksek enerji değerine sahip sıvı ürün elde edilmektedir. HTS yönteminde 5-30 Mpa basınç ve 250-400 °C sıcaklık şartlarında sulu ortamda çalışılmaktadır (Scarsella vd., 2020).

Bu çalışmada, termokimyasal yöntemlerden biri olan hidrotermal sıvılaştırma (HTS) kullanılmıştır. HTS, yüksek sıvı ürün verimi ve çözücü olarak su kullanılmasından dolayı çevre dostu bir teknoloji olarak kabul edilmektedir (Yang vd., 2021). HTS, genellikle kritik altı su koşullarında yüksek basınç altında gerçekleştirilmektedir (Elliott vd., 1991). Kritik altı sıcaklık ve basınç, HTS işlemi sırasında, sıvı fazda bulunan yüksek basınçlı suyun karakteristiğini değiştirerek biyopolimer yapıların parçalanmasını ve yeni bileşiklerin oluşumunu kolaylaştırmakta ve dielektrik sabitini ve yoğunluğunu etkileyerek süreci daha da hızlandırmaktadır (Galamba vd., 2019). HTS'nin diğer termokimyasal dönüşüm yöntemlerine göre bir diğer avantajı da ıslak biyokütleyle kurutulmadan uygulanabiliyor olmasıdır. Çünkü kurutma işlemi için zaman ve enerji fazladan harcanmaktadır. Ayrıca yüksek basınç ve sıcaklıkta bulunan su, biyokütledeki kimyasal bağların kopmasına ve kararsız reaktiflerin bir araya gelerek yeni bileşikler oluşturmasına ortam sağlar (Batan vd., 2016; Savage vd., 2010).

Kimyasal dönüşümlerde ürün verimini ve seçiciliği arttırmada katalizörler büyük önem taşımaktadır. Birçok farklı prosede bu amaçla katalizörler yaygın olarak kullanılmaktadır. HTS prosesi ile biyokütle gibi karmaşık yapıda olan biyopolimerlerden belirli bileşik ya da bileşik gruplarının eldesinde katalizör kullanımı ve tercihi kilit rol oynamaktadır. Bu amaçla birçok çalışmada homojen ve heterojen katalizörler kullanılmıştır (Mısırlıoğlu P., 2013). HTS proseslerinde homojen katalizör olarak asitler, alkaliler ve metal tuzları gibi farklı kimyasal maddeler kullanılmıştır (Jena vd., 2012; Shakya vd., 2015). Homojen

katalizörlere kıyasla Heterojen katalizörler sistemden kolay ayrılabilme ve geniş yüzey alanı gibi özellikleriyle daha avantajlı görünmektedir.

HTS sürecinde heterojen katalizörlerin etkileri ile ilgili kapsamlı bir inceleme Scarsella vd., (2020) tarafından yayımlanmıştır. Heterojen katalizörler süreçte dikkate değer bir aktivite sergilemekte ve sıvı ürünlerden kolay geri kazanım avantajı sunarak onları tekrarlı kullanım için çok uygun hale getirmekte ve tüm biyo-ham üretim zinciri boyunca maliyet düşüşlerine katkıda bulunmaktadır (Scarsella vd., 2020). Ayrıca heterojen katalizörler, aşındırıcı olmayan doğaları ve gelişmiş termal stabiliteyi ile karakterize edilebilmektedir (Hagen, 2015). Metal toz katalizörlerin etkisi, birçok çalışmada (Durak & Genel, 2020; Feng vd., 2021; Q. Wang vd., 2022) kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır.

Titanyum Dioksit (TiO_2), yüksek termal stabilitesi ve oksidasyon-indirgeme katalizindeki aktivitesi nedeniyle endüstriyel üretim ve teknik araştırmalar için yaygın olarak kabul gören bir destek olarak kabul edilir (Aranda-Pérez vd., 2017; Chen vd., 2015a). Bu nedenle, TiO_2 , biyokütlenin HTS'sinde uygulanan potansiyel bir katalizör desteği olabilir. Örneğin Tian vd., (2018), Ni/ TiO_2 katalizörüyle katalitik HTS'de Spirulina biyokütlesini kullanılmıştır. Ayrıca Tian vd., (2018), Ni/ TiO_2 katalizörünün kullanılmasının, arzu edilen ürünlerin ve daha hafif fraksiyonların oluşumunu artırdığını ve bunun süreç üzerindeki olumlu etki gösterdiğini belirtilmiştir. Wang vd., (2018a), tarafından yapılan bir çalışmada, TiO_2 destekli çeşitli geçiş metali katalizörlerini (Fe, Co, Ni, Mo ve Mn) kullanarak mikroalglerin HTS'sini araştırılmıştır. Ayrıca Ni/ TiO_2 , sıvılaştırma dönüşümünün yanı sıra biyolojik ham ürün verimini ve kalitesini artıran en etkili katalizör olarak ortaya çıkmıştır. Dong vd., (2019), özellikle fenolik bileşik üretimini hedefleyerek, TiO_2 bazlı katalizörler (Cu, Fe ve Mo yüklü) kullanılarak mısır samanı lignininin kimyasal yapısını ve katalitik piroliz davranışını (350-650 °C) incelemiştir. Sonuçlara göre TiO_2 ilavesi biyo-yağ üretimini iyileştirmiş, fenol seçiciliğini ve verimini artırmıştır. Özellikle Mo ile yapılan metal katkısı, TiO_2 'nin gelişmiş termal katalitik aktivitesini vurgulayarak fenol verimini ve seçiciliğini daha da artırmıştır. Genel vd., (2016), Xanthium strumarium bitkisinin süperkritik koşullarda (aseton, etanol, metanol gibi organik çözücülerde) çinko oksit, kalsiyum hidroksit katalizörleri ile ve katalizörsüz olarak 250, 275 ve 300 °C sıcaklıklarda silindirik bir reaktörde (75 mL) sıvılaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara göre en yüksek üst ısıl değeri ise aseton içinde kalsiyum hidroksit katalizörü ile 32.16 MJ kg⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Durak ve Genel, (2018), yaptığı çalışmada biyokütle, (FeCl₃, NaOH) katalizörler ile ve katalizörsüz olarak HTS yöntemi kullanılarak 250, 300 ve 350 °C sıcaklıklarında sıvı ve katı kalıntılara dönüştürülmüştür. Yapılan analizlere göre, en yüksek sıvı ürün verimi (toplam biyoyakıt) %38.08 olarak, FeCl₃ katalizörü kullanılarak 300 °C'de elde edilmiştir. 350 °C'de gerçekleştirilen deneylerde ise, en yüksek üst ısıl değer değeri NaOH katalizörü kullanılarak 32.35 MJ kg⁻¹ olarak bulunmuştur. Yapmış olduğum bu çalışmada da biyokütle olarak Xanthium strumarium bitkisi kullanılmıştır. Genel vd., (2016) çalışmasında çözücü olarak organik çözücüler kullanılmış buna karşılık bu çalışmada çevre dostu olarak bilene su çözücü olarak kullanılmıştır. Durak ve Genel, (2018) çalışmalarında katalizör olarak homojen katalizör kullanılmıştır. Bu çalışmada heterojen katalizör kullanılmıştır. Heterojen katalizörler, geri kazanım ve sulu fazdan ayrılma gibi özelliklerinden dolayı homojen katalizörlere göre daha önemli avantajlara sahiptir. Heterojen katalizörler üzerine yapılan yeni çalışmalarda metal, destekli metal yapılar, moleküler elekler ve metal oksit yapılar kullanılmaktadır (Durak ve Genel, 2020; Gollakota vd., 2018; Li vd., 2016).

Önceki çalışmalar incelendiğinde metal katalizörlerin düşük oksijen içeriğine sahip sıvı ürünler elde etmede etkili oldukları görüldüğünden bu çalışmada katalizör olarak (Co, Mn ve Co+Mn)/ TiO_2 seçilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, Biyokütleden enerji değeri yüksek sıvı ürün elde etmektir. Bu amaçla TiO_2 nin, HTS prosesi ile biyokütlenin sıvılaştırılmasında potansiyel bir katalizör desteği olabileceği ve bu yapıya eklenen Co ve Mn metal katalizörlerinin biyokütle yapısından oksijenin uzaklaştırılmasında, aromatik ve alifatik bileşik gruplarının eldesinde etkili olabileceği düşünülmüştür. Biyokütle kaynağı olarak Xanthium strumarium'un seçilmesinin nedeni doğada kendiliğinden yetişmesi, doğal koşullara dayanıklı olması ve herhangi bir enerji hammaddesi olarak kullanılmayan atıl bir bitki olmasıdır. Bu özellikleri maliyetin azalmasını sağlamaktadır.

