

Sıfır Değerlikli Nikel Nanoparçacıkların Sentezi, Karakterizasyonu ve Hayvansal İçyağlardan Biyodizel Üretiminde Katalizör Olarak Kullanılması

Meral TURABİK^{*1,3}, Cihan GEÇGEL² ve Gülsüm AKINBİNGÖL¹

¹Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Anabilimdalı /Fen Bilimleri Enstitüsü/ Mersin Üniversitesi, Türkiye

²İleri Teknoloji, Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi / Mersin Üniversitesi, Türkiye

³Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü /Teknik Bilimler MYO, Mersin Üniversitesi, Türkiye

*(mturabik@mersin.edu.tr)

Özet – Biyodizel, bitkisel veya hayvansal yağların metanol/etanol gibi bir alkol ile genellikle homojen bir katalizör kullanılarak transesterleşmesi ile üretilebilmektedir. Ancak, biyodizelin homojen katalizör ile üretiminin, reaksiyon sırasında istenmeyen sabun oluşumu, biyodizelin saflaştırılması ve katalizörün çıkarılması veya geri kazanımı olmak üzere birçok dezavantajı bulunmaktadır. Biyodizel üretiminde heterojen katalizörler olarak sıfır değerlikli metal nanoparçacıkların (Ni^0 , Cu^0 , Fe^0 gibi) kullanılması reaksiyonu basitleştirmekte ve yukarıda bahsedilen dezavantajları ortadan kaldırmaktadır. Bu çalışmada, sıfır değerlikli Ni^0 nanoparçacıkların (Ni^0NP 'ların) kimyasal indirgenme yolu ile sentezlenmesi ve katalizör olarak hayvansal içyağdan biyodizel üretimi için kullanılması amaçlanmıştır. Sentezlenen Ni^0NP 'lar SEM, XRD, FTIR ve azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçları, sentezlenen Ni^0NP 'ın küresel zincir görünümüne ve ortalama 40-60 nm parçacık boyutunda kristal bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Sentezlenen Ni^0NP 'ların BET modeline göre yüzey alanı $39.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Ni^0NP 'ların hayvansal içyağın metanol ile transesterleşme reaksiyonları üzerindeki katalitik etkisi farklı sıcaklık ve sürelerde araştırılmıştır. Hayvansal içyağın biyodizele (metil esterlerine) dönüşüm oranları H-NMR analizi ile belirlenmiştir. 100 mg katalizör miktarı ve 30/1 alkol/yağ mol oranı kullanılarak en yüksek biyodizel dönüşüm oranı $135 \text{ }^\circ\text{C}$ reaktör sıcaklığı ve 10 saatlik reaksiyon süresi ile yapılan çalışmada %84 olarak hesaplanmıştır. Yapılan bu çalışma, Ni^0NP 'ların hayvansal içyağlardan biyodizel üretimi için kullanılabilir umut verici bir katalizör olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler – Nikel Nanoparçacık, Katalizör, Esterleşme, Biyodizel, Hayvansal İçyağ.

I. GİRİŞ

Biyoyakıtlar, fosil yakıtlara kıyasla çevreyi kirlilemeyen özellikleri ve maliyet açısından rekabetçi olmaları nedeniyle alternatif yenilenebilir enerji kaynağı olarak son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Bununla birlikte, gelişimlerini hızlandırmak için, verimlerini en üst düzeye çıkaracak teknolojilerin gelişimine ihtiyaç duyulmaktadır [1]. Metal nanoparçacıklar çoğu durumda benzersiz optik, elektronik, manyetik ve katalitik özelliklerinden dolayı son yıllarda araştırma ve teknolojik alanlarda özel ilgi görmüştür [2–4]. Bu anlamda biyoproseslerin performanslarını

iyileştirilmesi için sıfır değerlikli metal nanoparçacıklar biyoyakıt üretiminde de araştırılmaktadır [3,5]. Bunlardan sıfır değerlikli nikel nanoparçacıkları (Ni^0NP 'ları), kimyasal hücreler, yakıt hücreleri ve kataliz dahil olmak üzere çeşitli alanlarda potansiyel uygulanabilirlik sergilemiştir [4,6,7]. Bildiğimiz kadarıyla sıfır değerlikli nikel nanoparçacıklarla hayvansal içyağdan biyodizel üretimine yönelik çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bu çalışmada kimyasal indirgenme yolu ile azot ortamında sentezlenmiş Ni^0NP 'ların karakterizasyonu sağlanmış ve hayvansal içyağdan metanol ile

transesterleşme reaksiyonu ile biyodizel üretimi için kullanımı araştırılmıştır.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

