

PENGARUH KONDISI OPERASI PADA KINERJA REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK METANA DALAM REAKTOR GAUZE

Widodo W. Purwanto*, Yuswan Muharam, dan Dwi Yulianti
Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia
Kampus UI Depok, Depok 16424
E-mail: widodo@che.ui.ac.id

Abstrak

Dekomposisi katalitik metana adalah salah satu alternatif untuk memproduksi hidrogen dan nanokarbon bermutu tinggi secara simultan. Penggunaan reaktor gauze untuk dekomposisi metana terbukti dapat mengatasi permasalahan penyumbatan pada reaktor unggun diam. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh kondisi operasi (space time, temperatur, dan rasio umpan) terhadap kinerja reaktor gauze. Katalis Ni-Cu-Al disiapkan dengan menggunakan metode sol-gel dengan perbandingan atomik 2:1:1 dilapiskan pada gauze Stainless Steel dengan metode dip-coating. Reaksi dilakukan dengan mengalirkan metana ke dalam reaktor pada tekanan atmosferik dan dengan memvariasikan space time (0,0006; 0,0032; 0,006 g·kat·min/mL), temperatur (700, 750, dan 800 °C), dan rasio umpan CH₄:H₂ (1:0, 4:1, 1:1). Produk gas dianalisis dengan menggunakan gas chromatography yang terpasang secara online. Kinerja reaktor pada penelitian ini ditinjau dari konversi metana, kemurnian hidrogen, perolehan dan kualitas nanokarbon yang dihasilkan. Berdasarkan hasil eksperimen diketahui bahwa kinerja reaktor paling tinggi (kecuali kualitas nanokarbon) terjadi pada space time 0,006 g·kat·min/mL, temperatur 700 °C, dan dengan menggunakan metana murni yang memberikan hasil konversi metana, kemurnian hidrogen, serta perolehan karbon secara berturut-turut 90,66%, 90,16%, dan 37 gram karbon/gram katalis. Hasil analisis menggunakan SEM menunjukkan bahwa morfologi nanokarbon paling baik didapat pada komposisi reaktan CH₄:H₂ = 1:1.

Kata Kunci : dekomposisi metana, reaktor gauze, karbon nanotube

Abstract

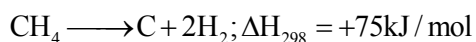
Methane decomposition is an alternative way to produce high quality carbon nanotubes (CNTs) and hydrogen simultaneously. The use of gauze reactor for methane decomposition had proven in solving pressure drop problem in fixed bed reactor. This experiment was carried out to study the effects of operation conditions (space time, temperature, and feed ratio) to gauze reactor performance. Ni-Cu-Al catalyst which is prepared by sol-gel method with atomic ratio 2:1:1, was coated to Stainless Steel gauze by dip coating method. The reaction was done by flowing methane into the reactor at atmospheric pressure and varying space time (0.0006; 0.0032; 0.006 g·kat·min/mL), temperature (700, 750, and 800°C), and feed ratio CH₄:H₂ (1:0, 4:1, 1:1). An online gas chromatograph is used to detect the gas products. Reactor performances were observed from methane conversion, hydrogen purity, carbon yield and quality of nanocarbon that have been produced. Experiment result showed that the highest reactor performance (except nanocarbon quality) occurred at space time 0.006 gr cat min/mL, temperature 700 °C, and with pure methane as feed which give methane conversion, hydrogen purity, and yield carbon results are 90.66%, 90.16%, and 37 g carbon/g catalyst, respectively. Based on SEM analysis indicated that the best nanocarbon morphology can be gained at CH₄:H₂ ratio of 1:1.

Keyword : methane decomposition, gauze reactor, carbon nanotube

*korespondensi

1. Pendahuluan

Dekomposisi katalitik metana merupakan salah satu proses yang menjanjikan dalam menghasilkan hidrogen dan nanokarbon dengan kemurnian tinggi secara simultan serta proses yang paling memungkinkan untuk dibuat dalam skala komersial (Muradov, 2001).



Hidrogen yang dihasilkan dapat diproses lebih lanjut untuk dijadikan energi alternatif yang efisien dan ramah lingkungan. Adapun produk dekomposisi metana berupa nanotube karbon merupakan nanopartikel material paling terkenal dalam nanoteknologi karena memiliki karakteristik yang khusus sehingga menjanjikan pemanfaatan yang luas. Aplikasi potensial nanokarbon bisa ditemukan pada antenna optik, biosensor, penyimpan hidrogen, bioprobe, *field emission display*, peralatan luar angkasa, dan banyak aplikasi lainnya.