Bu çalışmada, TiO_2 destekli metal (Co, Mn, Co+Mn) / TiO_2 katalizörleri sentezlenmiş, elde edilen katalizörler SEM, SEM-EDX, XPS ve ICP-OES analizleri ile karakterize edilmiş ve biyokütle (Co, Mn, Co+Mn) / TiO_2 katalizörleri kullanılarak sıvılaştırılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı olarak 275, 300 ve 325 °C reaksiyon süresi olarak 30 dk belirlenmiş ve elde edilen sıvı ürün verim ve içerikleri incelenmiştir. Elde

edilen ham biyoyağın bileşik içeriğine göre uygun geliştirme yöntemleri kullanılarak bu malzemenin hidrojen oranı artırılır yakıt ya da farklı girdi maddeleri olarak kullanılabilir.

2. Materyal ve metot

2. Material and method

Xanthium strumarium (Pıtrak) bitkisi Hatay bölgesinden (coğrafi konum: 36° 25' 49" K Boylam: 36° 10' 2" D.) toplanmıştır. Bu biyokütle kaynağı deneysel çalışmalara geçmeden önce bir takım ön işlemlerden geçirilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. İlk olarak toplanan biyokütle kaynağı gölgede yeteri kadar süreyle kurutulmuştur. Daha sonra kurutulmuş biyokütlenin sapları bitki öğütücü değirmende öğütülerek 40 mesh'lik elekten geçirilerek eleme işlemi yapılmıştır. Son olarak elde edilen X. Strumarium unu kapalı kaplar içerisinde muhafaza edilmiştir.

Tablo 1. Co/TiO₂, Mn/TiO₂ ve Co+Mn/TiO₂ sentezinde kullanılan kimyasal maddeler

Table 1. Chemical substances used in the synthesis of Co/TiO₂, Mn/TiO₂ and Co+Mn/TiO₂

Sentez Bileşeni	Kaynak
Metal kaynağı	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O, Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (toz, %99 saflıkta, Merck)
Çözücü	Deiyonize su
Metal Desteği Kaynağı	TiO ₂ (%98 saflıkta, Merck)

2.1. Katalizör hazırlama

2.1. Catalyst preparation

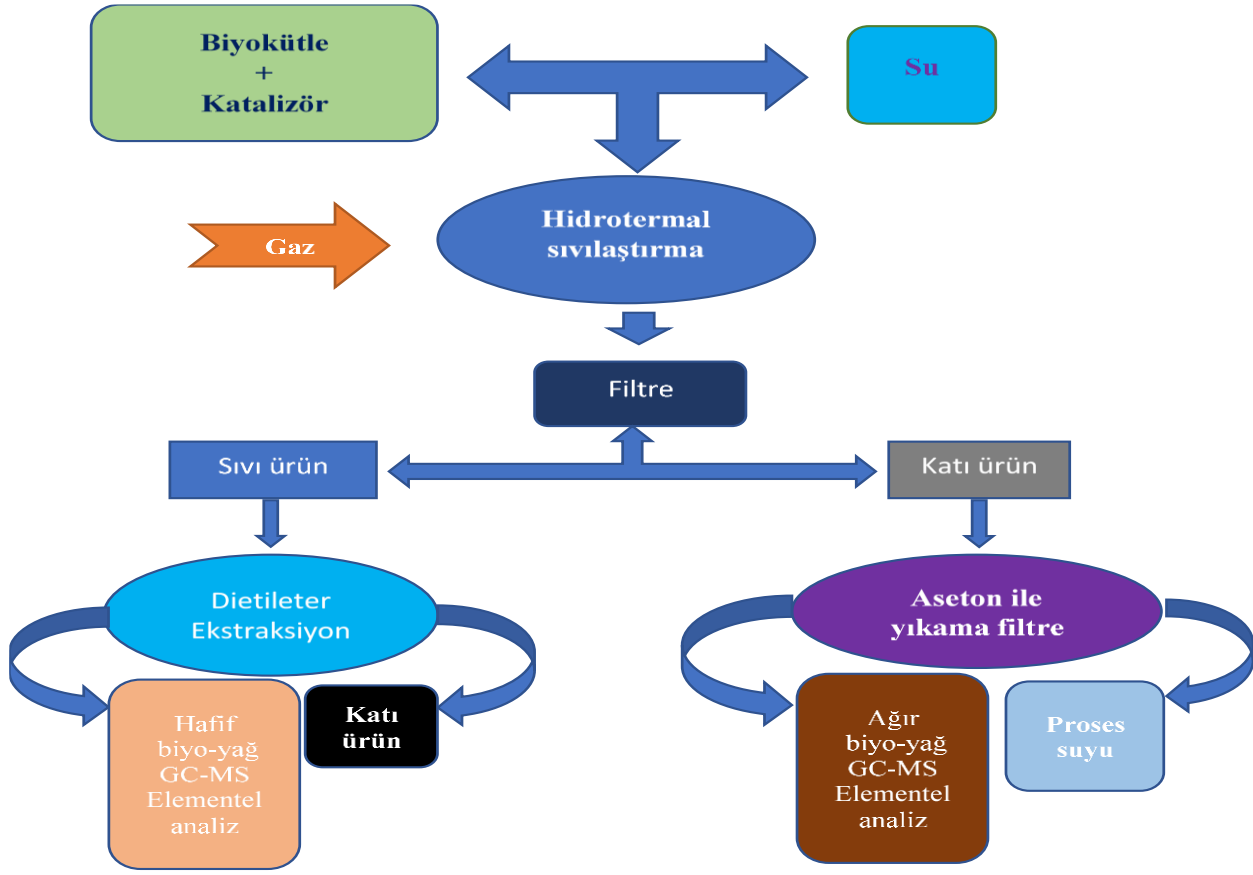
Katalizör sentezi, literatür çalışmaları dikkate alınarak yapılmıştır. Daha önce yapılan farklı bir çalışmada TiO₂ üzerine metal nitratlar kullanılarak yükleme yapılmıştır (Wang vd., 2018a). TiO₂ üzerine yüksek miktarda metal yüklemek amacıyla katalizör hazırlanmasında emdirme yöntemi kullanılmıştır. Emdirme yöntemi, bir maddenin başka bir malzemeyle doyurulması işlemini ifade etmektedir. Tablo 1'deki metal nitratları [Co(NO₃)₂ ve Mn(NO₃)₂] 0,75 mol/L'lik konsantrasyonda hazırlanmıştır. Co+Mn/TiO₂ katalizörü için her bir metal nitrat için hazırlanan emdirme çözeltilerden yarı yarıya (50ml) alıp karıştırılmış ve 100 ml'lik emdirme çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra emdirme çözeltisi (100 mL), oda sıcaklığında (25 °C) 250 mL'lik bir beher içinde sürekli karıştırılarak TiO₂ tozu (20 g) üzerine damlatılmıştır ve oda sıcaklığında 24 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Desteğe nüfuz etmesinden sonra, emdirme sıvısı Wang vd., (2018a) tarafından yapılan çalışmadaki sürece benzer bir şekilde yeteri kadar bekletildikten sonra sıvı ve katı olmak üzere iki faz haline gelmiştir. Sıvı kısım dekantasyon yoluyla ayrılmıştır. Daha sonra emdirme ürünü 110 °C'de 12 saat kurutulmuş ve ardından 600 °C'de kül fırınında kalsinasyon işlemi yapılmıştır. 4 saat boyunca kalsine edilmiş katalizör, 80 meshlik elekte elenmiş ve bir kurutma kabında saklanmıştır. Elde edilen katalizör M/TiO₂ olarak isimlendirilmiştir (M = Co, Mn, Co+Mn).