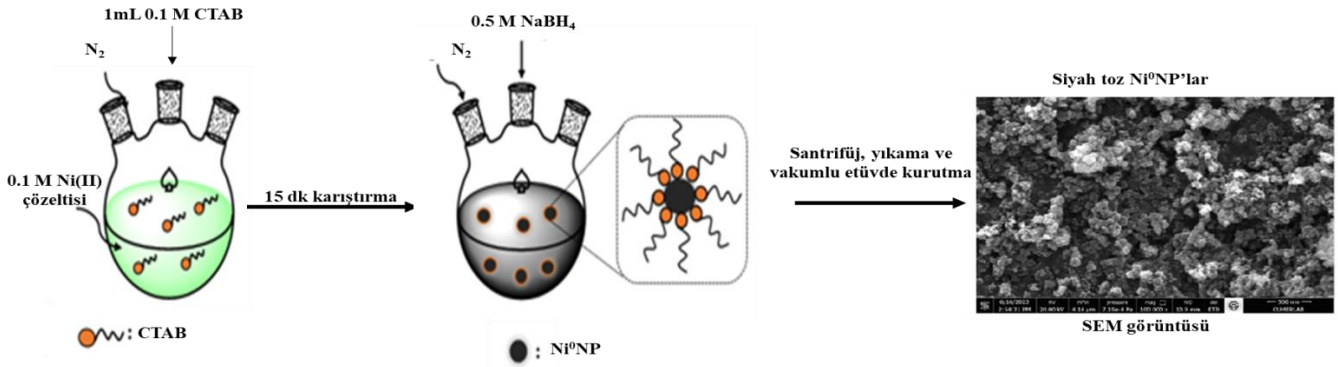
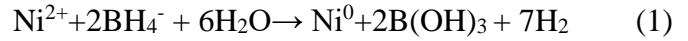
A. Kullanılan kimyasallar

Ni⁰ nanoparçacık sentezinde metal kaynağı olarak nikel klorür tuzu (NiCl₂.6H₂O, Across Organics), indirgeyici olarak sodyum bor hidrür (NaBH₄ %98 Merck) ve topaklanmayı engellemek amacıyla yüzey aktif madde olarak setil-trimetil-amonyum bromit (CTAB, %99,5 Sigma-Aldrich), çözeltilerin hazırlanmasında ve yıkama işlemlerinde ise ultra saf su (öz direnç ≥18 MΩ.cm) ve etanol (C₂H₅OH, Merck) kullanılmıştır. Biyodizel üretiminde kullanılan hayvansal içyağ yerel bir kasaptan temin edilmiştir. Transesterleştirme reaksiyonları için metanol (CH₃OH, Merck), heptan (CH₃(CH₂)₅CH₃, Merck) ve potasyum hidroksit (KOH, ≥ 85 % Sigma-Aldrich) kullanılmıştır.

B. Ni⁰NP Sentezi

Çalışmada, Ni⁰NP'lar indirgeyici madde olarak NaBH₄ kullanılarak kimyasal indirgeme yöntemiyle sentezlenmiştir. NP'ların sentezindeki en önemli

