

Tarımsal Atıktan Elde Edilen Aktif Karbon Destekli Co-B Katalizörü Varlığında Sodyum Borhidrürün Metanolizi

Mustafa KAYA*, Mesut BEKİROĞULLARI

Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt, TÜRKİYE

Geliş Tarihi/Received: 19.11.2018

Kabul Tarihi/Accepted: 26.02.2019

ORCID ID (Yazar sırasına göre / by author order)

 orcid.org/0000-0002-0622-3163  orcid.org/0000-0001-9539-9234

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: mustafakaya@siirt.edu.tr

Öz: Bu çalışmada, tarımsal atık olan Siirt fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbon kullanılarak destekli Co-B katalizörü sentezlenmiş ve bu katalizör hidrojen eldesinde kullanılmıştır. Siirt yöresinin en önemli tarımsal gelir kaynaklarının başında Siirt fıstığı gelmektedir. Fıstık işlendikten sonra geriye kalan fıstık kabuğu ise tarımsal atık olarak kabul edilmekte olup, bu atığın etkin bir şekilde kullanılması ise oldukça önem arz etmektedir. Aktif karbon destekli Co-B katalizörü, sodyum borhidrür (NaBH_4)'ün metanol ortamındaki bozunma reaksiyonu etkinliklerinde kullanılmış olup, farklı NaBH_4 konsantrasyonları, farklı katalizör miktarları ve farklı sıcaklıklar varlığında deneyler yapılarak etkinlikleri incelenmiştir. Çalışmada; 30 °C sıcaklıktaki aynı NaBH_4 konsantrasyonun, farklı katalizör miktarları kullanılarak yapılan metanoliz deneylerinde, katalizör miktarı arttıkça reaksiyonun tamamlanma süresi kısalmakta ve hidrojen üretim hızının artmakta olduğu gözlemlenmiştir. Aktif karbon destekli Co-B katalizörü varlığında metanoliz deneylerinin farklı sıcaklık (30-60 °C) etkinlikleri incelendiği zaman ise sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hızındaki artışın da belirgin bir şekilde olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra tarımsal atıkların işlenerek katalizörlerde destek maddesi olarak kullanımının katalizör etkinliğini arttırdığı tespit edilmiştir. Son olarak; bu deney sonuçlarından elde edilen veriler kullanılarak reaksiyon modeli çıkarılmış olup, buna bağlı olarak bir ampirik formül türetilmiş ve bundan sonra yapılacak deneylerin sonucunu teorik olarak da elde edilebilecek denkleme ulaşılmıştır. Yapılan bu çalışma sayesinde tarımsal atık olarak kabul edilen Siirt fıstığı kabuğu etkin bir şekilde değerlendirilmiş olup, bu atık malzeme katma değeri yüksek olan bir ürüne dönüştürülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Tarımsal atık, Siirt fıstığı kabuğu, sodyum borhidrür, Co-B, metanoliz

Sodium Borohydride Methanolysis in the Presence of a Carbon Supported Co-B Catalysts Produced from Agricultural Waste

Abstract: In this study, Co-B catalyst was synthesized by using activated carbon obtained from Siirt pistachio shell, which is an agricultural waste, and this catalyst was used in hydrogen production process. Siirt pistachio is one of the most important agricultural income sources of Siirt region. After processing pistachio, the remaining pistachio shell is considered as agricultural waste, and the efficient use of this waste is of great importance. Activated carbon supported Co-B catalyst was used in the reduction of NaBH_4 . In order to define the kinetics of the catalyst, different NaBH_4 concentrations, catalyst concentrations and temperatures were studied. In the methanolysis experiments using the same NaBH_4 concentration at 30 °C with different catalyst amounts, the completion time of the reaction was shortened as the amount of catalyst increased, and the rate of hydrogen production was observed to be increasing. In the presence of activated carbon-supported Co-B catalyst, when different temperature (30-60 °C) activities of methanolysis experiments were examined, it was observed that the reaction rate increased significantly with increasing temperature. It was found that agricultural waste can be efficiently used to produce support material for the production of high capacity catalysts. Finally, the reaction pattern was extracted using the data from the results of this experiment, whereby an empirical formula was derived, and the result of the future experiments can theoretically be obtained with this equation. As a result of this study, Siirt pistachio shell, considered as agricultural waste, is effectively processed and converted into a product with high added value.