2.2. Biyokütlenin hidrotermal dönüşümü

2.2. Hydrothermal conversion of biomass

HTS deneyleri, 316 paslanmaz- 4140 alaşım reaktör sisteminde (100 ml hacimli) gerçekleştirilmiştir (Genel, 2023). Reaktöre su ve hammadde konularak karıştırılmıştır. Yapılan deneyler katalizörlü ise sisteme biyokütlenin ağırlıkça %10'u kadar katalizörde eklenerek sistem kapatılmakta ve reaktör içerisindeki havanın süpürülmesi için reaktörden azot gazı geçirilmektedir. Reaktör tamamen kapatıldıktan sonra ısıtıcı fırın içerisine konularak belirlenen sıcaklığa ulaşana kadar ısıtılmaktadır. Isıtma işlemi sonlandırıldıktan sonra reaktörün soğutucu içerisinde oda sıcaklığına kadar soğutulup reaktör açılarak süzme işlemi yapılmaktadır. İlk süzme işleminden elde edilen sıvı kısmın dietil eterle ekstraksiyonu yapıldıktan sonra çözücü uzaklaştırılarak hafif biyoyağ olarak adlandırılan sıvı elde edilmektedir. Daha sonra ilk süzme işleminden elde edilen katı numune kurutulur ve katı, aseton ile yıkanır. Daha sonra aseton ortamdan uzaklaştırılır. Bunun sonucunda ağır biyo-yağ olarak adlandırılan sıvı elde edilmektedir (Genel, 2023). Yapılan deneysel çalışma aşamaları ve elde edilen ürünlere uygulanan analiz yöntemleri Şekil 1'de görülmektedir. Bu çalışmada 275, 300 ve 325 °C sıcaklık ve 30 dakika bekleme süresi ile biyokütlenin kütlece %10'u oranında Co/TiO₂, Mn/ TiO₂ ve Co+Mn/TiO₂ katalizörlerin varlığında HTS işlemi yapılmıştır. Bu deneyler sonunda elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS ile sıvı içerisindeki bileşiklerin

belirlenmesi ve elementel analizi ile sıvı ürün içerisinde karbon, hidrojen, kükürt ve oksijen oranları tespit edilerek üst ısıl değerleri hesaplanarak sonuçlar değerlendirilmiştir.



Şekil 1. Biyokütle hidrotermal sıvılaştırma prosedürü (Genel, 2023).

Figure 1. Hydrothermal liquefaction procedure of biomass (Genel, 2023).

3. Bulgular ve tartışma

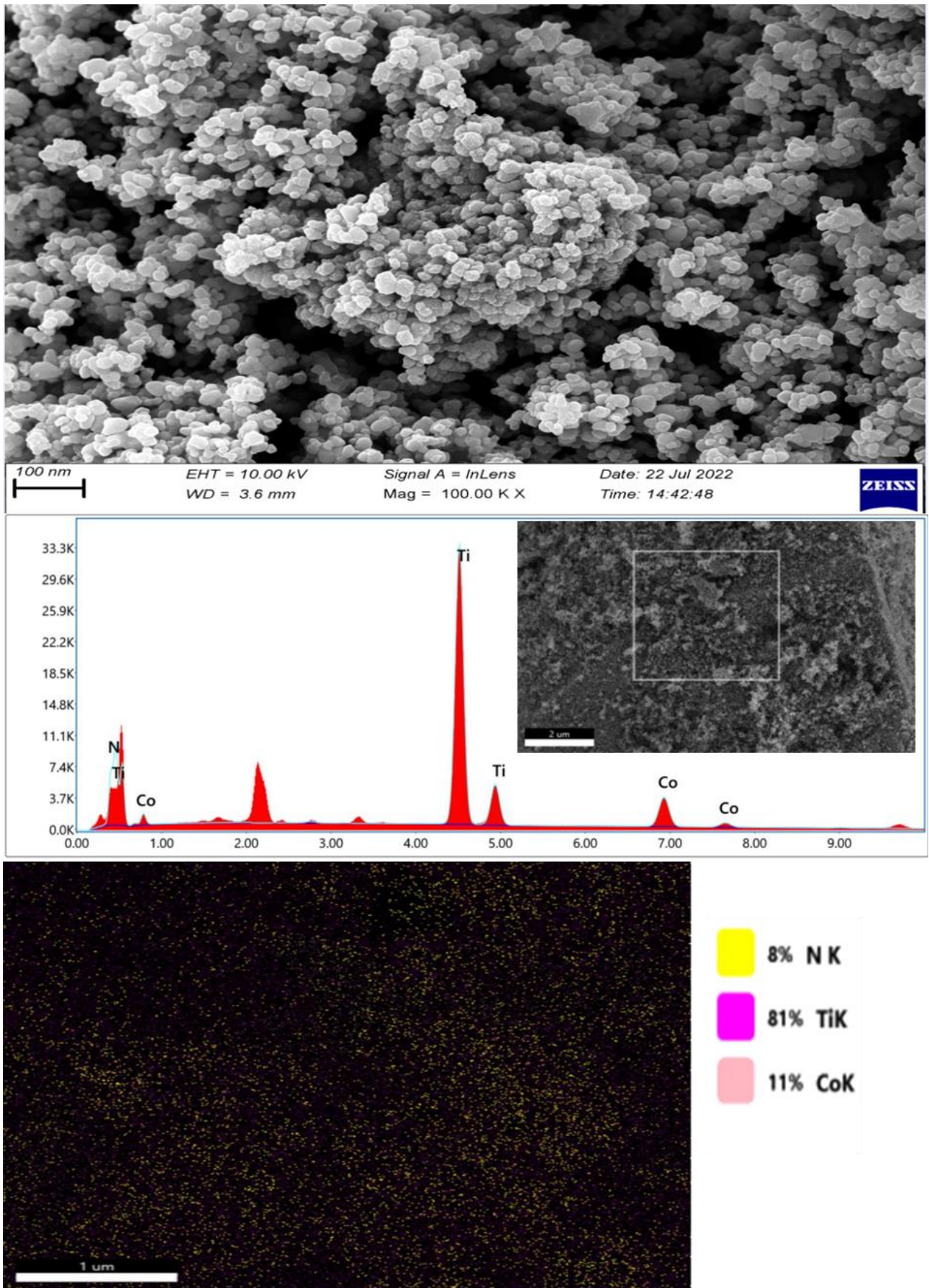
3. Results and discussion

Biyokütle kaynağı olarak X. Strumarium bitkisi kullanılmıştır. Denemelerde kullanılan X. Strumarium bitkisine ait içerik ve elementel analiz sonuçları (Genel vd., 2016) tarafından bulunmuştur. Elementel analiz sonuçları incelendiğinde üst ısıl değeri (Genel vd., 2016) tarafından 14.49 MJ kg^{-1} olarak hesaplanmıştır.