sorunlardan biri, Van der Waals çekim kuvvetleri nedeniyle topaklanma eğilimleridir [8,9]. Nikel parçacıkların topaklanmasını önlemek amacıyla dengeleyici olarak CTAB kullanılmıştır. Ni⁰NP'ların sentezi için 0,645 g NiCl₂.6H₂O, 50 mL etanol içinde üç boyunlu balonda çözülmüş ve 1 mL 0,01 M CTAB, Ni(II) çözeltisi içerisine damlatılmıştır. Elde edilen karışım 15 dk boyunca azot ortamında hava ile temas etmeyecek şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra bu çözelti içerisine yine azot ortamında ve 400 rpm karıştırma hızında 0,5 M NaBH₄ çözeltisi peristaltik pompa yardımıyla yavaş yavaş damlatılmıştır. Sonrasında taneleri iyice dağıtmak için 30 dakika ultrasonik banyoda tutulmuştur. Elde edilen toz Ni⁰NP'larda siyah renk gözlenmiştir. NP'lar daha sonra üç kez mutlak etanol ile yıkandıktan sonra vakumlu bir etüvde 24 saat 70 °C'de kurutulmuştur. Ni⁰NP'lar sentez şeması Şekil 1'de verilmiştir. Nikelin sıfır değerlikli NP formuna indirgenme reaksiyonu eşitlik 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Ni⁰NP'ların sentezinin şematik gösterimi ve SEM görüntüsü

C. Ni⁰NP Karakterizasyonu ve Biyodizel Üretimi

Sentezlenen Ni⁰NP'lar taramalı elektron mikroskobu enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (Quanta Fec 650 SEM-EDX), X-ışını difraksiyonu (Rigaku Smartlab, XRD), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (Shimadzu IR Affinity-1S accessory, FTIR) ve azot adsorpsiyon-desorpsiyon (Micromeritics Tristar Orion II 3020) analizleri ile karakterize edilmiştir. Ni⁰NP ile hayvansal içyağlardan biyodizel üretimi solvotermal yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Biyodizel

üretiminden önce hayvansal içyağın yağ asidi bileşimi gaz kromatografi analizi (GC-FID) ile belirlenmiştir. Yağ asidi bileşimi analizi için 15 ml'lik santrifüj tüpüne yaklaşık 0,15 g yağ numunesi tartılmış ve üzerine 10 mL heptan ilave edilmiştir. Karışım kuvvetlice çalkalandıktan sonra üzerine 0,5 mL 2M metanollü potasyum hidroksit çözeltisi eklenmiştir. Daha sonra karışım 10 dakika boyunca santrifüjlenmiş ve sonra üst kısım GC-FID ile analiz edilmiştir. Hayvansal içyağda bulunan yağ asitleri, mol yüzdeleri ve mol kütleleri Tablo 1'de verilmiştir. Yağ asidi bileşimi kullanılarak içyağın

ortalama mol kütlesi (OMK) eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 1. Hayvansal içyağın yağ asidi bileşimi ve ortalama mol kütlesi

Yağ asitleri	Mol yüzdesi (%)	Mol Kütlesi (g/mol)
Miristik asit (C ₁₄ H ₂₈ O ₂)	6,59	228,37
Miristoleik asit (C ₁₄ H ₂₆ O ₂)	2,58	226,35
Pentadekanoik asit (C ₁₅ H ₃₀ O ₂)	2,54	242,40
Palmitik asit (C ₁₆ H ₃₂ O ₂)	30,55	256,42
Palmitoleik asit (C ₁₆ H ₃₀ O ₂)	2,05	254,41
Margarik asit (C ₁₇ H ₃₄ O ₂)	2,21	270,50
Stearik asit (C ₁₈ H ₃₆ O ₂)	22,73	284,50
Oleik asit (C ₁₈ H ₃₄ O ₂)	21,74	282,50
Trans-9-octadekanoik asit (C ₁₈ H ₃₄ O ₂)	4,18	282,50
Linoleik asit (C ₁₈ H ₃₂ O ₂)	2,21	280,40
YAOMK		260,69

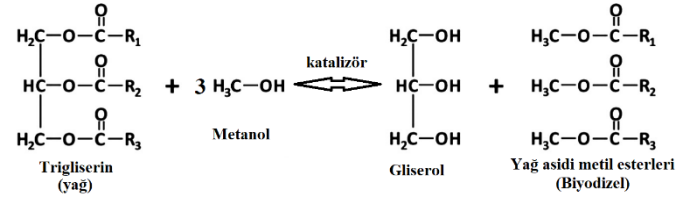
$$OMK = 3xYAOMK + GMK \quad (2)$$

Hayvansal İç yağın Ortalama Mol Kütlesi: OMK, Yağ Asitlerinin Ortalama Mol Kütlesi =YAOMK, Gliserol Mol Kütlesi (C₃H₈O₃): GMK.