Keywords: Agricultural waste, Siirt pistachio shell, sodium borohydride, Co-B, methanolysis

1. Giriş

Fosil yakıtlarının zamanla azalmasının yanı sıra bu yakıtların kullanımı sonucu çevreye yayılan; yanmamış hidrokarbon, is (kurum), koku, karbon monoksit (CO) ve sera etkisi yapan karbon dioksit (CO₂) gibi zehirli atıklar, ekolojik dengeyi bozarak insan sağlığına vermektedir. Gelecekte çevre ve enerji sorunlarını aşacak alternatif temiz enerji kaynakları, günümüzde halen araştırılmakta olup bu enerji kaynaklarının en önemlilerinden birisi olarak hidrojen (H₂) ön plana çıkmaktadır (İzgi ve ark., 2017). Hidrojen; kimyasal enerjinin elektrik enerjisine, ısıya ve suya çevrildiği Proton Değişim Membranı (PEM) yakıt pilleri için ideal bir yakıt olup; fosil yakıtlarından çevreye salınan zehirli gazlar ve kirletici gibi etkenler oluşmaz. Ancak H₂ gazının yakıt olarak kullanılmasındaki en büyük sıkıntı depolanmasındaki verimin yetersizliğidir (Zhang ve ark., 2006). Hidrojen yakıtlı araçlarda, hidrojenin güvenli üretimi, taşınması ve yeterli miktarda depolanabilmesi önemlidir.

Bu nedenle yüksek hidrojen depolama kapasitesine sahip olan sodyum bor hidrürler, hidrojen depolama ortamı olarak büyük önem kazanmıştır. Sodyum bor hidrür, metanolde bozunurken üretilen hidrojenin yarısının bor hidrürden diğer yarısının ise metanolden karşılanmaktadır. Ancak sodyum bor hidrürden hidrojen elde edilirken Eşitlik 1'de belirtilen reaksiyona göre ortamda katalizörlerin kullanılması gerekmektedir (Ramya ve ark., 2013; Yan ve ark., 2015; Sahiner ve Demirci, 2017).



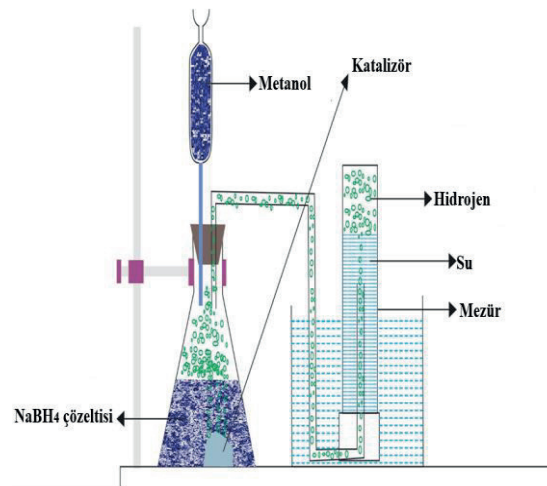
Kullanılan katalizör platin (Pt), rutenyum (Ru), vb. değerli metaller olması durumunda katalizör üretimi maliyetinin pahalı olmasından dolayı her geçen gün farklı metotlar uygulanarak daha ekonomik ve etkin katalizörler sentezlenmeye çalışılmaktadır. Sentezlenen katalizörler arasında destekli katalizörler yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu tür katalizörlerin sentezinde en çok kullanılan maddelerden birisi de aktif karbondur. Aktif karbonlar; tarımsal atık, odun, turba, mangal kömürü, kemik, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilmektedirler (Ekinci ve ark., 2013). İşlenen tarım ürünlerinin atıklarının değerlendirilerek aktif karbon gibi katma değeri yüksek ürünlerin üretilmesi, ekonomik anlamda ülke gelişimine katkı sağlayacağı gibi, çevre kirliliğinin kontrol altına alınmasında da önemli rol oynayacaktır. Bu nedenle, bu tür destek maddelerin katalizörlerde kullanılması ve bu destek maddelerin tarımsal atıklardan elde edilmesi oldukça önem arz etmektedir. Literatürlerde; fındık kabuğu (Lewicka,

2017), pamuk sapı (Badie ve ark., 2009) ve palamut kabuğundan (Şahin ve Saka, 2013) aktif karbon eldesi üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Siirt yöresinde yapılan çalışmada ise, yörede yetiştirilen fıstık çeşidinin kabuklarının değerlendirilmesi sonucu destek maddesi olarak kullanılabilir aktif karbon üretilmiş ve bu aktif karbonun yüksek yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir (Kaya ve ark., 2018). Bu araştırma sonucunda, Siirt yöresinde yetiştirilen ve tarımsal atık olarak nitelendirilen Siirt fıstığı kabuğunun işlenerek farklı uygulama alanlarında kullanımının önü açılmıştır.

