WASTE PLASTIC CONVERSION INTO HIGH-VALUE PRODUCTS USING ZEOLITE BASED CATALYSTS

UMA DWIVEDI

CENTRE FOR RURAL DEVELOPMENT AND TECHNOLOGY
INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

APRIL 2023

WASTE PLASTIC CONVERSION INTO HIGH-VALUE PRODUCTS USING ZEOLITE BASED CATALYSTS

By

UMA DWIVEDI

CENTRE FOR RURAL DEVELOPMENT AND TECHNOLOGY

Submitted

in fulfilment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy

to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

APRIL 2023

Dedicated to

My Parents

CERTIFICATE

This is to certify that the thesis entitled, **"WASTE PLASTIC CONVERSION INTO HIGH-VALUE PRODUCTS USING ZEOLITE BASED CATALYSTS"** being submitted by **Ms. Uma Dwivedi** to the Indian Institute of Technology Delhi for the award of Doctor of Philosophy is a record of bonafide research work carried out by her under our guidance and supervision in conformity with the rules and regulations of Indian Institute of Technology Delhi.

The research report and results presented in this thesis have not been submitted, in part or full, to any other university or institute for the award of any degree or diploma.

Dr. S. N. Naik

Professor,

Centre for Rural Development and Technology

Indian Institute of Technology Delhi

New Delhi-110016

Dr. K. K. Pant

Professor,

Department of Chemical Engineering

Indian Institute of Technology Delhi

New Delhi-110016

ACKNOWLEDGMENTS

To begin with, I would like to thank my supervisors, Dr. S. N. Naik, Professor, Center for Rural Development and Technology and Dr. K. K. Pant, Professor, Department of Chemical Engineering, IIT Delhi for their motivation, inspiration, and keen interest throughout my research work. Over the last six years, they have been my mentors and a huge source of inspiration. Despite having very busy schedules, they have always reviewed all my theoretical and experimental results, reports, journal papers and thesis progress and provided their valuable suggestions to improve the quality of my research work. Without their unconditional support, the research work presented here would not have been possible for me. It was a fortunate and unforgettable experience to work under their reflective and admired guidance. Their friendly natures and endless kindness can't be thanked adequately here.

I am profoundly thankful to my supervisors, Dr. S. N. Naik and Prof. K. K. Pant, for providing me the opportunity to avail all the facilities required during the course of my research work.

I am thankful to Prof. V. K. Vijay, Prof. J. K. Sahu and Prof. Divesh Bhatia for their encouragement, constant support, critical reviews, and valuable suggestions throughout my research work. I also wish to thank the other faculty members and office staff of the Department.

Defence Research and Development Organisation-Life Sciences Research Board (DRDO-LSRB) is highly acknowledged for providing funding to avail research facilities during my PhD work.

I was fortunate to have an excellent, exhaustive and friendly environment in the Chemical reaction engineering, Green and Sustainable Engineering and Fluid Extraction laboratories, which facilitated my research work to a great deal.

I am highly thankful to Mr. Vishesh Kumar and Mr. Krishna Kumar for their constant help in every possible way to carry forward my research work.

I am grateful to my colleagues at IIT Delhi, Dr. Rohit Kumar, Dr. Kaushal R. Parmar, Mr. Prashant Jadhao, Dr. Ashish Pandey, Dr. Sonal Asthana, Ms. Akshata, Ms. Shreya, Ms. Deepti, Mr. Rajan, Mr. Shashank, Mr. Sagar, Mr. Akshay, Ms. Shreya Tripathi, Ms. Nidhi Hans, Ms. Vidhi, Dr. Ajay Patel for their help and unconditional support during my research work.

I am also grateful to my close friends Dr. Abhijeet Thaker, Dr. Shabina Ashraf, and Dr. Deepak Jangra, Ms. Ritu for their concern, motivation, and support throughout.

I am also grateful to my extended family members Dr. Umesh Mishra, Dr. Jyoti Shukla, Dr. Pawan Mishra and Dr. Bhavna Dwivedi for their help, support, motivation, and everything throughout my PhD journey.