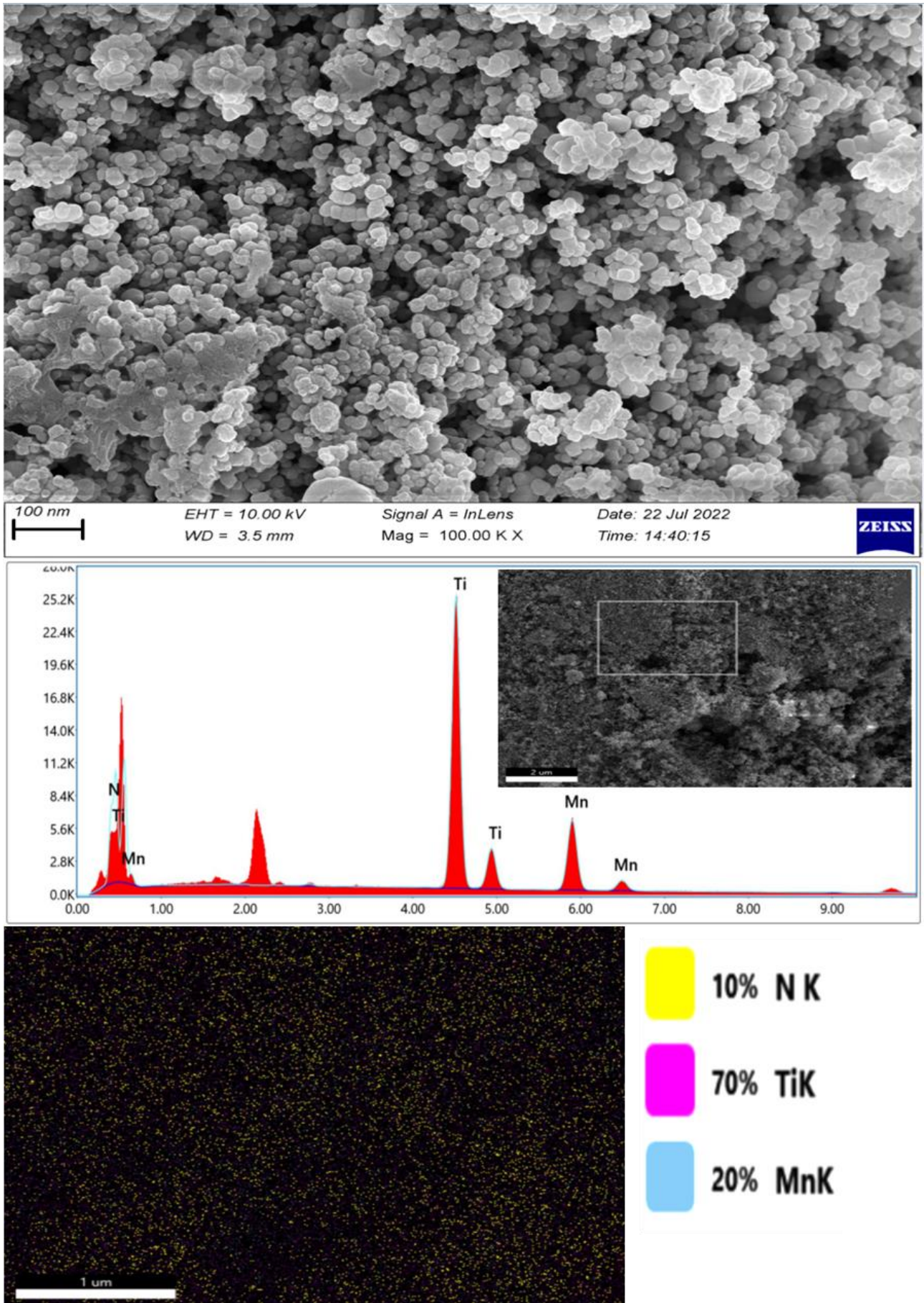
3.1. Co/TiO₂, Mn/ TiO₂ ve Co+Mn/TiO₂ katalizörlerinin karakterizasyonu

3.1. Characterization of Co/TiO₂, Mn/TiO₂ and Co+Mn/TiO₂ catalysts

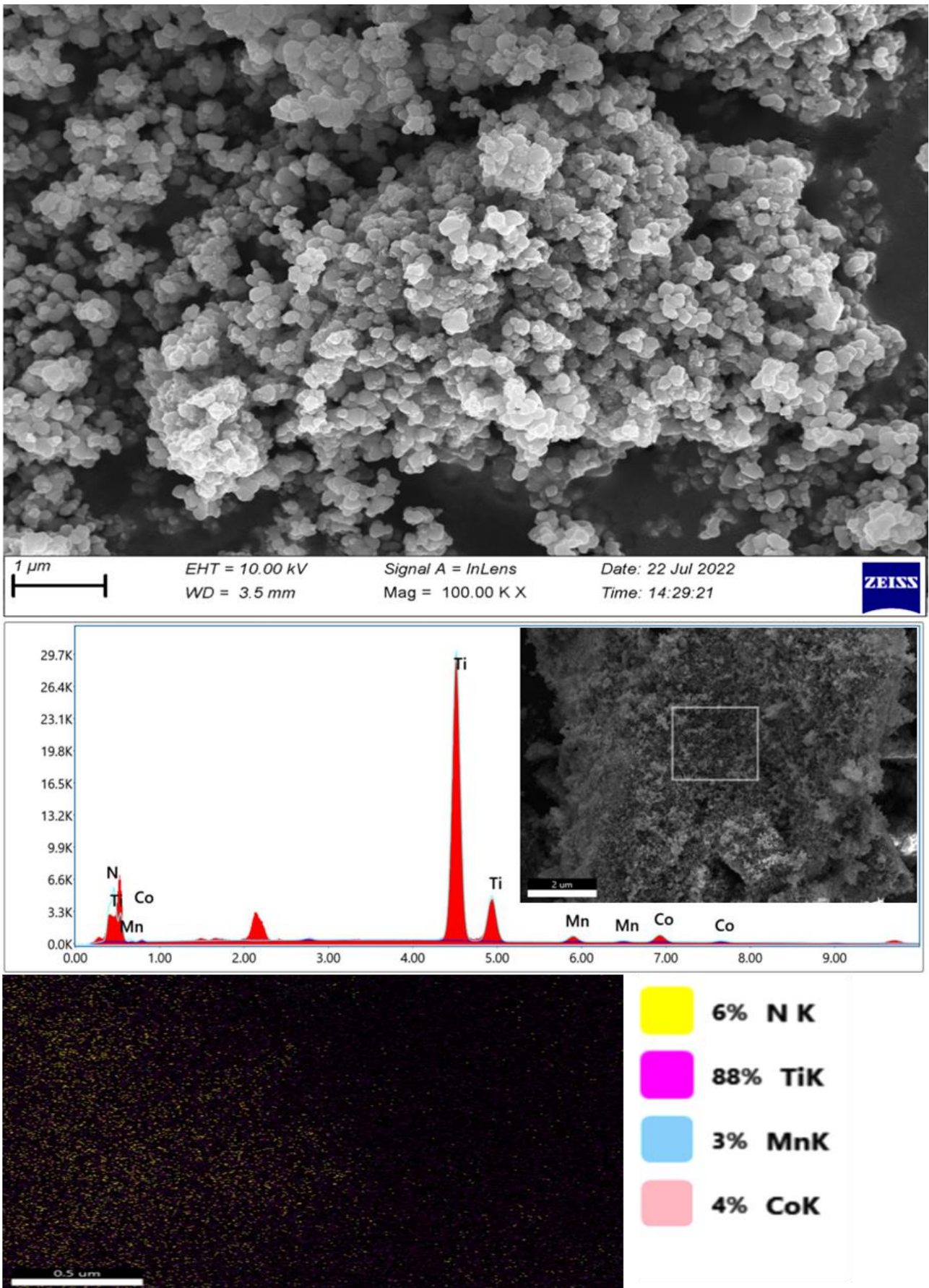
Yapılan çalışmalar sonunda, Co/TiO₂, Mn/TiO₂ ve Co+Mn/TiO₂ katalizörleri sentezlenmiştir. Yapılan sentez işlemlerinin başarılı olduğu karakterizasyon analizleri sonucunda tespit edilmeye çalışılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu için SEM, SEM-EDX, XPS ve ICP-OES analizlerinden faydalanılmıştır. Şekil.2-4' de Co/TiO₂, Mn/TiO₂ ve Co+Mn/TiO₂ katalizörlerine ait her bir şeklin en üste SEM ve en altta SEM-EDX analizleri görülmektedir. Katalizörün karakterize edilmesi için yapılan SEM ve SEM-EDX analizleri incelendiğinde katalizörün yüzey yapısı ve yüzeyde yer alan bileşenlerin dağılımları görülmektedir. Analiz sonuçlarına göre Ti yüzeyde beklenildiği üzere büyük bir alan kaplamaktadır. Yeni eklenen Co, Mn ve Co+Mn bu alanlar içerisinde dağılım göstermiştir. Bu analiz sonuçlarına göre TiO₂ yüzeyine hedeflenen metallerin yerleştiği söylenebilir. Metallerin destek malzemesi üzerinde tutunması düşük elektrostatik tutunma ile adsorpsiyon şeklindedir.



Şekil 2. Co/TiO₂ katalizörünün SEM ve SEM-EDX analizi.
Figure 2. SEM and SEM-EDX analysis of Co/TiO₂ catalyst.