Kinerja dekomposisi metana yang baik tidak terlepas dari pengaruh jenis katalis dan reaktor yang digunakan. Dari hasil penelitian sebelumnya (Muharam dkk., 2007, Chen dkk., 2004), katalis multimetallik Ni-Cu-Al merupakan katalis yang paling baik ditinjau dari kualitas produk karbon nanotube maupun perolehan produk hidrogen serta *life time*. Promotor Cu yang memiliki afinitas yang tinggi terhadap struktur grafit dapat menghambat terbentuknya lapisan grafit pada permukaan inti aktif sehingga deaktivasi katalis yang disebabkan akumulasi karbon dapat dihindari. Promotor tekstural alumina berperan sebagai *stronger-metal-interaction* (SMI) yang menjaga diameter partikel Ni tetap kecil. Karena keunggulan tersebut, pada penelitian ini digunakan katalis Ni-Cu-Alumina.

Muharam dkk., 2007 telah menginisiasi riset menggunakan reaktor katalitik terstruktur jenis *gauze* skala kecil untuk reaksi dekomposisi metana. Hasil riset tersebut menunjukkan bahwa reaktor *gauze* dengan katalis Ni-Cu-Alumina mampu bertahan sampai 1400 menit dengan penurunan laju alir yang relatif kecil (sekitar 10%) yang berarti dapat mengatasi permasalahan penyumbatan pada reaktor unggun diam.

Pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan dimensi reaktor yang lebih besar dengan tujuan untuk mencari kondisi

operasi (*space time*, temperatur, dan rasio umpan) yang memberikan hasil kinerja yang tinggi dari reaktor katalitik *gauze* skala laboratorium.

Ruang lingkup pada penelitian ini adalah:

- Jenis reaktor berupa tabung kuarsa dengan diameter 4,5 cm.
- Katalis yang digunakan adalah katalis Ni-Cu-Al₂O₃ dengan perbandingan atomik Ni-Cu-Al adalah 2:1:1 yang disiapkan dengan metode sol-gel.
- Substrat katalis berupa anyaman kawat *stainless steel* dengan ukuran 16 mesh.
- Pelapisan katalis menggunakan metode *dip-coating*.

Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberi informasi mengenai kondisi operasi yang memberikan kinerja tinggi dari reaktor *gauze* untuk dekomposisi metana.

Teori Dasar

Reaksi dekomposisi metana terjadi fenomena perengkahan katalitik sebuah molekul metana menjadi sebuah molekul karbon dan dua buah molekul hidrogen. Selanjutnya atom hidrogen terputus satu persatu menyisakan ion karbonium. Pada akhirnya didapatkan sebuah molekul atom karbon dan dua molekul hidrogen.

Pemilihan jenis reaktor dan katalis yang digunakan berpengaruh terhadap keberlangsungan fenomena perengkahan metana. Selain itu, kondisi operasi yang dipakai juga sangat mempengaruhi kinerja reaktor selama fenomena tersebut berlangsung. Kondisi operasi yang optimum akan memberikan hasil kinerja yang optimum pula. Adapun beberapa parameter kondisi operasi tersebut dijelaskan lebih lanjut berikut ini.

Temperatur operasi

Reaksi dekomposisi metana terjadi pada temperatur tinggi. Temperatur mempengaruhi hasil reaksi baik kuantitas maupun kualitas produk nanokarbon dan hidrogen. Laju reaksi kimia, termasuk reaksi dekomposisi metana, akan bertambah seiring naiknya temperatur sampai kondisi kesetimbangan tercapai. Selain itu, temperatur reaksi juga akan berpengaruh pada stabilitas katalis basis nikel.

Komposisi umpan

Hasil eksperimen yang dilakukan oleh Zavarukhin dan Kuvshinov (2004) menginformasikan bahwa penambahan

tekanan parsial dari gas inert pada dekomposisi metana akan menurunkan laju pembentukan karbon dan penambahan kandungan hidrogen pada umpan akan memperlama periode induksi pembentukan karbon, dimana pada periode ini berlangsung proses pembentukan *bulk* dan struktur permukaan. Beberapa peneliti lain (Chen dkk., 2000 dan Lal, 2003) juga menunjukkan bahwa komposisi gas hidrogen dalam umpan mempengaruhi morfologi nanokarbon yang terbentuk.

Space time

Untuk reaktor katalitik *space time* dinyatakan dalam berat katalis dibagi dengan laju alir umpan (W/F). Semakin besar W/F, maka konversi juga akan semakin besar karena waktu kontak antara reaktan dengan katalis semakin lama sehingga kesempatan reaktan untuk saling bertemu dan bereaksi semakin besar. Akan tetapi, suatu saat konversi akan konstan meskipun W/F semakin diperbesar. Kejadian ini dimungkinkan karena reaktan yang tersisa sudah tidak mampu lagi untuk bereaksi lebih lanjut, karena telah mencapai kesetimbangan atau kurangnya katalis.