My appreciation is extended to Mr. Suchit Kumar Pal, Mr. Vijay Pal Singh, Mr. Mewalal Bhaiya, Mr. Ashish for their constant support whenever required.

I am grateful to Indian Institute of Technology Delhi (IITD) for providing me the financial assistantship during my research work.

I remain thankful to the library management staff, IIT Delhi for providing all the necessary material (books, e-journals, e-books etc.) to carry forward my research work.

I wish to thank all the vendors for their timely help in procuring the equipment, accessories, and chemicals I needed for my research work, and help me at short notice with their expertise when any equipment failed to perform.

I have no words to express motivation and inspiration given by my parents to me, whose courage through their life have been a spiritual inspiration to me and holds no bounds. Their encouraging words and deeds through these tough and emotional times will always remain in my heart and soul. I am grateful to my life partner Mr. Sourabh for his encouragement, support, and care throughout my research work. I am also thankful to my brothers (Santosh and Rajesh Bhaiya) for their constant moral support and motivation during my studies. Their success stories have always been a source of inspiration and encouragement throughout my educational

journey. I cannot thank enough my whole family for having faith and trust in all my dreams and allowing to pursue my goals without any bindings.

Herewith I would like to thank all of those, who have directly or indirectly contributed to the realization of this thesis.

Last but not the least, a note of heartfelt devotion to almighty GOD, who has made me capable of accomplishing this task.

Uma Dwivedi

ABSTRACT

Among waste plastic treatment methods, plastic transformation into liquid hydrocarbons is the most promising route. Considering environmental and commercial aspects, plastic to liquid process is beneficial as it is a sustainable route producing liquid fuel (energy) from low-cost waste plastics. The process simultaneously overcomes challenges associated to waste plastic decomposition and increasing energy demand. Research communities are continuously working in this area and different processes have been explored. High temperature pyrolysis is well adopted for the plastic to liquid conversion using fixed and fluidized bed reactor units. In view of improving quality of liquid products, heterogeneous catalysts have been incorporated along with thermal treatment. Zeolites (USY/ZSM-5), SiO_2-Al_2O_3, and FCC type catalysts have been considered. Despite, available vast studies, plastic to liquid process is still facing limitation towards successful industrial implementation. Major obstacles are associated to high temperature requirement, poor liquid yield, higher selectivity of undesired heavier hydrocarbons and short catalyst cycle length. These aspects must be in consideration while developing suitable route and catalyst for plastic to liquid technology. In this context, present research work has been constructed exploring two-stage thermo-catalytic cracking of plastics towards production of fuel (such as Diesel and Gasoline) range of hydrocarbons using modified zeolite catalysts at relatively lower temperature.

As a first step, degradation profiles of polymers (PP, LDPE, and HDPE) with respect to temperature, heating rates and catalyst were investigated using thermogravimetric analyzer (TGA). Performing TGA experiments in presence and absence of catalyst (ZSM-5), polymer degradation kinetics was studied using non-isothermal models. Kissinger-Akahira-Sunnose (KAS), Starink, and Ozawa-Flynn-Wall (OFW) as non-isothermal models were tested to predict the kinetic parameters using TG thermal and catalytic degradation profiles upon polymer cracking. For the thermal decomposition of polymers temperature range was set up

to 800 ºC varying heating rates (specifically at 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, and 50 ºC/min). Activation energy corresponding to polymer degradation profiles was measured using iso-conversional methods. In kinetic results, activation energies for thermal decomposition of PP, LDPE and HDPE polymers were obtained as; 178 kJ/mol, 200 kJ/mol and 216 kJ/mol respectively. The values indicated that PP polymer requires low temperature to degrade, which is believed to be due to the branched structure of polypropylene. While the LDPE and HDPE plastics possessing linear structures require higher energy for degradation. In contrast, activation energies for catalytic degradation of the PP, LDPE and HDPE polymers were found as 130 kJ/mol, 140 kJ/mol and 145 kJ/mol respectively which was comparatively lower than the values observed in absence of catalyst. This corroborated that presence of catalyst strongly facilitated polymer cracking. In addition, degradation temperature range was found to be optimized between 300 to 400 ºC for the selected polymers (PP, LDPE, and HDPE). Overall obtained kinetic parameters using iso-conversional methods applied to TGA degradation profiles were very informative to carry forward the research work.