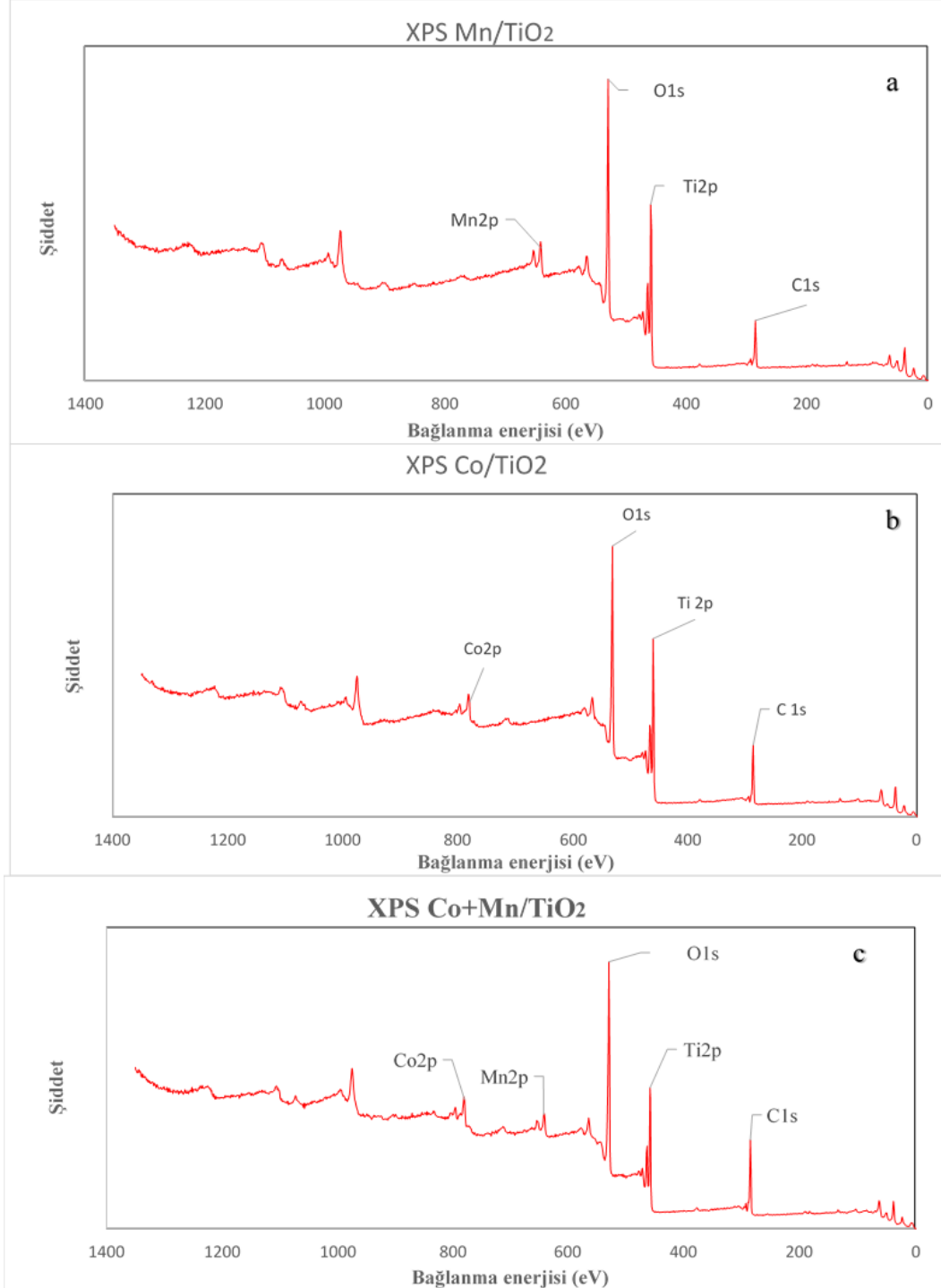


Şekil 3. Mn/TiO₂ katalizörünün SEM ve SEM-EDX analizi.
Figure 3. SEM and SEM-EDX analysis of Mn/TiO₂ catalyst.



Şekil 4. Mn+Co/TiO₂ katalizörünün SEM ve SEM-EDX analizi.
Figure 4. SEM and SEM-EDX analysis of Mn+Co/TiO₂ catalyst

Yöntem bölümünde de bahsedildiği gibi karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra bekletilerek sıvı ve katı olamak üzere iki faz elde edilmiştir. Burda elde edilen sıvı kısım dekantasyon yöntemi ile ayrılmıştır. Yapılan sentez işlemleri sırasında dekantasyon sonunda elde edilen sıvılar ICP-OES analizi ile incelenmiştir. Yapılan ICP-OES analizi sonucunda sıvı çözeltilerde ilk hazırlanan konsantrasyonlara kıyasla %95 üstünde bir oranda metal kaybı tespit edilmiştir. Bu analiz sonucunda metallerin çok büyük bir oranının destek materyaline tutunduğunu söylemek mümkündür.



Şekil 5. Sentezlenen katalizörlerinin XPS analizi a) Mn/TiO₂, b) Co/TiO₂, c) Co+Mn/TiO₂.

Figure 5. XPS analysis of synthesized catalysts a) Mn/TiO₂, b) Co/TiO₂, c) Co+Mn/TiO₂.

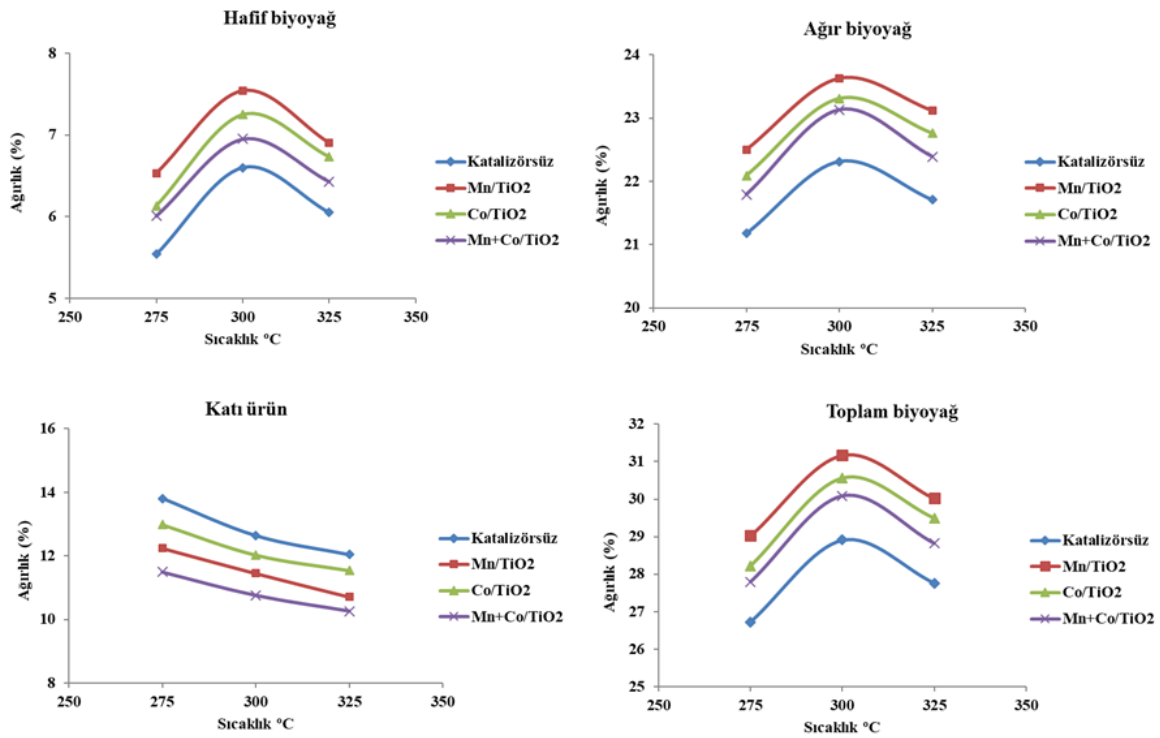
XPS analizi, Mn,Co/TiO₂ malzemenin kimyasal bileşimini ve değerlik durumunu karakterize etmek için gerçekleştirilir. Mn/TiO₂ malzemenin genel spektrumu Şekil 5'de gösterilmiştir. Mn2p, Co2p, Ti2p ve O1s karşılık gelen ana pikler gözlemlenebildi (Gou vd., 2018). Şekil 5' de Co/TiO₂, Mn/TiO₂ ve Co+Mn/TiO₂

katalizörlerine ait XPS analizlerinden elde edilen grafikler görülmektedir (L. Wang vd., 2018b). Şekil 5a'de, Mn2p'nin XPS spektrumunu göstermektedir. 653,4 eV'de bulunan pik Mn2p'ye atanabilir. Malzemede manganezin esas olarak Mn³⁺ durumunda bulunduğunu göstererek Mn₂O₃ oluşumunu doğrulamaktadır (Chen vd., 2015b). Ti2p'nin XPS spektrumu Şekil 5a-b-c'de gösterilmiştir. 464,2 eV'deki tepe Ti2p'nin Ti⁴⁺ oksidasyon durumuna atfedilebilir. Ayrıca, Şekil 5a-b-c'de, O1'lerin XPS spektrumunu gösterir. 530,0 eV'de bulunan pik oksijene atanabilir. Buda Mn/TiO₂ oluşumunu doğrular (Lei vd., 2017). Şekil 5b'de, Co2p'nin XPS spektrumunu göstermektedir. 780,7 eV'de bulunan pike Co2p atanabilir burada ki kobalt esas olarak Co⁺³ durumunda bulunduğunu göstermektedir (Dragan vd., 2014). Bu analiz sonuçlarına göre pik değerleri doğru olarak bulunmuş ve XPS analiz sonucunda TiO₂ yüzeyine hedeflenen metallerin yerleştiği söylenebilir.