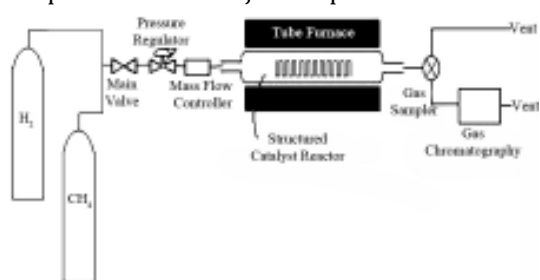
2. Metodologi

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan selama penelitian untuk pembuatan katalis, reaktan, dan substrat adalah: *nickel nitrate hexahydrate*, *aluminium nitrate trihydrate*, *copper nitrate nonahydrate*, *citric acid*, kawat *stainless steel* (wire mesh 16'), gas metana, gas hidrogen, gas argon, aseton, *deionized water*, dan *grease silicon*.

Metodologi penelitian

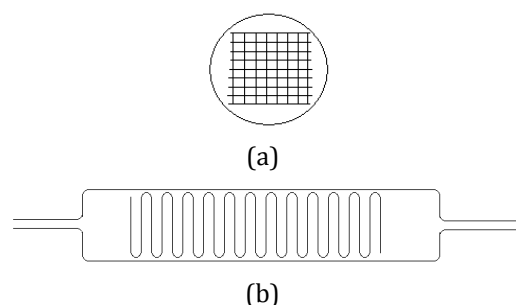
Susunan rangkaian peralatan eksperimental ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Sistem reaktor gauze eksperimental.

Aliran gas umpan dari tabung gas akan melewati *mass flow controller* dan *flowmeter*

sebelum masuk ke tabung reaktor yang berada di dalam *tube furnace*. Aliran gas keluar disambungkan pada *gas sampler* yang dapat mengatur aliran menuju vent (*discharge*) atau menuju *Gas Chromatography* (*charge*) sehingga dapat diambil data *peak* yang terdeteksi serta *peak area* masing-masing komponen. Aliran gas ke vent disambungkan *bubble soap meter* yang berfungsi untuk mengetahui laju alir. Struktur *gauze* secara lebih detail dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Gauze yang telah dibentuk: (a) cross section, (b) tampak samping.

Persiapan katalis dengan perbandingan atomik Ni:Cu:Al sebesar 2:1:1 dilakukan dengan metode sol-gel. Selanjutnya, katalis dilapiskan pada substrat *gauze* dengan metode *dip-coating*. Kemudian, dilakukan uji kinerja reaktor dengan variabel yang divariasikan yaitu: *space time* (0,0006; 0,0032; dan 0,006 g-kat·min/mL), temperatur (700 °C, 750 °C, 800 °C), serta komposisi gas umpan CH₄: H₂ (1:0, 4:1, dan 1:1). Semua variasi tersebut menggunakan katalis baru yang dibuat bersamaan. Adapun kinerja reaktor yang diuji yaitu konversi metana (X_{CH₄}), kemurnian hidrogen, dan perolehan karbon sesuai dengan persamaan sebagai berikut:

$$X_{CH_4} = \frac{[(CH_4)_{in} - (CH_4)_{out}]}{(CH_4)_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{kemurnian}_{H_2} = \frac{[H_2]_{\text{produk}}}{\text{total produk gas dalam reaktor}} \times 100\% \quad (2)$$

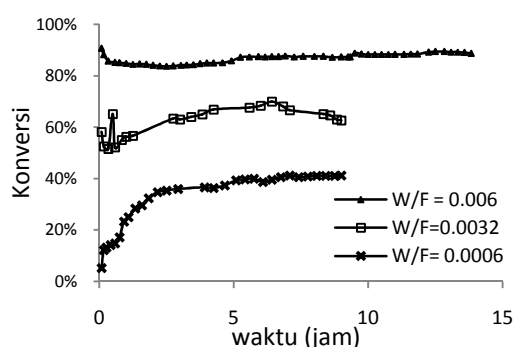
$$\text{Yield}_{C_4} = \frac{\text{massa karbon yang dihasilkan}}{\text{massa katalis}} \times 100\% \quad (3)$$

Terakhir adalah melakukan analisis SEM nanokarbon hasil percobaan variasi komposisi gas umpan untuk mengetahui pengaruhnya terhadap kualitas nanokarbon yang dihasilkan.