In parallel efforts, experimental studies were conducted to produce fuel range hydrocarbons degrading polymer mixtures (PP, LDPE, and HDPE). A bottom-up two-stage cracking approach was adopted using relatively lower pyrolysis temperature. Collected liquid products upon thermal and thermo-catalytic cracking at 350 °C were analysed using GC-MS, NMR, and IR techniques. In thermo-catalytic cracking, catalyst to plastic feed ratio was taken as 1:30. Catalytic cracking showed higher selectivity towards desired fuel range hydrocarbons as compared to the thermal cracking. Cat A (HZSM-5) and Cat B (5%Fe/HZSM-5) were used for the catalytic cracking in which Cat B resulted into 76 wt.% of liquid yield which was comparatively higher than that using Cat A (60 wt.%). Further, the GC-MS results confirmed that the liquid product collected upon catalytic cracking consisted of higher selectivity of fuel range (C_6-C_{20}) hydrocarbons; 66.39% with Cat B and 47.33% with Cat A. Whereas in case of

thermal cracking, selectivity towards C_6-C_{20} range hydrocarbons was comparatively low (27.39%). FT-IR, ^{1}H and ^{13}C NMR studies also indicated that the product obtained upon catalytic cracking possesses similar characteristics to that of conventional fuel (Diesel). XRD, NH_3-TPD, BET, FE-SEM, HR-TEM, XPS, and H_2-TPR techniques were used to examine the physiochemical properties of catalysts correlating with cracking performance. Characterization of commercial fuel (Diesel) was also performed to compare fuel properties of the liquid products obtained in the study.

In view of tuning hydrocarbon composition of liquid product, third study was performed using zeolite catalyst of different framework and SiO_2/Al_2O_3 ratio (30 and 55). Cat A (ZSM-5) and Cat C (MCM-22) having framework code MFI and MWW respectively were compared towards polymer (PP:LDPE:HDPE, 1:1:1) degradation at 350 °C using two-stage cracking approach. Obtained results revealed that upon polymer cracking, Cat C selectively provided C_7-C_{12} range (which is specifically a gasoline range) of hydrocarbons (99.12 %) as compared to Cat A which resulted into C_{13}-C_{20} range of hydrocarbons (73.19 %). This was attributed to unique framework (MWW) structure of Cat C having two independent pore channels. GC-MS, ^{1}H, ^{13}C NMR, and FT-IR techniques confirmed presence of diesel and gasoline range hydrocarbons using Cat A and Cat C respectively. Moreover, activity results indicated that acidity content over these catalysts on varying SiO_2/Al_2O_3 also affects the liquid yield and hydrocarbon distribution. For both Cat A and Cat C, lower SiO_2/Al_2O_3 (30) exhibiting higher acidity resulted into better yield towards fuel range of hydrocarbons compared to that for SAR-55. Physio-chemical properties of the catalysts were investigated using XRD, NH_3-TPD, N_2-physisorption (BET), FE-SEM, and EDX techniques and correlated with activity results.

In fourth study, attempts were made to produce value-added carbon nanotubes (CNTs) from plastic degradation along with liquid and gas products varying Fe content of Cat B. Being a profound source of carbon, plastics can be used as an effective raw material for the fabrication

of CNTs on which research communities are rigorously working due to its unique conducting and adsorbent properties. Effect of Fe loading (2 to 15 wt.%) was investigated towards CNTs formation upon two-step catalytic degradation of polymer mixture (PP, LDPE, and HDPE) at slightly higher temperature 400 ^{o}C. It was found that with the increase in Fe content, fraction of filamentous carbon (CNTs) was noted over spent catalyst surface and was confirmed by HR-TEM and FE-SEM analysis. At 400 ^{o}C, 5 wt.% of Fe addition showed higher deposition of CNTs over the catalyst due to possessing uniform distribution of Fe species. Formation of CNTs was further supported by I_D/I_G ratio as obtained via Raman profiles collected for spent Cat B having different Fe content. A gradual increase in I_D/I_G ratio (0.2 to 0.7) was obtained with the increase in Fe content which indicated that at higher loading (>5 wt. %), more deformed carbonaceous species (disordered sp^2 carbon) generated due to agglomeration of Fe species. In addition, yield and selectivity of liquid hydrocarbons was obtained comparatively higher for 5 wt.% Fe loaded Cat B at 400 ^{o}C which was in line with the second study. Hydrogen (H_2) selectivity was also found to be higher (51.34%) using 5 wt.% Fe loaded Cat B as compared to the rest catalysts. Overall, 5 wt.% Fe loading was optimum in terms of desired acidity and uniform metallic (Fe) distribution to produce fine CNTs at 400 ^{o}C along with liquid and H_2 production.