$$OMK = 3x260,69 + 92,09 = 874,16 \text{ g/mol}$$

Biyodizel üretimi için Ni⁰NP katalizör miktarı 100 mg ve Yağ/Alkol mol oranı 30/1 sabit tutularak farklı süre (2-10 saat) ve sıcaklıklarda (105-135°C) gerçekleştirilmiştir. Belirlenen parametrelerde reaksiyon, kapalı çelik reaktörde etüv içerisinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda malzeme falkon tüpüne alınarak 6000 rpm'de santrüflenerek 3 ayrı faza ayrılması sağlanmıştır (alt fazda katalizör, orta fazda gliserin, üst fazda ise biyodizel). Biyodizel ve artık metanol içeren üst faz, beherde 105°C etüvde 30 dakika süre ile metanol uzaklaştırılmıştır. Yağın bir katalizör kullanılarak metanol ile transesterleşme reaksiyonunu gösteren şema Şekil 2'de verilmiştir. Hayvansal içyağın metanol kullanılarak biyodizel (metil esterlerine %) dönüşümü ¹H-NMR (400 Mhz

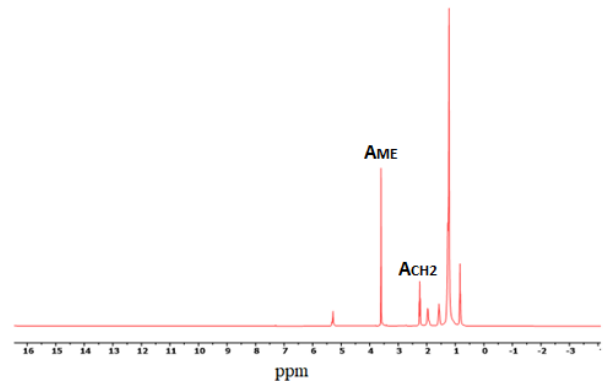
Bruker UltraShield plus) ile belirlenmiştir. Şekil 3'de H-NMR spektrumu örnek hesaplama işlemi için gösterilmiştir. Dönüşüm yüzdeleri eşitlik 3 kullanılarak hesaplanmıştır[10,11].



Şekil 2. Yağın metanol ile transesterleşme reaksiyonunun şeması

$$C = 100 \times \frac{2A_{ME}}{3A_{CH_2}} \quad (3)$$

C=Metil esterlerine (biyodizel) dönüşüm yüzdesi
A_{ME}=Yağ asidi esterlerinin metilmetoksi gruplarının alanı (3.66 ppm'deki pik)
A_{CH₂}= esterlerin ve gliserolün α-metilen grubu alanı (2.3 ppm'deki pik)



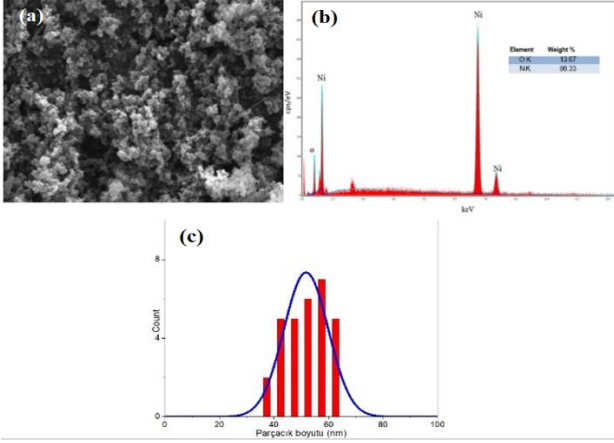
Şekil 3. Ni⁰NP hayvansal içyağdan elde edilen biyodizelin ¹H-NMR spektrumu