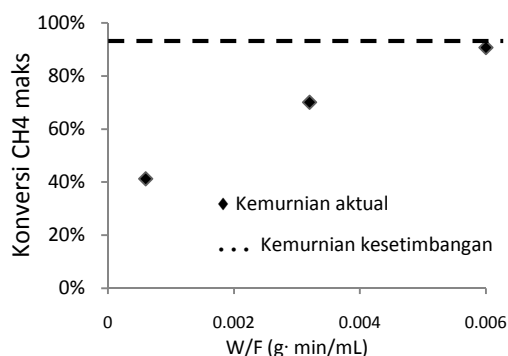
3. Hasil dan Pembahasan

Pengaruh *Space Time* terhadap Konversi

Pengaruh *space time* terhadap konversi sepanjang waktu dapat dilihat pada Gambar 3. Untuk masing-masing *space time* tidak terjadi penurunan konversi yang signifikan untuk 9 jam pertama proses berlangsung. Hal ini mengindikasikan kestabilan katalis cukup baik untuk temperatur operasi 700 °C sehingga reaksi dapat terus berlanjut dengan baik sampai waktu tertentu. Pada W/F rendah terjadi kenaikan konversi seiring dengan kenaikan waktu reaksi, sedangkan W/F tinggi konversi tinggi sudah terjadi di awal reaksi.



Gambar 3. Profil konversi metana terhadap waktu untuk berbagai *space time*.

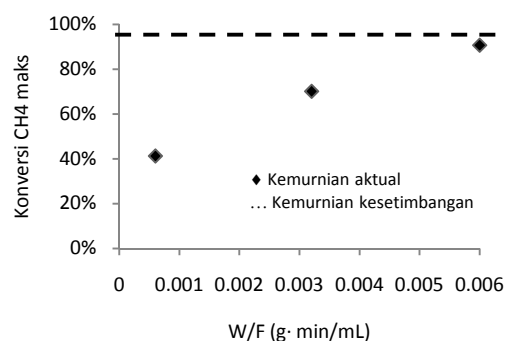


Gambar 4. Profil konversi metana maksimum terhadap *space time*.

Gambar 4 memperlihatkan bahwa semakin tinggi *space time*, maka hasil konversi reaksi akan semakin mendekati konversi kesetimbangan (dihitung berdasarkan konstante kesetimbangan dengan persamaan van't Hoff), yang merupakan nilai konversi maksimal yang dapat dicapai pada temperatur 700 °C dan tekanan 1 atm. Hal ini terjadi karena semakin tinggi *space time*, dengan loading katalis yang sama, berarti semakin kecil laju alir. Artinya, waktu kontak katalis dengan reaktan akan semakin lama sehingga lebih banyak metana yang dapat terkonversi.

Pengaruh *Space Time* terhadap Kemurnian Hidrogen

Kemurnian hidrogen adalah rasio antara volum hidrogen pada keluaran terhadap volum total keluaran. Pengaruh *space time* terhadap kemurnian hidrogen dapat dilihat pada Gambar 5. Kemurnian hidrogen ini menggambarkan berapa banyak produk hidrogen yang terbentuk. Oleh karena itu, nilai kemurnian hidrogen berbanding lurus dengan konversi metana.

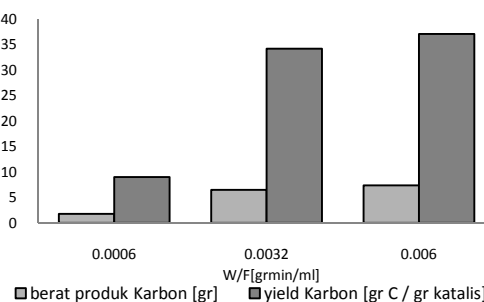


Gambar 5. Profil kemurnian hidrogen maksimum terhadap *space time*.

Semakin tinggi konversi metana semakin banyak hidrogen yang terbentuk sehingga kemurnian hidrogen pun semakin tinggi.

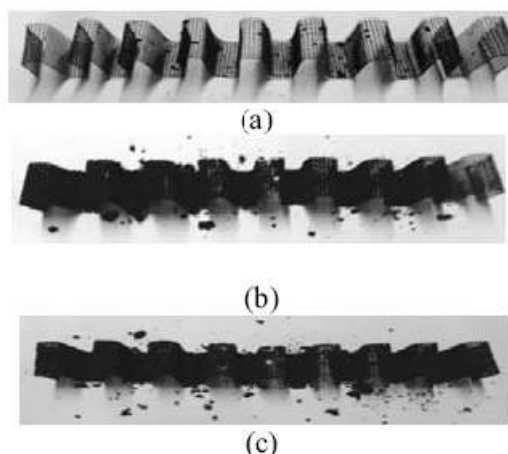
Pengaruh *Space Time* terhadap Perolehan Karbon

Pengaruh *space time* terhadap perolehan karbon terlihat pada Gambar 6 di bawah ini.



Gambar 6. Perbandingan Perolehan karbon terhadap variasi *space time*.

Perolehan karbon paling tinggi didapat saat W/F = 0,006 g-kat·min/mL. Semakin tinggi tinggi W/F menghasilkan perolehan yang tinggi pula. Hal ini juga dipengaruhi oleh waktu reaksi yang dilakukan lebih lama, yaitu hampir selama 14 jam untuk W/F=0,006 g-kat·min/mL.