सार

प्लास्टिक का तरल हाइड्रोकार्बन में परिवर्तन सभी अपशिष्ट प्लास्टिक उपचार विधियों में सबसे आशाजनक मार्ग है। पर्यावरण और वाणिज्यिक पहलुओं के संदर्भ में, प्लास्टिक से तरल प्रक्रिया फायदेमंद है क्योंकि यह कम लागत वाले अपशिष्ट प्लास्टिक से तरल ईंधन (ऊर्जा) का उत्पादन करने वाला एक स्थायी मार्ग है। यह प्रक्रिया एक साथ अपशिष्ट प्लास्टिक अपघटन और बढ़ती ऊर्जा मांग से जुड़ी चुनौतियों पर काबू पाती है। अनुसंधान समुदाय इस क्षेत्र में लगातार काम कर रहे हैं और विभिन्न प्रक्रियाओं का पता लगा गया है। उच्च तापमान पाइरोलिसिस प्रक्रिया को फिक्स्ड और फ्लुइडाइज रिएक्टर इकाइयों का उपयोग करके प्लास्टिक से तरल बनाने के लिए अच्छी तरह से अपनाया जाता है। तरल उत्पादों की गुणवत्ता में सुधार के संदर्भ में, थर्मल उपचार के साथ विषम उत्प्रेरक को शामिल किया गया है। जिओलाइट्स (USY/ZSM-5), SiO_2-Al_2O_3 और FCC प्रकार के उत्प्रेरकों का उपयोग किया गया है। उपलब्ध विस्तार अध्ययन के बावजूद, प्लास्टिक से तरल प्रक्रिया अभी भी सफल औद्योगिक कार्यान्वयन की दिशा में बाधाओं का सामना कर रही है। प्रमुख बाधाएं उच्च तापमान की आवश्यकता, खराब गुणवत्ता वाले तरल, अवांछित भारी हाइड्रोकार्बन की उच्च चयनात्मकता और उत्प्रेरक की अस्थिरता से जुड़ी हैं। प्लास्टिक से तरल प्रौद्योगिकी के लिए उपयुक्त मार्ग और उत्प्रेरक विकसित करते समय इन पहलुओं पर विचार किया जाना चाहिए। इस संदर्भ में, अपेक्षाकृत कम तापमान पर, संशोधित जिओलाइट उत्प्रेरक का उपयोग करके ईंधन रेंज (जैसे डीजल और गैसोलीन) के

हाइड्रोकार्बन के उत्पादन के लिए प्लास्टिक के दो-चरणों में थर्मो-कैटेलिटिक क्रैकिंग की खोज के लिए प्रस्तुत शोध कार्य संपन्न किया गया है।