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

A. Ni⁰NP'lerin Karakterizasyonu

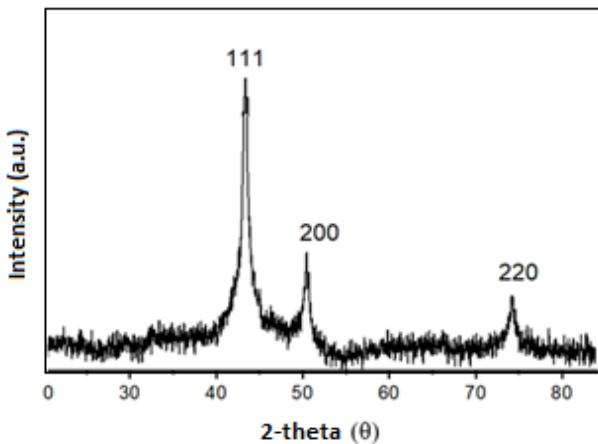
Sentezlenen Ni⁰NP'lerin morfolojileri ve kimyasal bileşimleri SEM-EDX analizi ile incelenmiştir. Şekil 4-a'da, SEM görüntüsü, NP'lerin tüm parçacıkların bireysel, küresel ve zincir benzeri yapılardan oluştuğunu göstermiştir. Benzer morfolojiler literatürde farklı araştırmacılar tarafından da bildirilmiştir [12]. Ni⁰NP'ların elementel bileşimi de EDX tekniği ile belirlenmiş ve Şekil 4-b'de gösterilmiştir. EDX analizi ile Ni⁰NP'ların metal kütlece yüzdesi %86,1 olarak hesaplanmıştır. Analizde belirlenen oksijen varlığı sıfır değerlikli metal nanoparçacıkların hızlı

oksitlenme eğiliminden kaynaklanmaktadır. Şekil 3-c'de parçacık boyut dağılımı histogramı imageJ yazılım programı kullanılarak hesaplandı. Şekil 4-c Ni⁰NP boyutlarının ortalama 40-60 nm aralığında ve oldukça monomorf yapıda olduğu göstermektedir.



Şekil 4. Ni⁰NP'ların SEM görüntüsü, EDX spektrumu ve parçacık boyut dağılımı histogramı.

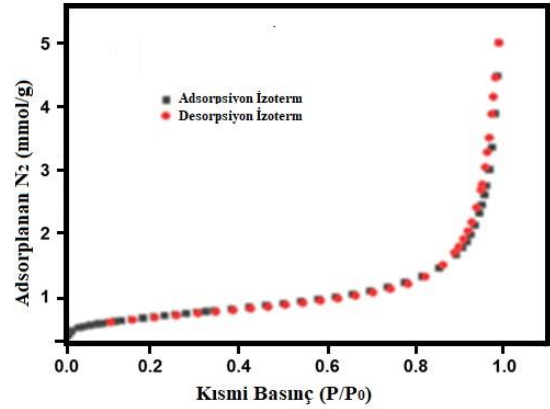
Şekil 5'de sentezlenen Ni⁰NP'ların XRD patterni gösterilmektedir. XRD analizi, Rigaku Smartlab marka toz XRD cihazı ile 2-teta=20-90° arasında, açık XRF modunda, 2°/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen Ni⁰NP'ların XRD spektrumu JCPDS kartları ile doğrulanmıştır. Ni⁰NP'nın yüzey merkezli kübik (fcc) yapıyı gösteren 2θ = 44,20, 51,20 ve 76,01 derecelerde (111), (200) ve (220) kafes düzlemlerinde tespit edilen piklerin, literatürde Ni⁰NP'ına ait temel piklerden olduğu belirlenmiştir [12-14].



Şekil 5. Ni⁰NP'nın XRD spektrumu

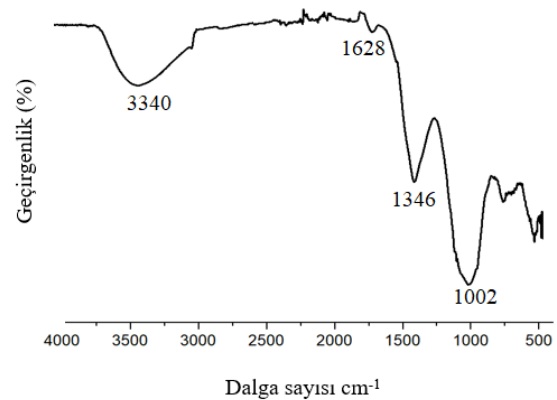
Yüzey alanı ve gözeneklilik gibi dokusal özelliklerini belirlemek için sentezlenen Ni⁰NP'ların azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (Şekil 6)