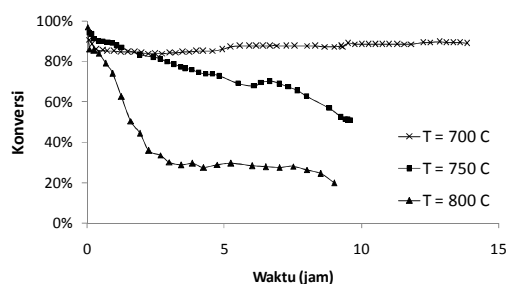


Gambar 7. Hasil nanokarbon pada: (a) 0,0006 (b) 0,0032 (c) 0,006 gr kat min/mL.

Gambar 7 di atas menunjukkan juga secara visual hasil nanokarbon yang didapat.

Pengaruh Temperatur terhadap Konversi

Gambar 8 merepresentasikan pengaruh temperatur terhadap konversi metana.



Gambar 8. Profil konversi metana terhadap waktu untuk berbagai temperatur.

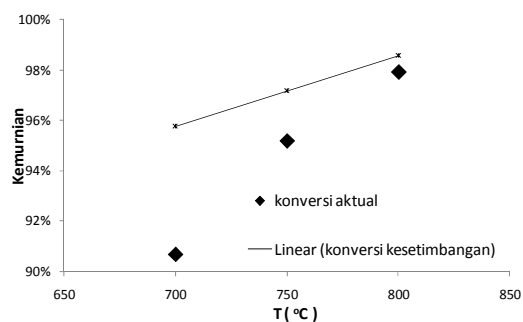
Terlihat bahwa semakin tinggi temperatur, seharusnya semakin tinggi konversi, namun demikian hal ini tidak terjadi karena semakin tinggi temperatur mempercepat terjadinya deaktivasi yang menyebabkan konversi menurun. Deaktivasi tersebut kemungkinan besar terjadi karena sintering katalis. Sintesis bisa diabaikan bila temperatur operasi berada di bawah temperatur Raman, yaitu 0,5 titik lebur logam katalis yang dipakai (Chen dkk., 2000). Pada percobaan ini, digunakan inti aktif nikel yang paling banyak komposisinya di dalam katalis dan memiliki titik lebur 1452 °C. Sehingga operasi pada temperatur 700 °C, konversi cukup stabil bahkan sampai jam ke-14 karena masih berada di bawah temperatur Raman. Saat temperatur 750 °C dan 800 °C, deaktivasi

terlihat semakin cepat seiring meningkatnya temperatur.

Hasil ini sejalan dengan penelitian yang dilakukan oleh Zavarukhin dan Kuvshinov (2004). Laju spesifik pembentukan karbon semakin tinggi semakin cepat turun seiring meningkatnya temperatur.

Pengaruh Temperatur terhadap Kemurnian Hidrogen

Gambar 9 menunjukkan pengaruh temperatur terhadap kemurnian hidrogen.

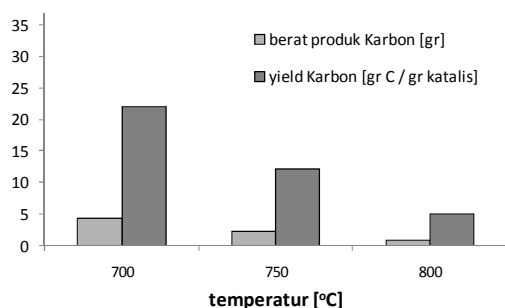


Gambar 9. Profil kemurnian hidrogen maksimum terhadap temperatur.

Terlihat pada Gambar 9 bahwa semakin tinggi temperatur, kemurnian hidrogen maksimum (terjadi pada awal reaksi) semakin tinggi pula. Pada temperatur tinggi kemurnian hidrogen maksimum yang dicapai semakin mendekati kemurnian hidrogen pada kondisi kesetimbangan. Namun demikian, seperti halnya yang terjadi pada konversi, semakin tinggi temperatur terjadi penurunan nilai kemurnian hidrogen (waktu reaksi > 0) yang semakin cepat pula dikarenakan deaktivasi katalis.