3.2. Sıcaklık ve katalizörün ürün verimine etkisi

3.2. Effect of temperature and catalyst on product yield

Deneyle sonunda elde edilen ürünlerin % ağırlık oranları hesaplanmıştır. Şekil 3'e bakıldığında hem katalizörün hem de sıcaklığın ürünler üzerinde etkili olduğu görülmüştür.



Şekil 6. Biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırması ürün verimine sıcaklık ve katalizörlerin etkisi

Figure 6. The effect of temperature and catalysts on the yield of hydrothermal liquefaction of biomass

Grafikler incelendiğinde, hidrotermal sıvılaştırma işlemi için sıcaklığın hem katalizörlü hem de katalizörsüz deneylerde etkili olduğu görülmüştür. En yüksek hafif ve ağır biyo-yağ verimi 300 °C'de elde edilirken, artan sıcaklık değeri ile depolimerizasyonun devam etmesi ve gaz ürün dönüşümünün artması, 325°C'den sonra sıvı ürünlerdeki azalmanın nedeni olarak gösterilebilir. Şekil 6 incelendiğinde katalizörlerin ürün miktarları üzerinde etkili olduğu görülmüştür. En yüksek hafif biyo-yağ verimi 300 °C'de sırasıyla Mn/TiO₂, Co/TiO₂, Co+Mn/TiO₂ ve katalizörsüz için %7.54, %7.25, %6.95 ve %6.60 olarak bulunmuştur. En yüksek ağır biyo-yağ verimi 300 °C'de sırasıyla Mn/TiO₂, Co/TiO₂, Co+Mn/TiO₂ ve katalizörsüz için %23.63, %23.31, %23.13 ve %22.31 olarak bulunmuştur.

Şekil 6'da katı ürün oluşumunun sıcaklıktan nasıl etkilendiği görülmektedir. Katı ürün oluşumunun sıcaklık ile azalması beklenen bir durumdur. Sıcaklık ile hammaddenin daha yüksek derecede parçalandığı bilinmektedir. Tüm sıcaklıklar için en az katı oluşumu sırasıyla Co+Mn/TiO₂, Mn/TiO₂, Co/TiO₂, ve katalizörsüz denemeler için 325 °C'de sırasıyla %10.26, %10.71, %11.54 ve %12.04 olarak elde edilmiştir.

3.3. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu

3.3. Characterization of the obtained products

3.2.1. Elementel analiz

3.2.1. Elemental analysis

Tablo 2' de verilen hafif ve ağır biyoyağlara yapılan elementel analiz sonucunda elde edilen veriler verilmiştir. Bu verilerden anlaşıldığı üzere hem hafif hem de ağır biyoyağlarda katalizörlü deneylerde elde edilen üst ısıl değerinin katalizörsüz denemelerdeki üst ısıl değerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek üst ısıl değeri hafif ve ağır biyoyağlarda sırasıyla 22.97 ve 27.79 MJ kg⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen ürünlerde ağır biyo-yağın C içeriğinin hafif biyo-yağa göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ağır biyo-yağ C oranı %64.71 ile %66.15 arasında, ısıl değerleri ise 26.52 ile 27.79 MJ kg⁻¹ arasında değişmiştir. Hafif biyo-yağ C oranı %57.59 ile %60.05 arasında ve ısıl değeri 21.72 ile 22.97 MJ kg⁻¹ arasında değişmiştir. (Genel vd., 2016) tarafından hammaddenin C içeriği %43.68 ve ısıl değeri 14.49 MJ kg⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sıvı ürünlerin hem C oranı hem de ısıl değerleri ham maddeden elde edilenlere göre daha yüksek çıkmıştır. Bu da deneylerin amacına ulaştığını göstermiştir.

Katalizörlü ve katalizörsüz bütün deneyler sonucunda elde edilen üst ısıl değerine bakıldığında ham biyokütleninkinden daha yüksek olduğu görülmektedir.

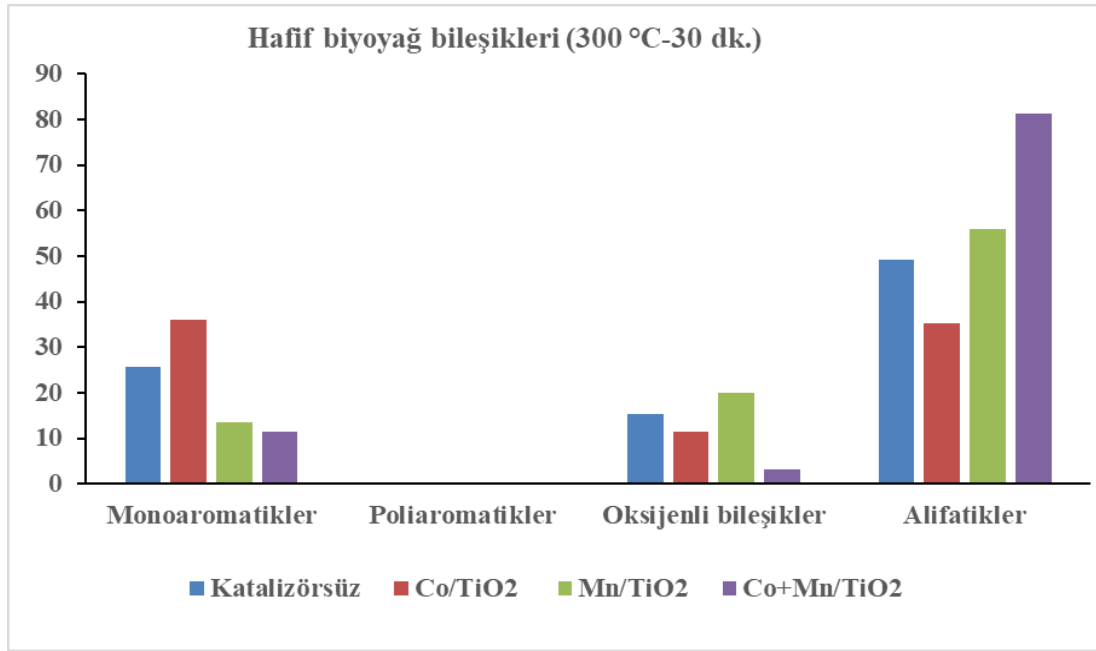
Tablo 2. 300 °C-30 dk. katalizörsüz ve katalizörlü deneylerde sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları
Table 2. 300 °C-30 min. elemental analysis results of liquid products in trials without and with catalyst

Hafif biyoyağ	Katalizörsüz	Co/TiO ₂	Mn/TiO ₂	Co+Mn/TiO ₂
C		58.07	60.05	58.89
H	57.59	6.07	6.03	6.13
N	6.05	0.44	0.39	0.36
O	0.42	35.42	33.53	34.62
H/C mol oranı	35.95	1.25	1.20	1.24
O/C mol oranı	1.25	0.46	0.42	0.44
Üst ısıl değeri MJ kg ⁻¹	21.72	22.02	22.97	22.53
Ağır biyoyağ	Katalizörsüz	Co/TiO ₂	Mn/TiO ₂	Co+Mn/TiO ₂
C		65.69	66.15	64.71
H	65.63	6.97	7.01	6.71
N	6.43	0.51	0.73	0.70
O	0.40	26.83	26.11	27.88
H/C mol oranı	27.54	1.26	1.26	1.24
O/C mol oranı	1.17	0.31	0.30	0.32
Üst ısıl değeri MJ kg ⁻¹	26.52	27.45	27.79	26.55