0.001-1 P/P₀ kısmi basınç aralığında ölçüldü. Şekil 6'da görülen izoterm Tip IV'e benzemektedir. Bu izoterm, malzemenin mezo gözenekli yapıda olduğunu işaret etmektedir. Ayrıca H3 histerezisi yarık benzeri gözeneklerin oluşumunu gösterir [14]. Sentezlenen Ni⁰NP'nın BET (Brunauer-Emmett-Teller) modeline göre yüzey alanı 38,9 m²/g ve BJH (Barrett-Joyner-Halenda) modeline göre ortalama gözenek boyutu 15,49 Å olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6. Ni⁰NP'ların azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Sentezlenen Ni⁰NP'ların FT-IR spektrumu Şekil 7'de gösterilmiştir. 3340 cm⁻¹ bandında O-H (hidroksil) gerilme titreşimleri, 1628 cm⁻¹ bandında C=C konjuge çift bağ gerilme titreşimleri, 1346 cm⁻¹ bandında -COO gerilmesi, 1002 cm⁻¹ bandında C-O gerilmesi görülmüştür.



Şekil 7. Ni⁰NP'ların FTIR spektrumu

Hayvansal içyağın biyodizel dönüşüm yüzdesi miktarına bağlılığı, farklı reaksiyon süreleri için (2saat-10 saat) 105 °C'den 15 °C'lik artışlarla 3 farklı sıcaklıkta (105-135 °C) incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 2'de sunulmuştur. Tablo 2'den biyodizel dönüşüm oranının reaksiyon süresi ve sıcaklıkla önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir.

Sıcaklık ve reaksiyon süresinin artışı ile biyodizel veriminin artışı daha önceki biyodizel üretim çalışmalarında da bildirilmiştir [15]. En yüksek biyodizel dönüşüm yüzdesi 135 °C sıcaklıkta 10 saatlik reaksiyon süresinde %84 olarak belirlenmiştir. Tablo 2'den içyağın maksimum biyodizel verimi için farklı sıcaklık ve sürelerin gerekliliği sonucu da çıkarılabilir. Buna ek olarak optimum biyodizel verimi transesterleştirme reaksiyonuna etki eden tüm değişkenlerin (katalizör miktarı, yağ/alkol oranı, alkol çeşidi gibi) değerlendirildiği ileri düzey istatistiksel deney programları kullanılarak sağlanabilir.

Tablo 2. Biyodizel üretim çalışma şartları ve hayvansal içyağın biyodizel dönüşüm yüzdeleri

Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Dönüşüm (%)
2	105	8
4	105	13
6	105	32
8	105	45
10	105	62
2	120	15
4	120	28
6	120	45
8	120	61
10	120	77
2	135	29
4	135	38
6	135	55
8	135	76
10	135	84

IV. SONUÇLAR

Çalışmamızda kimyasal indirgenme ile sentezlenen Ni⁰NP'lar için karakterizasyon sonuçları literatürde bildirilen diğer çalışmalar ile örtüşmektedir. Sıfır değerlikli metallerin sentezinde topaklanma ve oksitlenme sorunu sentez sırasında dengeleyici olarak CTAB kullanılmasıyla ve sentez sırasında ve sonrasında hava ile temasın en aza indirilmesiyle aşılmıştır. Hayvansal içyağın Ni⁰NP katalizörü kullanılarak transesterleştirme çalışmalarında yüksek dönüşümler sıcaklığın ve sürenin arttırılmasıyla sağlanmıştır. Sonuçlar kimyasal indirgenme ile sentezlenen Ni⁰NP'ların, düşük maliyetli biyodizel üretimi için hayvansal içyağın, transesterleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanım potansiyel taşıdığını göstermiştir. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda biyoyakıt üretim performanslarının iyileştirilmesi çalışma

şartlarının optimizasyonu ve farklı tür metallerin (Cu⁰, Zn⁰, Fe⁰ vb.) araştırılması ile sağlanabilir. Sonuç olarak hayvansal içyağlardan sıfır değerlikli Ni⁰NP'lar kullanılarak biyodizel üretilmesi, üretim maliyetlerini azaltabilir ve çevreye önemli faydalar sağlayabilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimi tarafından desteklenmiştir [BAP-2020-1-TP3-4064].