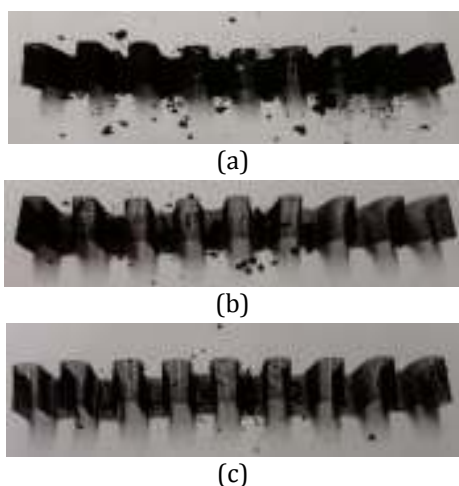
Pengaruh Temperatur terhadap Perolehan Karbon

Untuk waktu reaksi yang sama, yaitu 9 jam, perolehan karbon setelah uji reaksi pada temperatur 750 °C lebih besar daripada perolehan karbon pada temperatur 800°C walaupun konversi maksimum yang dicapai lebih kecil. Hal ini dapat terjadi karena laju penurunan konversi pada temperatur 750 °C lebih lambat sehingga produk karbon yang dihasilkan lebih banyak dibandingkan perolehan karbon pada temperatur reaksi 800°C. Sedangkan pada temperatur 700 °C dihasilkan perolehan paling banyak yaitu 37,07 gram karbon/gram katalis setelah reaksi berlangsung selama hampir 14 jam (Gambar 10).



Gambar 10. Perbandingan Perolehan karbon terhadap variasi temperatur.

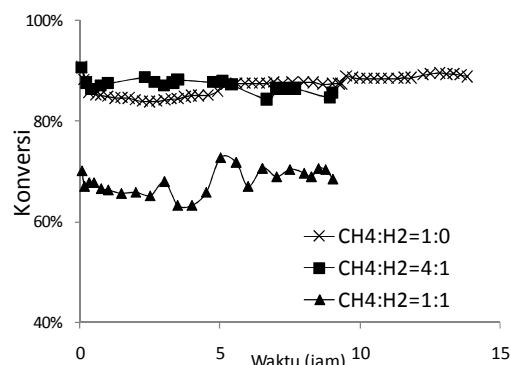
Hasil karbon secara visual dapat dilihat pada Gambar 11. Hasil ini sejalan dengan penelitian Ju dkk. (2005) bahwa untuk penggunaan katalis berbasis nikel, perolehan karbon semakin menurun seiring naiknya temperatur dari 873-1073 K.



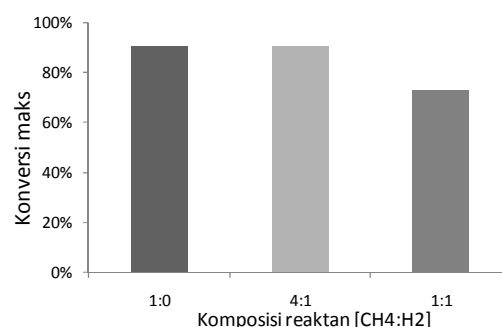
Gambar 11. Hasil nanokarbon (hitam) pada: (a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C.

Pengaruh Rasio Umpan terhadap Konversi

Gambar 12 menunjukkan pengaruh rasio umpan pada konversi metana terhadap waktu. Dari pengujian dengan rasio umpan ($\text{CH}_4:\text{H}_2$) yang berbeda, didapat bahwa komposisi 1:0 (metana murni) memberikan nilai konversi maksimum yang paling tinggi, yaitu 90,66% dengan konversi rata-rata 87,05%. Sedangkan pada komposisi $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 4:1$ konversi maksimum metana adalah 90,47%, dengan konversi rata-rata 87%. Dan pada $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 1:1$, konversi tertinggi metana adalah 72,73%, dengan konversi rata-rata 67,98%.



Gambar 12. Konversi metana vs waktu untuk berbagai rasio umpan.

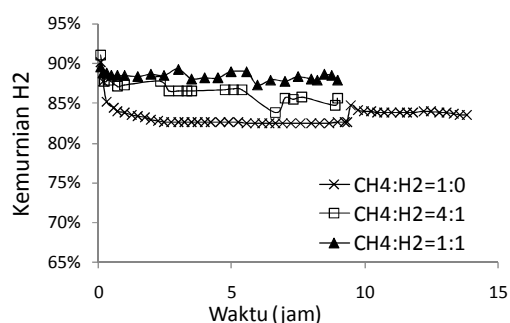


Gambar 13. Konversi metana maksimum terhadap rasio umpan.

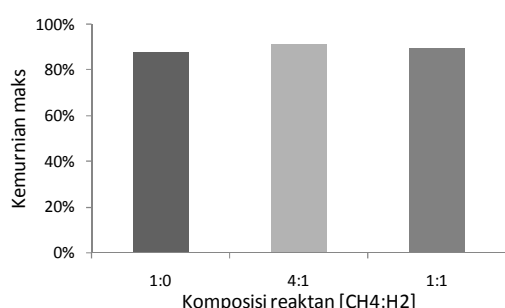
Gambar 13 menunjukkan bahwa semakin besar komposisi hidrogen pada reaktan, maka konversi maksimum yang bisa dicapai semakin kecil. Konversi maksimal semakin kecil seiring peningkatan konsentrasi (tekanan parsial) hidrogen pada reaktan. Semakin banyaknya partikel hidrogen dalam reaktor akan semakin menghalangi kontak metana dengan inti katalis dan mengakibatkan kemungkinan metana terkonversi menjadi lebih kecil.