3.1.2. GC-MS Analiz

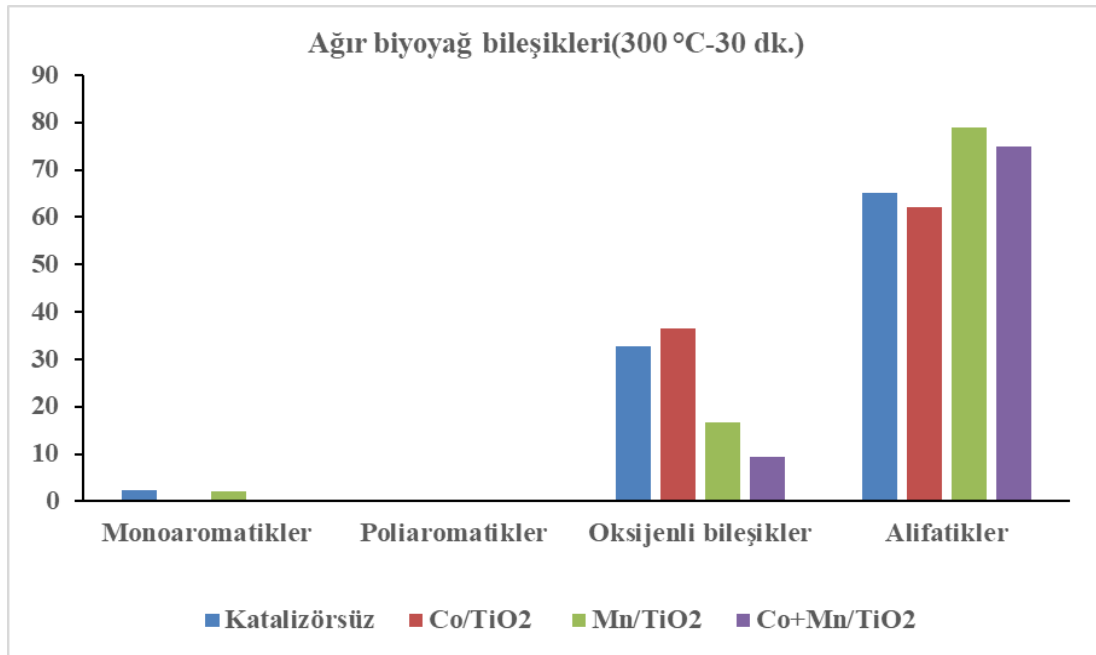
3.1.2. GC-MS Analysis

300 °C'de sıcaklıklarda katalizör ve katalizörsüz deneylerde elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizi yapılmıştır. Genel olarak sıvı ürünler monoaromatik, alifatik, poliaromatik ve oksijen bileşikler olarak sınıflandırılmıştır (Durak, 2016). Elde edilen GC-MS sonuçları, bileşik türleri üzerindeki katalizör ve sıcaklık etkisini incelemek için Şekil 7-8'de çizilmiştir.



Şekil 7. 300 °C'de hafif biyo-yağlardaki bileşiklerin karakterizasyonu.

Figure 7. Characterization of compounds in light bio-oils at 300°C



Şekil 8. 300 °C'de ağır biyo-yağlardaki bileşiklerin karakterizasyonu.

Figure 8. Characterization of compounds in heavy bio-oils at 300°C

300 °C-30 dakika deneylerinde elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarına göre sıvı ürünlerde toplamda 77 farklı kimyasal bileşik tespit edilmiştir. Bu bileşikler farklı özellik ve yapıdadır. Elde edilen bileşiklerin yapıları hakkında daha iyi bir değerlendirme için bu bileşikler Şekil 7'de monoaromatik, poliaromatik, oksijenli, alifatik ve diğerleri olarak sınıflandırılmıştır. Şekil 7'de görüldüğü üzere 300 °C-30 dk denemesinde elde edilen hafif biyo-yağda katalizörler farklı grup bileşiklerin oluşumunu desteklemiştir. Grafik incelendiğinde en yüksek oranda monoaromatik bileşik Co/TiO₂ katalizörlü varlığındaki deneylerde ve katalizörsüz deneylerde elde edilmiştir. Poliaromatik bileşiklerin yok denecek kadar az olduğu gözlemlenmiştir. Oksijenli bileşik grubuna bakıldığında ise Mn/TiO₂ katalizörlü varlığında oksijenli bileşik oluşumu gözlemlenmiştir. Yine alifatik bileşik grupları incelendiğinde en etkili katalizörün Co+Mn/TiO₂ olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 8'de 300 °C sıcaklık ve 30 dakika reaksiyon süreli deneme sonunda elde edilen ağır biyo-yağ içerisindeki bileşikler gruplandırılmıştır. Hafif biyo-yağ ve ağır biyo-yağ içerisinde

farklı oranda farklı grup bileşiklerin olması beklenen bir durumdur. Şekil 7-8 incelendiğinde bu durum daha açık bir şekilde görülmektedir. Ağır biyoyağ içerisinde monoaromatik bileşik oluşumu sıcaklığın etkisi ile baskılandığı gözlemlenmektedir. Ağır yağdada hafif yağa benzer şekilde poliaromatik bileşik oluşumu yok denecek kadar az olduğu gözlemlenmiştir. Oksijenli bileşik grubuna bakıldığında ise en etkili katalizörün Co/TiO₂ gözlemlenmiştir. Alifatik bileşikler incelendiğinde en etkili katalizörün Mn/TiO₂ gözlemlenmektedir. Biyokütlenin sıvılaştırılması sonucunda elde edilen ham biyo-yığın yakıt özelliği yoktur bu nedenle katalitik hidrojenasyon gibi yöntemlerle geliştirilerek yakıt özelliği kazandırılabilirler. Biyokütleden elde edilen ham biyoyağın bileşik içeriği çok önemlidir. Elde edilen ham biyoyağın bileşik içeriğine göre uygun geliştirme yöntemleri kullanılarak bu malzemenin hidrojen oranı artırılır yakıt ya da farklı girdi maddeleri olarak kullanılabilir. Yapılan GC-MS sonuçlarına göre Co/TiO₂, Mn/TiO₂, Co+Mn/TiO₂ katalizörlü denemelerde, katalizörsüz denemelere oranla alifatik bileşik grubunda artış görülmektedir. Bu durum elde edilen ham biyoyağın farklı proseslerle iyileştirilmesi açısından avantaj sağlayabilir.

4. Tartışma ve sonuçlar

4. Discussion and conclusions

Yapılan deneyler sonunda elde edilen sıvı ürünler GC-MS ve elementel analiz yöntemleri ile incelenmiştir. Analiz sonuçlarına göre katalizörlü deneyler ile elde edilen ürünlerin enerji değerinin ham biyokütlenin enerji değerinden yüksek olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek üst ısıl değeri hafif biyoyağ için sırasıyla Mn/TiO₂, Co+Mn/TiO₂, Co/TiO₂ ve katalizörsüz için 22.97, 22.53, 22.02 ve 21.72 MJ kg⁻¹ olarak bulunmuştur. En yüksek üst ısıl değeri Ağır biyoyağ için sırasıyla Mn/TiO₂, Co/TiO₂, Co+Mn/TiO₂ ve katalizörsüz için 27.79, 27.45, 26.55 ve 26.52 MJ kg⁻¹ olarak bulunmuştur. Ayrıca katalizörlü deneylerden elde edilen sıvı ürün (hafif biyoyağ ve ağır biyoyağ) miktarının da arttığı gözlemlenmiştir. En yüksek hafif biyo-yag verimi 300 °C'de sırasıyla Mn/TiO₂, Co/TiO₂, Co+Mn/TiO₂ ve katalizörsüz için %7.54, %7.25, %6.95 ve %6.60 olarak bulunmuştur. En yüksek ağır biyo-yag verimi 300 °C'de sırasıyla Mn/TiO₂, Co/TiO₂, Co+Mn/TiO₂ ve katalizörsüz için %23.63, %23.31, %23.13 ve %22.31 olarak bulunmuştur. En yüksek toplam biyoyağ verimi 300 °C sıcaklıkta sırasıyla Mn/TiO₂, Co/TiO₂, Co+Mn/TiO₂ ve katalizörsüz için %31.17, %30.56, %30.08 ve %28.91 olarak bulunmuştur. Ayrıca deneylerde kullanılan katalizörlerin alifatik bileşik grubunda artış meydana getirdiği bunda daha sonraki iyileştirme ve geliştirme prosesleri için avantaj sağlayacağını söylenebilir. Sentezlenmiş olan Mn/TiO₂, Co/TiO₂, Co+Mn/TiO₂ heterojen katalizörünün X. Strumarium bitkisinin hidrotermal sıvılaştırmasında etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Yazar katkısı