Bu çalışmada da, Siirt fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbon kullanılarak, destekli Co-B katalizörü üretimi öngörülmuş ve bu katalizör varlığında sodyum borhidrür (NaBH₄) metanoliz deneylerinin etkinlikleri incelenmiştir. Daha sonra, deneyler sonucundaki verilerin değerlendirilmesi sonucu teorik olarak reaksiyon modellenmesi yapılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

Deneysel çalışmalarda gaz ölçümü için kullanılan sistem Şekil 1'de verilmiştir. Sistem reaksiyon kabı, gaz toplama ünitesi ve sıcaklık kontrolü için kullanılan bir termostattan oluşmaktadır. Bu ünite, gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen H₂ gazı miktarı zamana bağlı kaydedilerek grafikleri çizilmiştir. Aktif karbon destekli Co-B katalizörü sentezlenirken ise; ilk etapta Kaya ve ark. (2018) tarafından Siirt fıstığı kabuğu kullanılarak elde edilen aktif karbon, aynı prosese göre sentezlenmiştir. Daha sonra 3.6 g aktif karbon üzerine 1 g CoNO₃·6H₂O (Kobalt Nitrat Hegzahidrat) 50 mL su içerisinde çözündürülerek eklenmiş ve karışım oda sıcaklığında 24 saat boyunca Co²⁺'in aktif karbon üzerine adsorbe olması için oda sıcaklığında bekletilmiştir.



Şekil 1. Reaksiyon düzeneği

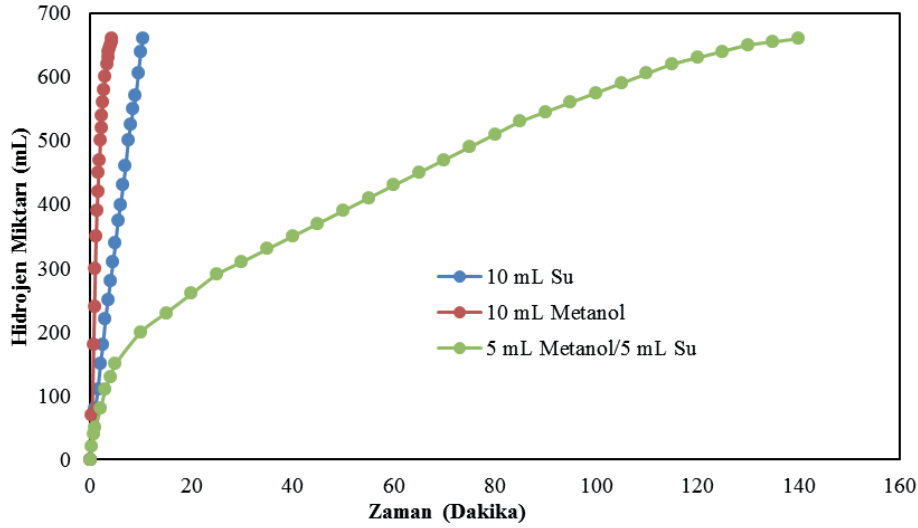
Sonrasında bu karışım süzülerek saf su ile yıkanmış ve 80 °C sıcaklıkta etüvde 4 saat kurumaya bırakılmıştır. İndirgenme işlemi için ise bu kuruyan karışımın üzerine 20 mL su eklenerek karışım disperse edilmiş ve azot gazı varlığında % 5'lik 20 mL'lik NaBH₄ çözeltisi yavaş yavaş eklenerek katalizörün indirgenmesi sağlanmıştır. İndirgenme gerçekleşikten sonra elde edilen aktif karbon destekli Co-B katalizörü santrifüj yardımıyla süzülüş, daha sonra 3 kez deiyonize su ile yıkanarak 4 saat inert ortamda 120 °C'de etüvde kurumaya bırakılmıştır. En son olarak kurutulmuş aktif karbon destekli Co-B katalizörünün oksitlenmesini engellemek amacıyla kapalı ortamda muhafaza edilerek deneysel çalışmalarda kullanıma hazır hale getirilmiştir (Xu ve ark., 2011).

3. Bulgular ve Tartışma

Deneysel çalışmalarda aşağıda belirtilen parametreler incelenmiş olup, bu parametrelerin hidrojen üretim hızına etkileri incelenmiştir.