Pengaruh Rasio Umpan terhadap Kemurnian Hidrogen

Pengaruh rasio umpan terhadap kemurnian hidrogen dapat dilihat pada Gambar 14. Jika penambahan jumlah hidrogen pada reaktan tidak diperhitungkan pada keluaran reaktor, maka akan didapati bahwa kemurnian hidrogen akan semakin kecil seiring kandungan hidrogen pada reaktan. Hal ini karena kemurnian hidrogen berbanding lurus dengan konversi sehingga pengaruh yang dihasilkan dari variasi rasio umpan juga menjadi sejalan.



Gambar 14. Profil kemurnian hidrogen terhadap waktu.

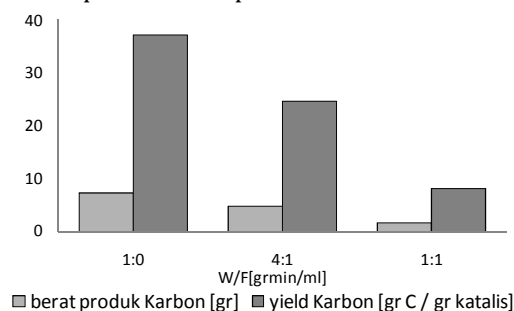


Gambar 15. Profil kemurnian hidrogen maksimum terhadap rasio umpan.

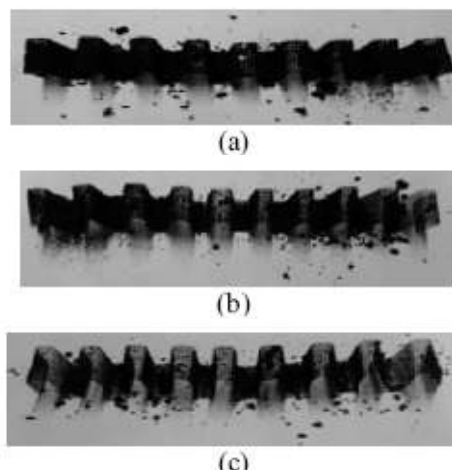
Pada Gambar 15, nilai kemurnian hidrogen maksimal pada komposisi 4:1 yang lebih besar dari nilai kemurnian hidrogen pada komposisi 1:1 disebabkan nilai konversi metana yang lebih besar pada komposisi 4:1 walaupun jumlah hidrogen pada masukannya lebih kecil.

Pengaruh Rasio Umpan terhadap Perolehan Karbon

Untuk waktu reaksi yang sama, uji reaksi dengan komposisi hidrogen yang lebih kecil memberikan perolehan karbon yang lebih besar seperti terlihat pada Gambar 16.



Gambar 16. Perbandingan Perolehan karbon terhadap variasi rasio umpan.

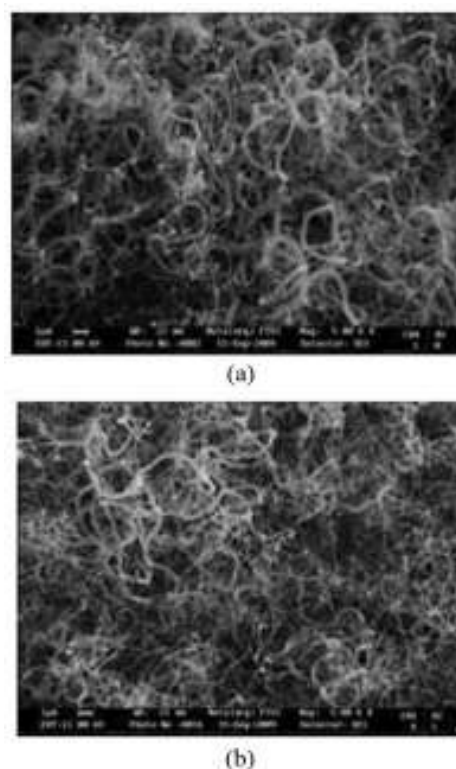


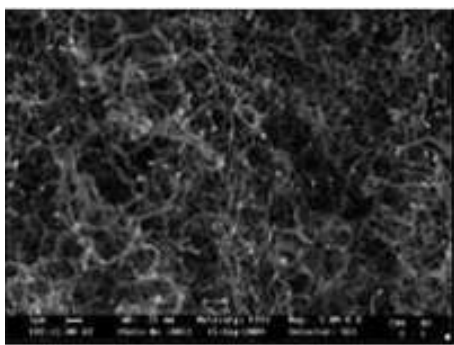
Gambar 17. Nanokarbon, hasil komposisi umpan CH₄/H₂. (a) 1/0, (b) 4/1, (c) 1/1.