पहले कदम के रूप में, बहुलक (PP, LDPE और HDPE) के क्षरण प्रोफाइल की तापमान, ताप दर और उत्प्रेरक के संबंध में थर्मोग्रैविमेट्रिक विश्लेषण (TGA) का उपयोग करते हुए जांच की गई है। उत्प्रेरक (ZSM-5) की उपस्थिति और अनुपस्थिति में TGA का प्रयोग करते हुए, नॉन-आइसोथर्मल मॉडल का उपयोग करके बहुलक क्षरण कैनेटीक्स का अध्ययन किया गया। नॉन-आइसोथर्मल मॉडल के रूप में Kissinger-Akahira-Sunnose (KAS), Starink, और Ozawa-Flynn-Wall (OFW) का परीक्षण पॉलीमर क्रैकिंग पर TGA थर्मल और कैटेलिटिक क्षरण प्रोफाइल का उपयोग करके कैनेटीक् मापदंडों की भविष्यवाणी करने के लिए किया गया था। पॉलिमर थर्मल अपघटन के लिए तापमान रेंज 800 °C तक अलग-अलग ताप दर (विशेष रूप से 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, और 50 °C/min) प्रयोग करते हुए स्थापित किया गया था। बहुलक क्षरण प्रोफाइल के अनुरूप सक्रियण ऊर्जा को आइसो-रूपांतरण विधियों का उपयोग करके मापा गया था। कैनेटीक् परिणामों में, PP, LDPE और HDPE पॉलिमर के थर्मल अपघटन के लिए क्रमशः 178 kJ/mol, 200 kJ/mol और 216 kJ/mol सक्रियण ऊर्जा प्राप्त की गई। सक्रियण ऊर्जा परिणामों ने संकेत दिया कि PP बहुलक क्षरण के लिए कम तापमान की आवश्यकता होती है, जिसका कारण PP की शाखित संरचना है। जबकि रैखिक संरचनाओं वाले LDPE और HDPE प्लास्टिक को क्षरण के लिए उच्च ऊर्जा की आवश्यकता होती है।

इसके विपरीत, PP, LDPE और HDPE पॉलिमर के उत्प्रेरक क्षरण के लिए सक्रियण ऊर्जा क्रमशः 130 kJ/mol, 140 kJ/mol और 145 kJ/mol पाई गई जोकि उत्प्रेरक की अनुपस्थिति में देखे गए मूल्यों से तुलनात्मक रूप में कम थी। इसने पुष्टि की कि उत्प्रेरक की उपस्थिति ने पॉलिमर क्रैकिंग को दृढ़ता से सुगम बनाया। इसके अलावा, चयनित पॉलिमर (PP, LDPE, और HDPE) के लिए क्षरण तापमान 300 से 400 °C के बीच अनुकूलित पाया गया। समग्र रूप से, TGA क्षरण प्रोफाइल पर लागू आइसो-रूपांतरण विधियों का उपयोग करते हुए प्राप्त कैनेटीक् पैरामीटर प्रस्तुत कार्य को आगे बढ़ाने के लिए बहुत जानकारीपूर्ण थे।

समानांतर प्रयासों में, ईंधन श्रेणी के हाइड्रोकार्बन का उत्पादन करने के लिए प्रायोगिक बहुलक (PP, LDPE, और HDPE मिश्रण) क्षरण अध्ययन किए गए थे। अपेक्षाकृत कम पाइरोलिसिस तापमान का उपयोग करके एक बॉटम-अप टू-स्टेज क्रैकिंग दृष्टिकोण अपनाया गया था। 350 °C तापमान पर, थर्मल और थर्मो-कैटेलिटिक क्रैकिंग द्वारा एकत्रित तरल उत्पादों का GC-MS, NMR और FT-IR तकनीकों का उपयोग करके विश्लेषण किया गया। थर्मो-कैटेलिटिक क्रैकिंग में, प्लास्टिक और उत्प्रेरक के अनुपात को 1:30 के रूप में लिया गया था। थर्मल क्रैकिंग की तुलना में कैटेलिटिक क्रैकिंग ने वांछित ईंधन रेंज हाइड्रोकार्बन के प्रति उच्च चयनात्मकता दिखाई। कैटेलिटिक क्रैकिंग के लिए Cat A (HZSM-5) और Cat B (5%Fe/HZSM-5) का उपयोग किया गया था, जिसमें Cat B ने 76 wt.% द्रव यील्ड दिया, जोकि Cat A (60 wt.%) का उपयोग करते हुए प्राप्त द्रव यील्ड की तुलना में अधिक था।