Author contribution

Salih GENEL: literatür taraması, metodoloji, deneysel çalışmalar, ilgili tabloların/şekillerin hazırlanması ve yorumlanması, bulgular ve sonuç kısmının şekillendirilmesi, makalenin düzenlenmesi ve revizyon süreçlerinin yürütülmesi.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Bu makalenin yazarı, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması beyanı

Conflicts of interest

Yazar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar

References

Aranda-Pérez, N., Ruiz, M. P., Echave, J., & Faria, J. (2017). Enhanced activity and stability of Ru-TiO₂ rutile for liquid phase ketonization. *Applied Catalysis A: General*, 531, 106–118. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.10.025>

- Batan, L. Y., Graff, G. D., & Bradley, T. H. (2016). Techno-economic and Monte Carlo probabilistic analysis of microalgae biofuel production system. *Bioresource Technology*, 219, 45–52. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.085>
- Brunner, G. (2014). *Hydrothermal and supercritical water processes*. Elsevier.
- Briens, C., Piskorz, J., & Berruti, F. (2008). Biomass valorization for fuel and chemicals production--A review. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 6(1).
- Cao, L., Zhang, C., Chen, H., Tsang, D. C., Luo, G., Zhang, S., & Chen, J. (2017). Hydrothermal liquefaction of agricultural and forestry wastes: state-of-the-art review and future prospects. *Bioresource technology*, 245, 1184–1193.
- Chen, H.-Y. T., Tosoni, S., & Pacchioni, G. (2015a). Hydrogen Adsorption, Dissociation, and Spillover on Ru10 Clusters Supported on Anatase TiO₂ and Tetragonal ZrO₂ (101) Surfaces. *ACS Catalysis*, 5(9), 5486–5495. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01093>
- Chen, X. Q., Lin, H. B., Zheng, X. W., Cai, X., Xia, P., Zhu, Y. M., ... & Li, W. S. (2015b). Fabrication of core-shell porous nanocubic Mn₂O₃@TiO₂ as a high-performance anode for lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(35), 18198–18206.
- Dong, Z., Yang, H., Chen, P., Liu, Z., Chen, Y., Wang, L., Wang, X., & Chen, H. (2019). Lignin Characterization and Catalytic Pyrolysis for Phenol-Rich Oil with TiO₂-Based Catalysts. *Energy & Fuels*, 33(10), 9934–9941. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02341>
- Durak, H., & Genel, S. (2020). Catalytic hydrothermal liquefaction of lactuca scariola with a heterogeneous catalyst: The investigation of temperature, reaction time and synergistic effect of catalysts. *Bioresource Technology*, 309, 123375. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123375>
- Durak, H. (2016). Pyrolysis of Xanthium strumarium in a fixed bed reactor: Effects of boron catalysts and pyrolysis parameters on product yields and character. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38(10), 1400–1409.
- Drăgan, N., Crișan, M., Răileanu, M., Crișan, D., Ianculescu, A., Oancea, P., ... & Vasile, B. (2014). The effect of Co dopant on TiO₂ structure of sol-gel nanopowders used as photocatalysts. *Ceramics International*, 40(8), 12273–12284.
- Elliott, D. C., Beckman, D., Bridgwater, A. V., Diebold, J. P., Gevert, S. B., & Solantausta, Y. (1991). Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983-1990. *Energy & Fuels*, 5(3), 399–410.
- Feng, L., Li, X., Wang, Z., & Liu, B. (2021). Catalytic hydrothermal liquefaction of lignin for production of aromatic hydrocarbon over metal supported mesoporous catalyst. *Bioresource Technology*, 323, 124569. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124569>
- Galamba, N., Paiva, A., Barreiros, S., & Simões, P. (2019). Solubility of polar and nonpolar aromatic molecules in subcritical water: the role of the dielectric constant. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 15(11), 6277–6293.
- Genel, S. (2023). Biyokütlenin heterojen katalizör varlığında katalitik hidrotermal sıvılaştırma yöntemi ile sıvılaştırılması ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 13(3), 675–687. <https://doi.org/10.17714/gumusfenbil.1279608>
- Genel, Y., Durak, H., Aysu, T., & Genel, İ. (2016). Effect of process parameters on supercritical liquefaction of Xanthium strumarium for bio-oil production. *The Journal of Supercritical Fluids*, 115, 42–53. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.04.009>
- Gou, Q.-Z., Li, C., Zhang, X.-Q., Zhang, B., Zou, S.-R., Hu, N., Sun, D.-W., & Lei, C.-X. (2018). Facile synthesis of porous Mn₂O₃/TiO₂ microspheres as anode materials for lithium-ion batteries with enhanced electrochemical performance. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(18), 16064–16073. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9695-7>
- Hagen, J. (2015). Catalyst shapes and production of heterogeneous catalysts. *Ind. Catal*, 211–238.

- Lei, C. X., Huang, X., Liu, X., Wang, L. S., Zhang, G. S., & Peng, D. L. (2017). Photoelectrochemical performances of the SnO₂-TiO₂ bilayer composite films prepared by a facile liquid phase deposition method. *Journal of Alloys and Compounds*, 692, 227-235.
- Mısıroğlu, P. (2013). *Biyokütleden Sıvı Ürün Üretiminde Kullanılacak Heterojen Katalizörün Sentezlenmesi*, Yüksek Lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Turkey.
- Jena, U., Das, K. C., & Kastner, J. R. (2012). Comparison of the effects of Na₂CO₃, Ca₃(PO₄)₂, and NiO catalysts on the thermochemical liquefaction of microalga *Spirulina platensis*. *Applied Energy*, 98, 368–375. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.03.056>
- Savage, P. E., Levine, R. B., & Huelsman, C. M. (2010). Hydrothermal Processing of Biomass. In M. Crocker (Ed.), *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals* (p. 0). The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781849732260-00192>
- Scarsella, M., de Caprariis, B., Damizia, M., & De Filippis, P. (2020). Heterogeneous catalysts for hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass: A review. *Biomass and Bioenergy*, 140, 105662. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105662>
- Shakya, R., Whelen, J., Adhikari, S., Mahadevan, R., & Neupane, S. (2015). Effect of temperature and Na₂CO₃ catalyst on hydrothermal liquefaction of algae. *Algal Research*, 12, 80–90. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.algal.2015.08.006>
- Tekin, K., Karagöz, S., & Bektaş, S. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 673-687.
- Tian, W., Liu, R., Wang, W., Yin, Z., & Yi, X. (2018). Effect of operating conditions on hydrothermal liquefaction of *Spirulina* over Ni/TiO₂ catalyst. *Bioresource Technology*, 263, 569–575. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.014>
- Van Doren, L. G., Posmanik, R., Bicalho, F. A., Tester, J. W., & Sills, D. L. (2017). Prospects for energy recovery during hydrothermal and biological processing of waste biomass. *Bioresource technology*, 225, 67-74.
- Wang, L., Qi, T., Wang, J., Zhang, S., Xiao, H., & Ma, Y. (2018b). Uniform dispersion of cobalt nanoparticles over nonporous TiO₂ with low activation energy for magnesium sulfate recovery in a novel magnesia-based desulfurization process. *Journal of Hazardous Materials*, 342, 579–588. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.080>
- Wang, Q., Wu, S., Cui, D., Zhou, H., Wu, D., Pan, S., Xu, F., & Wang, Z. (2022). Co-hydrothermal carbonization of organic solid wastes to hydrochar as potential fuel: A review. *Science of The Total Environment*, 850, 158034. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158034>
- Wang, W., Xu, Y., Wang, X., Zhang, B., Tian, W., & Zhang, J. (2018a). Hydrothermal liquefaction of microalgae over transition metal supported TiO₂ catalyst. *Bioresource Technology*, 250, 474–480. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.051>
- Yang, J., Hong, C., Xing, Y., Zheng, Z., Li, Z., Zhao, X., & Qi, C. (2021). Research progress and hot spots of hydrothermal liquefaction for bio-oil production based on bibliometric analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(7), 7621–7635. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11942-2>