3.1. Çözücü ortam etkisi

Çalışmada, ilk olarak 30 °C'de 0.025 g NaBH₄ içeren 10 mL'lik çözelti (metanol, su ve metanol-su karışımı) 0.1 g katalizör varlığında bozundurulmuş olup, zamana bağlı hidrojen miktarlarının değişim grafiği Şekil 2'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi su-metanol (1:1) çözücü ortamında hidrojen üretim hızının düştüğü, sadece su çözücü ortamında hızın daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak sodyum borhidrürün metanol



Şekil 2. Farklı çözücü ortamlarında 0.025 g NaBH₄ içeren çözeltinin hidrojen üretim hızının zamanla değişimi*

*: T= 30 °C, Vçöz.= 10 mL, mkat= 0.1 g Katalizör

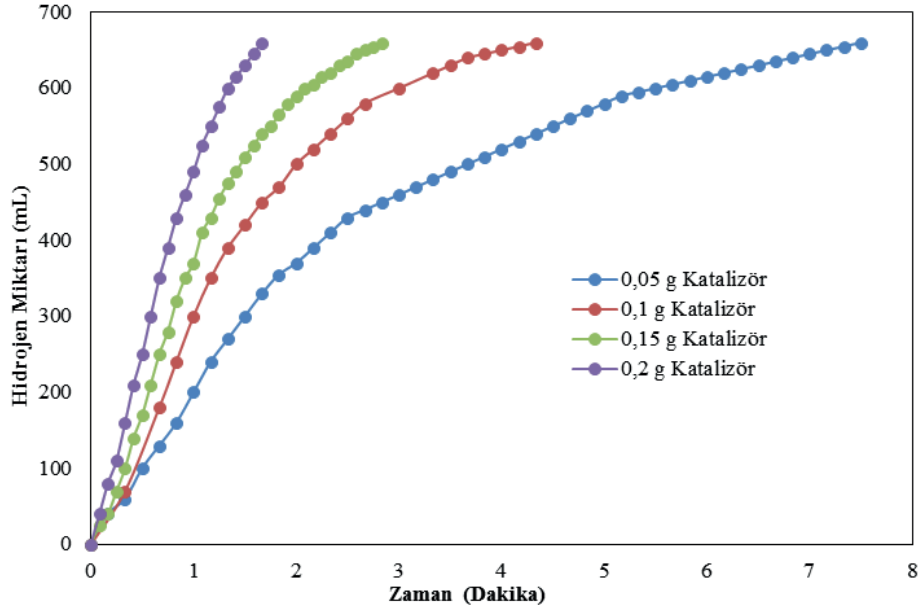
içerisindeki hidrojen üretim hızının, hem su hem de su-metanol çözücü ortamına göre daha yüksek olmasından dolayı bundan sonraki deneylerimize çözücü ortamı olarak sadece metanol varlığında devam edilmiştir.

3.2. Katalizör etkisi

Sodyum borhidrürün bozunması katalizör kontrollü reaksiyonlardır. Katalizör olmadan reaksiyon oldukça yavaş yürümekte ve daha sonra durmaktadır. Bu nedenle çalışmanın ikinci aşamasında farklı katalizör miktarlarının NaBH₄ çözeltisi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Katalizör etkinliği incelenirken aynı sıcaklık ve NaBH₄ konsantrasyonu varlığında farklı katalizör miktarları kullanılmış olup, hidrojen üretim miktarının zamanla değişimi Şekil 3'te verilmiştir.

Şekil 3'ten de görüleceği gibi, katalizör miktarı

arttıkça hidrojen üretim hızı da artmaktadır. Burada reaksiyon hızının artış nedeni; katalizörün etkin olduğu aktif bölgelerin, katalizör miktarıyla doğru orantılı olarak artmasından kaynaklanmaktadır. Ortamda bulunan katalizör miktarının artmasıyla, sodyum borhidrür daha fazla temas yüzeyine sahip olacağından reaksiyon süresi kısalarak, reaksiyon hızının arttığı görülmektedir. Şekil 3'ten de görüleceği üzere, aynı sodyum borhidrür konsantrasyonuna sahip çözeltilerden 0.2 g katalizör kullanılarak gerçekleştirilen deney, yaklaşık 1.7 dakikada tamamlanırken, 0.05 g katalizör kullanılarak gerçekleştirilen deney 7.5 dakikada tamamlanmıştır. Bu iki değer arasında kullanılan katalizör miktarları (0.1 g ve 0.15 g) ise reaksiyon tamamlanma süreleriyle doğru orantılı olacak şekilde artarak 4.3 dakika ile 2.8 dakikada sonlanmaktadır. Böylece bu reaksiyonun katalizör kontrollü bir reaksiyon olduğunu ve katalizör



Şekil 3. Aktif karbon destekli Co-B katalizörünün farklı miktarlarının sodyum bor hidrürün bozunmasına etkisi*