इसके अलावा, GC-MS परिणामों ने पुष्टि की, कि उत्प्रेरक क्रैकिंग द्वारा एकत्रित तरल उत्पाद में ईंधन रेंज (C_6-C_{20}) हाइड्रोकार्बन की उच्च चयनात्मकता शामिल है; Cat B के साथ 66.39% और Cat A के साथ 47.33% प्राप्त हुई, जबकि थर्मल क्रैकिंग में, C_6-C_{20} रेंज हाइड्रोकार्बन के प्रति चयनात्मकता (27.39%) तुलनात्मक रूप से कम थी। FT-IR, ^1H और ^{13}C NMR अध्ययनों ने यह भी संकेत दिया कि उत्प्रेरक क्रैकिंग द्वारा प्राप्त उत्पाद में पारंपरिक ईंधन (डीजल) के समान गुण हैं। क्रैकिंग परिणामों से संबंधित उत्प्रेरकों के भौतिक-रासायनिक गुणों की जांच करने के लिए XRD, NH_3-TPD, BET, FE-SEM, HR-TEM, XPS, और H_2-TPR तकनीकों का उपयोग किया गया था। प्राप्त तरल उत्पादों के गुणों की तुलना करने के लिए व्यावसायिक तरल ईंधन (डीजल) का विश्लेषण भी किया गया है।

तीसरे अध्ययन में, तरल उत्पाद की गुणवत्ता में परिवर्तन के संबंध में, दो विभिन्न संरचना और SiO_2/Al_2O_3 अनुपात (30 और 55) वाले जिओलाइट उत्प्रेरक का उपयोग किया गया था। उत्प्रेरकों, Cat A (ZSM-5) और Cat C (MCM-22), जोकि क्रमशः MFI और MWW संरचना कोड रखते हैं, की तुलना दो-चरण क्रैकिंग दृष्टिकोण का उपयोग करते हुए 350 °C तापमान पर बहुलक (PP: LDPE: HDPE, 1:1:1) क्षरण के लिए की गई थी। प्राप्त परिणामों से पता चला कि Cat C ने Cat A की तुलना में पॉलिमर क्रैकिंग होने पर, चुनिंदा रूप से C_7-C_{12} रेंज के हाइड्रोकार्बन (जो विशेष रूप से एक गैसोलीन रेंज है) की चयनात्मकता (99.12%) दिखाइ, जबकी Cat A के द्वारा C_{13}-C_{20} रेंज (73.19%) के हाइड्रोकार्बन प्राप्त हुए। Cat C

के दो स्वतंत्र चैनलों वाले अद्वितीय (MWW) संरचना के कारण ही यह परिणाम प्राप्त हुए। ^{1}H, ^{13}C NMR, और FT-IR तकनीकों ने क्रमशः Cat A और Cat C के द्वारा प्राप्त डीजल और गैसोलीन श्रेणी के हाइड्रोकार्बन की पुष्टि की। इसके अलावा, गतिविधि के परिणामों ने संकेत दिया कि SiO_2/Al_2O_3 परवर्तित करते हुए उत्प्रेरकों की अम्लता भी तरल यील्ड और हाइड्रोकार्बन वितरण को प्रभावित करती है। Cat A और Cat C दोनों उत्प्रेरको के साथ, कम SiO_2/Al_2O_3 (30) पर उच्च अम्लता रखते हुए, अधिक SiO_2/Al_2O_3 (55) की तुलना में ईंधन रेंज के हाइड्रोकार्बन की बेहतर उपज प्राप्त हुई. XRD, NH_3-TPD, BET, FE-SEM और EDX तकनीकों का उपयोग करके उत्प्रेरकों के भौतिक-रासायनिक गुणों की जांच की गई और गतिविधि परिणामों के साथ सहसंबद्ध किया गया।

चौथे अध्ययन में, Cat B के Fe भाग को परिवर्तित करते हुए, तरल और गैस उत्पादों के साथ-साथ प्लास्टिक क्षरण से मूल्यवर्धित कार्बन नैनोट्यूब (CNTs) का उत्पादन करने का प्रयास किया गया है। कार्बन का एक गहरा स्रोत होने के नाते, प्लास्टिक को एक प्रभावी कच्चे माल के रूप में CNTs के निर्माण के लिए इस्तेमाल किया जा सकता है, जिस पर अनुसंधान समुदाय कड़ाई से काम कर रहे हैं। CNTs के उत्पादन की दिशा में, बहुलक मिश्रण (PP, LDPE, और HDPE) के दो-चरणीय उत्प्रेरक क्षरण पर Fe भाग (2 से 15 wt.%) के प्रभाव की जांच 400 ^{o}C तापमान पर की गई है। अध्ययन में यह पाया गया कि Fe भाग में वृद्धि के साथ, प्रयुक्त उत्प्रेरक की सतह पर फिलामेंटस कार्बन (CNTs) का अंश है और इसकी पुष्टि