KAYNAKLAR

- [1] P.T. Sekoai, C.N.M. Ouma, S.P. du Preez, P. Modisha, N. Engelbrecht, D.G. Bessarabov, A. Ghimire, Application of nanoparticles in biofuels: An overview, *Fuel*. 237 (2019) 380–397. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.030>.
- [2] A.D. Omrani, M.A. Bousnina, L.S. Smiri, M. Taibi, P. Leone, F. Schoenstein, N. Jouini, Elaboration of nickel nanoparticles by modified polyol process and their spark plasma sintering, characterization and magnetic properties of the nanoparticles and the dense nano-structured material, *Mater. Chem. Phys.* 123 (2010) 821–828. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.05.068>.
- [3] G. Yang, J. Wang, Improving mechanisms of biohydrogen production from grass using zero-valent iron nanoparticles, *Bioresour. Technol.* 266 (2018) 413–420. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.004>.
- [4] A. Reina, I. Favier, C. Pradel, M. Gómez, Stable Zero-Valent Nickel Nanoparticles in Glycerol: Synthesis and Applications in Selective Hydrogenations, *Adv. Synth. Catal.* 360 (2018) 3544–3552. <https://doi.org/10.1002/adsc.201800786>.
- [5] S.G. Fathabad, B. Tabatabai, D. Walker, H. Chen, H. Chen, J. Lu, J. Lu, K. Aslan, J. Uddin, W. Ghann, V. Sittler, Impact of Zero-Valent Iron Nanoparticles on Fremyella diplosiphon Transesterified Lipids and Fatty Acid Methyl Esters, *ACS Omega*. 5 (2020) 12166–12173. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00566>.
- [6] M. Bhaumik, A. Maity, H.G. Brink, Zero valent nickel nanoparticles decorated polyaniline nanotubes for the efficient removal of Pb(II) from aqueous solution: Synthesis, characterization and mechanism investigation, *Chem. Eng. J.* 417 (2021) 127910. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127910>.
- [7] P. Mullai, M.K. Yogeswari, K. Sridevi, Optimisation and enhancement of biohydrogen production using nickel nanoparticles - A novel approach, *Bioresour. Technol.* 141 (2013) 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.082>.
- [8] N. Austin, B. Butina, G. Mpourmpakis, CO₂ activation on bimetallic CuNi nanoparticles, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 26 (2016) 487–492. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.08.007>.
- [9] B. Hammer, J.K. Nørskov, Theoretical surface science

- and catalysis—calculations and concepts, *Adv. Catal.* 45 (2000) 71–129. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)45013-4](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)45013-4).
- [10] M.H.M. Killner, Y. Garro Linck, E. Danieli, J.J.R. Rohwedder, B. Blümich, Compact NMR spectroscopy for real-time monitoring of a biodiesel production, *Fuel*. 139 (2015) 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.050>.
- [11] G. Gelbard, O. Brès, R.M. Vargas, F. Vielfaure, U.F. Schuchardt, ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72 (1995) 1239–1241. <https://doi.org/10.1007/BF02540998>.
- [12] H. Wang, X. Kou, J. Zhang, J. Li, Large scale synthesis and characterization of Ni nanoparticles by solution reduction method, *Bull. Mater. Sci.* 31 (2008) 97–100. <https://doi.org/10.1007/s12034-008-0017-1>.
- [13] L. Argueta-Figueroa, R.A. Morales-Luckie, R.J. Scougall-Vilchis, O.F. Olea-Mejía, Synthesis, characterization and antibacterial activity of copper, nickel and bimetallic Cu-Ni nanoparticles for potential use in dental materials, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 24 (2014) 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.07.002>.
- [14] I. Camps, A. Maldonado-Castillo, M.K. Kesarla, S. Godavarthi, M. Casales-Díaz, L. Martínez-Gómez, Zerovalent nickel nanoparticles performance towards Cr(VI) adsorption in polluted water, *Nanotechnology*. 31 (2020). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab70d4>.
- [15] H.N. Bhatti, M.A. Hanif, M. Qasim, Ata-ur-Rehman, Biodiesel production from waste tallow, *Fuel*. 87 (2008) 2961–2966. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.016>.