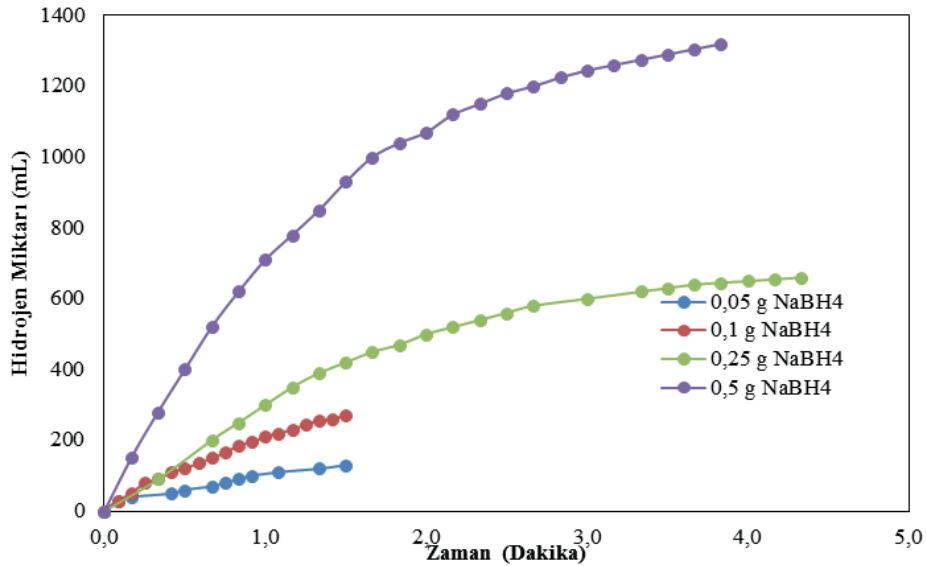
*: % 0.25 NaBH₄, V_{çöz.} = 10 mL Metanol, T = 30 °C

miktarına bağlı olarak hızın arttığını da söylemek mümkündür.

3.3. NaBH₄ etkisi

Bu aşamada, NaBH₄ konsantrasyonu dışındaki diğer parametreler sabit tutularak deneylerimiz gerçekleştirilmiş olup, elde sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 4'te görüleceği gibi, NaBH₄ konsantrasyonu arttıkça genel olarak reaksiyon hızının da arttığını görmek mümkündür. Ancak

% 0.5 NaBH₄ içeren çözeltide, katalizörün reaksiyon hızını belirgin bir şekilde arttırmasının yanı sıra üretilen hidrojen miktarını da arttırdığı görülmektedir. Daha düşük konsantrasyona sahip olan diğer NaBH₄ çözeltilerinde ise hidrojen üretim hızının oransal bir şekilde düştüğü ve konsantrasyona bağlı olarak elde edilen hidrojen miktarlarının da düştüğü görülmektedir. Kısacası sabit sıcaklık ve sabit katalizör miktarı varlığında sodyum borhidrür miktarı arttıkça hidrojen üretim hızı ve elde edilen hidrojen miktarı artmaktadır.



Şekil 4. Farklı sodyum bor hidrür konsantrasyonlarının aktif karbon destekli Co-B katalizör varlığında hidrojen üretim hızına etkisi*

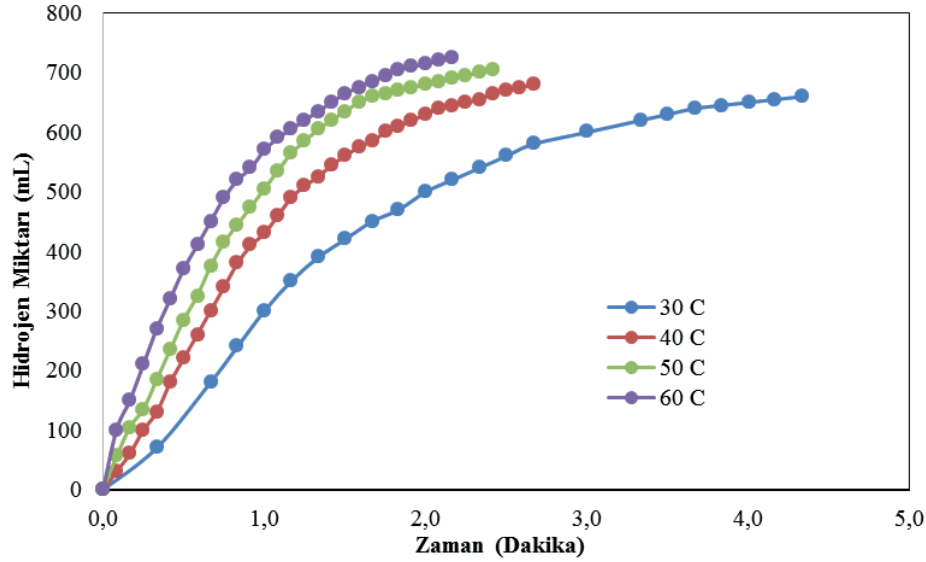
*: mkat = 0.1 g, V_{çöz.} = 10 mL, T = 30 °C

3.4. Sıcaklık etkisi

Son aşamada ise önceki deneylerden elde edilen verilerden yola çıkılarak belirlenen deney koşullarının, farklı sıcaklıktaki etkinlikleri incelenmiş olup, elde edilen sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir.