HR-TEM और FE-SEM तकनीक द्वारा की गई। 5 wt.% भाग के उपयोग पर, Fe के समान वितरण के कारण, 400 ^{o}C तापमान पर, उत्प्रेरक ने CNTs का उच्च जमाव दिखाया। आगे के अध्ययन में, CNTs के गठन को I_D/I_G अनुपात द्वारा समर्थित किया गया, जोकि विभिन्न Fe भाग वाले स्पेंट उत्प्रेरकों के लिए एकत्रित Raman प्रोफाइल के माध्यम से प्राप्त किया गया। Fe भाग में वृद्धि के साथ, I_D/I_G अनुपात में एक क्रमिक वृद्धि (0.2 से 0.7) देखी गई, जिसने संकेत दिया कि उच्च Fe भाग (>5 wt.%) पर, Fe के भारी जमाव के कारण अधिक विकृत कार्बनयुक्त प्रजातियां (विकृत sp^2 कार्बन) उत्पन्न होती हैं। इसके अलावा, तरल हाइड्रोकार्बन की यील्ड और चयनात्मकता, 5 wt.% Fe भाग वाले Cat B के लिए 400 ^{o}C पर तुलनात्मक रूप से अधिक प्राप्त की गई थी जोकि दूसरे अध्ययन के अनुरूप थी। बाकी उत्प्रेरकों की तुलना में 5 wt.% Fe भाग वाले Cat B का उपयोग करके हाइड्रोजन (H_2) की चयनात्मकता (51.34%) भी अधिक देखी गई। कुल मिलाकर, 5 wt.% Fe भाग वाला उत्प्रेरक, वांछित अम्लता और समान Fe वितरण रखते हुए, तरल और H_2 उत्पादन के साथ-साथ 400 ^{o}C पर बेहतर गुणवत्ता वाली CNTs का निर्माण करने के लिए उच्चतम पाया गया।

TABLE OF CONTENTS

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES

NOMENCLATURE

W_i	Initial weight
W_t	Weight at time (t)
W_∞	Residue weight at end of reaction
Ea	Activation energy
T_o	Onset temperature
T_e	End temperature
k(T)	Rate constant
f(α)	Reaction model
S_{BET}	BET surface area (m^2/g)
S_{micro}	Micropore surface area (m^2/g)
S_{ext}	External surface area (m^2/g)
V_{micro}	Micropore volume (cm^3/g)
I_D	Intensity of D band in Raman spectra
I_G	Intensity of G band in Raman spectra
Af(α)	Pre-exponential factor

Greek letters

λ	Wavelength
θ	Diffraction angle
α	Conversion
β	Heating rate

Acronyms

PP	Polypropylene
LDPE	Low density polyethylene
HDPE	High density polyethylene
PVC	Polyvinyl chloride
MFI	Zeolite framework code
MWW	Zeolite framework code
AE	Activation energy
MSW	Municipal solid waste
TGA	Thermo-gravimetric analysis
DTG	Differential thermal gravimetry
SAR	Silica alumina ratio (SiO_2/Al_2O_3)
MCM-22	Mobil Composition of Matter-22
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil-5
MWW	Framework code (International zeolite association)
MFI	Framework code (International zeolite association)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
NMR	Nuclear magnetic resonance
GC-MS	Gas chromatography mass spectrometry
FE-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscope
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
TPD	Temperature programmed desorption
TPR	Temperature programmed reduction
HR-TEM	High Resolution-Transmission electron micrographs
TCD	Thermal Conductivity Detector

FID	Flame Ionization Detector
OFW	Ozawa-Flynn and Wall
KAS	Kissinger-Akahira-Sunnose