Metana yang semakin murni sebagai reaktan membuat kemungkinan kontak dengan katalis lebih besar sehingga konversi semakin besar dan pada akhirnya akan meningkatkan jumlah perolehan karbon (Gambar 17). Hasil ini sejalan dengan hasil eksperimen Zavarukhin dan Kuvshinov (2004).

Pengaruh Rasio Umpan terhadap Struktur Karbon

Pengaruh umpan terhadap morfologi nanokarbon terlihat pada Gambar 18 di bawah ini.





(c)

Gambar 18. Foto SEM nanokarbon hasil gas umpan $\text{CH}_4:\text{H}_2$, (a) 1:0, (b) 4:1, (c) 1:1.

Hasil SEM seperti terlihat pada Gambar 18 menunjukkan bahwa penambahan hidrogen mempengaruhi keseragaman struktur (diameter) produk nanokarbon. Semakin besar komposisi hidrogen pada reaktan, semakin kecil dan seragam diameter nanokarbon yang dihasilkan. Berdasarkan penelitian ini, struktur (diameter) yang paling merata adalah saat campuran reaktan metana dan hidrogen dengan komposisi $\text{CH}_4:\text{H}_2 = 1:1$.

1. Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini, dapat disimpulkan beberapa hal berikut:

1. Semakin tinggi *space time*, kinerja reaktor semakin baik. *Space time* yang paling baik adalah 0,006 gr kat min/mL dengan hasil konversi metana, kemurnian hidrogen, serta perolehan karbon secara berturut-turut adalah 90,66%, 90,16%, dan 37,07 gram karbon/gram katalis.
2. Pengaruh temperatur terhadap kinerja reaktor adalah meningkatkan konversi maksimal dan kemurnian hidrogen maksimal yang didapat. Namun, kenaikan konversi maksimal dan kemurnian hidrogen maksimal yang dicapai tidak signifikan dibandingkan dengan laju penurunannya sebagai fungsi waktu reaksi karena terjadi sintering katalis. Hal ini berakibat pada hasil perolehan karbon yang semakin kecil seiring naiknya temperatur. Dengan demikian, temperatur reaksi yang memberikan kinerja yang baik adalah 700 °C.
3. Keberadaan gas hidrogen pada umpan mengakibatkan semakin kecilnya konversi maksimum dan perolehan karbon yang didapat, tetapi dapat membuat keseragaman struktur (diameter)

nanokarbon dengan ukuran yang lebih kecil.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada pihak-pihak yang telah mendukung sehingga penelitian ini dapat berjalan, khususnya kepada Kementerian Negara Riset dan Teknologi sebagai penyandang dana melalui Program Insentif Tahun Anggaran 2009, KP-2009-1707.

Daftar Pustaka

Chen, J.; Li, Y.; Ma, Y.; Qin, Y.; Chang, L., *Formation of bamboo-shaped carbon filaments and dependence of their morphology on catalyst composition and reaction conditions*, Carbon, 2000, Vol. 39(10), 1467-1475.

Chen, J.; Li, Y.; Li, Z.; Zhang, X., *Production of CO_x-free Hydrogen and Nanocarbon by Direct Decomposition of Undiluted Methane on Ni-Cu-Alumina Catalyst*, Applied Catalysis A: General, 2004, Vol. 269(1-2), 179-186.

Ju, Y.; Li, F.; Wei, R., *Methane decomposition into carbon fibers over coprecipitated nickel based catalyst*, Journal of Natural Gas Chemistry, 2005, Vol. 14(2), 101-106.

Lal, A., *Effect of Gas Composition and Carbon Activity on the Growth of Carbon Nanotubes*, Master Thesis, University of Florida, Gainesville, Florida, USA, 2003.

Muharam, Y.; Purwanto, W. W.; Afianty, A., *Production of Carbon Nanotubes and Hydrogen from Methane Decomposition in the Reactor with a Structured Catalyst*, in Proceeding of 14th Regional Symposium of Chemical Engineering (RSCE), 6-7 December 2007, Yogyakarta, Indonesia, 2007.

Muradov, N., *Catalysis of Methane Decomposition over Elemental Carbon*, Catalysis Communications, 2001, Vol. 2(3-4), 89-94.

Zavarukhin, S. G.; Kuvshinov, G. G., *The Kinetic Model of formation of nanofibrous Carbon from $\text{CH}_4\text{-H}_2$ mixture over a high loaded nickel catalyst with Consideration for the Catalyst Deactivation*, Applied Catalyst A: General, 2004, Vol. 272(1-2), 219-277.