Şekil 5'ten de görüleceği üzere; sodyum borhidrürün bozunmasına sıcaklığın etkisinin, üretilen hidrojen hacminde artışa neden olmasının

yanı sıra reaksiyon hızını da artırarak reaksiyon süresini kısaltmaktadır. Sıcaklık ile yapılan çalışmalarda, 60 °C'deki reaksiyon yaklaşık 2.2 dakikada tamamlanırken, 30 °C'de gerçekleştirilen reaksiyon süresinin 4.3 dakikayı bulduğu görülmüştür. Böylece sıcaklık artışının, katalizör kontrollü sodyum borhidrürün bozunma reaksiyonlarının hızını arttırarak süreyi kısalttığını söylemek mümkündür.

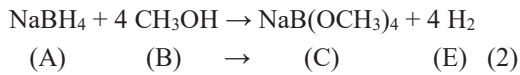


Şekil 5. Farklı sıcaklıklarda sodyum bor hidrür çözeltisinin aktif karbon destekli Co-B katalizör varlığında hidrolizinin zamanla değişimi*

*: mkat= 0.1 g, % 0.25 NaBH₄, Vçöz.= 10 mL

3.5. Reaksiyon modellemesi

Katalizör kontrollü reaksiyonlar genelde üç basamakta gerçekleşmektedir. Bunlar, sırasıyla; adsorpsiyon basamağı, yüzey reaksiyonu basamağı ve desorpsiyon basamaklarından oluşmaktadır. Bu basamaklardan biri reaksiyonu kontrol etmekte ve reaksiyon hızını da, bu kontrol eden basamak belirlemektedir. Bu yüzden reaksiyon modellemesinde, reaksiyon kontrol basamağın belirlenmesi gerekmektedir. Bu kısımda, belirlenen kontrol basamağından sonra deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlardan yararlanılarak ampirik bir formül elde edilmiştir (Ahlström-Silversand ve Odenbrand, 1999; Sandelin ve ark., 2006). Elde edilen ampirik formül sayesinde deneysel sonuçlar ile teorik sonuçlar karşılaştırılmış olup, reaksiyon modellemesi için gerekli açıklamalar aşağıda yapılmıştır.



Eşitlik 3'te S, katalizör aktif bölgesini ifade etmektedir.

Yukarıda reaksiyon basamakları sırasıyla verilmiştir. Aşağıda ise sırasıyla adsorpsiyon, yüzey reaksiyonu ve desorpsiyon basamağının reaksiyon hız denklemleri Eşitlik 6-8'de verilmiştir.

$$r_A = k_A \cdot \left[c_A \cdot c_V - \frac{c_{A.S}}{k_A} \right] \quad (6)$$

$$r_S = k_S \cdot \left[c_A \cdot S - \frac{c_V \cdot c_{E.S}}{k_S} \right] \quad (7)$$

$$r_D = k_D \cdot \left[c_{E.S} - \frac{c_{E.S} \cdot c_V}{k_D} \right] \quad (8)$$

Eşitlik 6-8'de r_A , adsorpsiyon hız basamağını; r_S , yüzey reaksiyon hız basamağını; r_D , desorpsiyon hız basamağını ifade etmektedir.

Çözümleme yaparken reaksiyon kontrolünün, yüzey reaksiyonuna bağlı olduğu kabul edilerek aşağıda belirtildiği gibi (Eşitlik 9 ve 10) adsorpsiyon ve desorpsiyon basamağının reaksiyon hızının 0 olduğu gösterilmektedir.

$$\frac{rA}{kA} = 0 \Rightarrow cA.S = kA.cA.CV \quad (9)$$

$$\frac{rD}{kD} = 0 \Rightarrow cE.S = kE.cE.CV \quad (10)$$

Daha sonra; Eşitlik 6'daki denklemde, Eşitlik 9 ve Eşitlik 10 denklemleri yerine yerleştirilerek Eşitlik 11 denklemi elde edilmiştir.

$$rS = k1 \left[cA - \frac{cE.CV}{k2} \right] \quad (11)$$

Eşitlik 11'de; $k1 = kS.kA.CV$, $k2 = (kA.kS)/kE$ olarak kabul edilmiştir.

Boş bölgeler balansı Eşitlik 12'deki gibi ifade edilmiştir.

$$cT = cV + cA.S + cE.S \quad (12)$$

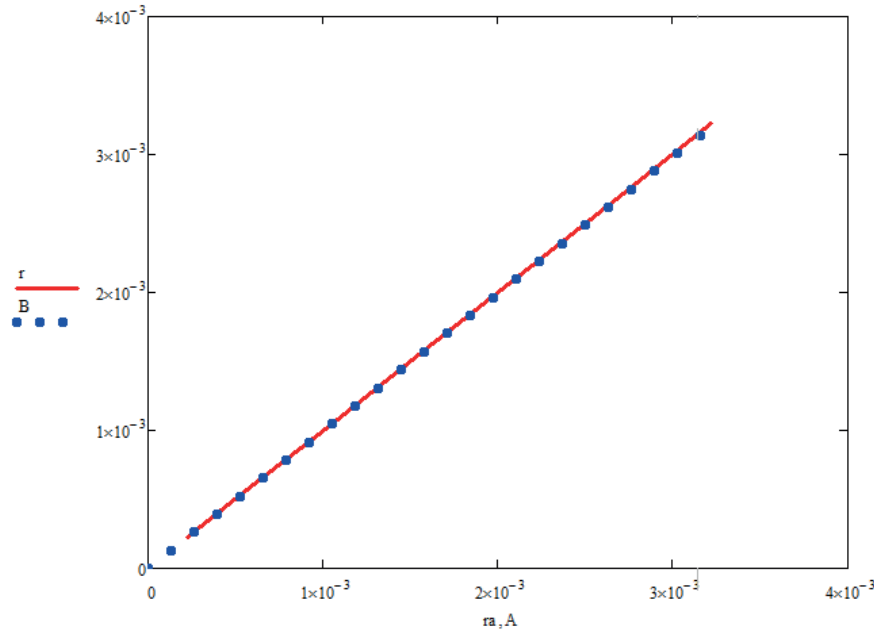
Eşitlikler düzenlendiğinde; Eşitlik 12'deki denklemde, Eşitlik 9 ve Eşitlik 10 denklemleri yerleştirilerek cV bulunur ve Eşitlik 11'deki denklemde yerine konularak ampirik denklem (Eşitlik 13) bulunur.

$$rS = \frac{k3.cA}{1+kA.cA+kE.cE} \quad (13)$$

Eşitlik 13'te, $k3 = kS.kA.CT$ olarak kabul edilmiştir.

Eşitlik 13'teki denklem kullanılarak bulunan ampirik formülün doğruluğunu teyit etmek için önceden elde edilmiş olan deney sonuçları, bulunan bu denklem ile MathCAD kullanılarak teorik olarak tekrar elde edilmiştir. Deneysel ve teorik sonuçlar üstüste çakıştırılmış ve sonuç Şekil 6'da verilmiştir.

Şekil 6'dan da görüleceği gibi hesaplanan teorik sonuçların (r_a , A), deneysel sonuçlarla (r , B) örtüşmesinde % 99.9 başarı sağlanmıştır. Bu sonuç, elde edilen ampirik formülün deneysel sonuçları birebir temsil ettiğini göstermektedir. Deney yapmadan ampirik formülle bulunan sonuçların yüksek başarıyla örtüşmesi, deney maliyetini azaltmakta ve kısa sürede deney sonuçlarının elde edebileceği anlamına gelmektedir. Ayrıca reaksiyonun, yüzey reaksiyonu kontrollü olduğunu da söylemek mümkündür.



Şekil 6. Deneysel sonuçlarla teorik sonuçların eşleştirilmesi*

*: mkat= 0.1 g, % 0.25 NaBH₄, Vçöz.= 10 mL, T= 30 °C

4. Sonuçlar

Sodyum borhidrürün metanolizi için yüksek performanslı katalizörlerin geliştirilmesinde tarımsal atıkların kullanılması birçok açıdan önem arz etmektedir. Bunların en başında tarımsal atıkların çevreye zararlarının engellenmesi, atık konumunda nitelendirilen maddelere ticari değer kazandırılarak ekonomik olarak değerlendirilmesi

ve bu tip destek maddeler kullanılarak katalizör veriminin artırılması gibi birçok etken bulunmaktadır. Burada destek maddesi olarak kullanılan aktif karbonun, atık olarak nitelendirilen Siirt fıstığı kabuğundan elde edilmesi, hem bölgenin kalkınması adına hem de gelecekteki çevre ve enerji sorunlarını çözmek adına önemli bir adım olmuştur. Yüksek yüzey alanına sahip olması daha fazla Co^{2+} adsorplaması anlamına gelmektedir

ve böylece birim alana düşen katalizör miktarının daha yüksek seviyelere çıkmasını sağlamaktadır. Bu da NaBH_4 'ün metanolizde kullanılan Siirt fıstığı kabuğundan elde edilmiş aktif karbon destekli Co-B katalizörünü daha nitelikli hale getirmektedir. Bu etkileri NaBH_4 'ten hidrojen eldesindeki deneylerin genel olarak 0 ile 6 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleşmesinden de anlamak mümkündür. Bunun yanı sıra deneyler sonucundan yola çıkılarak belirlenen ampirik formül bundan sonra gerçekleştirilecek deneylerle ilgili bilgileri teorik olarak elde etmemizi sağlayacaktır. Böylece çalışmamızda matematiksel olarak hesaplanamayan parametrelerin belirlenmesinde ve herhangi bir deney yapmadan maliyetsiz olarak deney sonuçlarına ulaşma imkanı sağlanmış olacaktır. Diğer bir yandan tarımsal atıklardan elde edilen aktif karbonun destekli katalizör üretiminde kullanımının başarılı sonuçlar gösterdiği saptanmıştır. Bunun yanı sıra Co^{2+} metaline alternatif olarak daha değersiz metaller kullanılarak Siirt fıstığı kabuğundan elde edilen aktif karbon ile destekli katalizör sentezlenmesi önerilmektedir. Son olarak Siirt fıstığının dışında Türkiye'de yetişen diğer tarımsal ürünlerin atıklarından da destek maddesi üretilerek etkinliklerinin incelenmesi yerinde olacaktır.

Kaynaklar

- Ahlström-Silversand, A.F., Odenbrand, C.U.I., 1999. Modelling catalytic combustion of carbon monoxide and hydrocarbons over catalytically active wire meshes. *Chemical Engineering Journal*, 73(3): 205-216.
- Badie, S., Girgisa, E., Smith, M., 2009. Pilot production of activated carbon from cotton stalks using H_3PO_4 . *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(1): 180-184.
- Ekinci, A., Sahin, O., Saka, C., Avci, T., 2013. The effects of plasma treatment on electrochemical activity of Co-W-B catalyst for hydrogen production by hydrolysis of NaBH_4 . *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(35): 15295-15301.
- İzgi, M.S., Şahin, Ö., Erhan, O., Horoz, S., 2017. Metanolde sentezlenen Co-B katalizörün sodyum hidrolizi üzerine etkisi. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7(4): 151-160.
- Kaya, M., Şahin, Ö., Saka, C., 2018. Preparation and TG/DTG, FT-IR, SEM, BET surface area, iodine number and methylene blue number analysis of activated carbon from pistachio shells by chemical activation. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 16(2), doi.org/10.1515/ijcre-2017-0060.
- Lewicka, K., 2017. Activated carbons prepared from hazelnut shells, walnut shells and peanut shells for high CO_2 adsorption. *Polish Journal of Chemical Technology*, 19(2): 38-43.
- Ramya, K., Dhathathreyan, K., Sreenivas, J., Kumar, S., Narasimhan, S., 2013. Hydrogen production by alcoholysis of sodium borohydride. *International Journal of Energy Research*, 37(14): 1889-1895.
- Sahiner, N., Demirci, S., 2017. Natural microgranular cellulose as alternative catalyst to metal nanoparticles for H_2 production from NaBH_4 methanolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202: 199-206.
- Sandelin, F., Oinas, P., Salmi, T., Paloniemi, J., Haario, H., 2006. Dynamic modelling of catalytic liquid-phase reactions in fixed beds-kinetics and catalyst deactivation in the recovery of anthraquinones. *Chemical Engineering Science*, 61(14): 4528-4539.
- Şahin, Ö., Saka, C., 2013. Preparation and characterization of activated carbon from acorn shell by physical activation with $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ in two-step pretreatment. *Bioresource Technology*, 136: 163-168.
- Xu, D., Wang, H., Guo, Q., 2011. Catalytic behavior of carbon supported Ni-B, Co-B and Co-Ni-B in hydrogen generation by hydrolysis of KBH_4 . *Fuel Processing Technology*, 92(8): 1606-1610.
- Yan, K., Li, Y., Zhang, X., Yang, X., Zhang, N., Zheng, J., 2015. Effect of preparation method on $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ catalytic activity for NaBH_4 methanolysis and phenol hydrodeoxygenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(46): 16137-16146.
- Zhang, J., Fisher, T.S., Gore, J.P., Hazra, D., Ramachandran, P.V., 2006. Heat of reaction measurements of sodium borohydride alcoholysis and hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(15): 2292-2298.