

ДЕЗАКТИВАЦИЯ И РЕГЕНЕРАЦИЯ HZSM-5 ПРИ АРОМАТИЗАЦИИ ПАРОВ ПИРОЛИЗА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ: ОТ ПРИРОДЫ КОКСА К ИНТЕГРАЛЬНОЙ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА

Шерзод Шоимович Менглиев¹, Хикматулло Абдулазизович Насуллаев¹, Шухрат Ташматович Гуломов¹, Руслан Серверович Хабилов^{1,*}, Мунаввар Онгарбой кизи Аметова¹, Муниса Нематжон кизи Меркулова¹¹ Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

* Corresponding author: Khabipovruslan@gmail.com

ARTICLE INFO

Dates:

Received: 14.09.2026

Revised: 23.09.2026

Accepted: 30.09.2026

DOI:

10.66960/jof.3093-8899.00042

Copyright:

CC BY 4.0

АННОТАЦИЯ

Представлен критический обзор механизмов дезактивации и регенерации HZSM-5 применительно к двухстадийной ароматизации паров пиролиза горючих сланцев. Показано, что оценка катализатора по одному свежему циклу систематически переоценивает технологическую ценность материалов с высокой начальной кислотностью, если она сопровождается быстрым блокированием микропор и ростом полиароматического кокса. Предложена многоуровневая модель состояния катализатора, объединяющая количество кокса, его локализацию, степень конденсации, потерю микропористого объема, изменение доступной Brønsted/Lewis-кислотности и восстановление структуры после окислительной регенерации. Для периодического пиролиза предложена адаптация принципа коррекции на временную изменчивость состава подаваемых паров: сравнение активности должно проводиться при эквивалентной накопленной нагрузке паров или с параллельным контрольным образцом свежего катализатора. Основным показателем предлагается интегральная производительность $\sum m(\text{MAU})/m_{\text{кат},0}$ за серию реакция–регенерация, дополненная коэффициентом восстановления активности и удельным образованием кокса. На основе литературы по сланцам, пиролизным маслам и другим сложным углеводородным потокам сформирована программа не менее пяти циклов с характеристикой свежего, отработанного и регенерированного HZSM-5 методами XRD, N₂-адсорбции, NH₃-TPD/пиридин-FTIR и TGA/TPO; рамановская спектроскопия предлагается для независимой оценки степени упорядоченности углеродистых отложений. Научный вклад настоящего обзора состоит в переходе от статического понятия «активность катализатора» к измеримой карте состояния и накопленной производительности, а также в формировании рабочего окна регенерации, ограниченного с одной стороны неполным удалением кокса, а с другой — необратимой деалюминацией и потерей кислотности.

Ключевые слова: HZSM-5; дезактивация; кокс; регенерация; пиролизные пары; моноароматические углеводороды; TPO; интегральная производительность.

ABSTRACT

A critical review of the mechanisms of HZSM-5 deactivation and regeneration is presented with specific reference to the two-stage aromatization of shale pyrolysis vapors. It is demonstrated that evaluating a catalyst based on a single fresh cycle systematically overestimates the technological value of materials with high initial acidity when this acidity is accompanied by rapid micropore blockage and an increase in polyaromatic coke formation. A multilevel catalyst-state model is proposed that integrates coke amount, coke localization, degree of condensation, loss of micropore volume, changes in accessible Brønsted/Lewis acidity, and structural recovery following oxidative regeneration. For cyclic pyrolysis, the principle of correcting for temporal variability in the composition of the feed vapors is adapted: catalyst activity should be compared at an equivalent cumulative vapor load or against a parallel control sample of the fresh catalyst. As the primary performance indicator, the integrated productivity $\sum m(\text{MAU})/m_{\text{cat},0}$ over a series of reaction–regeneration cycles is proposed, complemented by the activity recovery coefficient and specific coke formation. Based on the literature concerning shale, pyrolysis oils, and other complex hydrocarbon streams, a research program comprising at least five cycles is formulated. The program includes characterization of fresh, spent, and regenerated HZSM-5 using XRD, N₂ adsorption, NH₃-TPD/pyridine-FTIR, and TGA/TPO. Raman spectroscopy is proposed as an independent method for evaluating the degree of ordering of carbonaceous deposits. The scientific contribution of this review lies in shifting from the static concept of “catalyst activity” toward a measurable catalyst-state map and cumulative productivity, as well as in establishing a practical regeneration window bounded, on one side, by incomplete coke removal and, on the other, by irreversible dealumination and loss of acidity.

Keywords: HZSM-5; deactivation; coke; regeneration; pyrolysis vapors; monoaromatic hydrocarbons; TPO; integrated productivity.

ANNOTATSIYA

HZSM-5 katalizatorining deaktivatsiyasi va regeneratsiyasi mexanizmlariga bag'ishlangan tanqidiy sharh taqdim etilgan bo'lib, u yonuvchi slanets piroliz bug'larini ikki bosqichli aromatizatsiya qilish jarayoniga nisbatan ko'rib chiqilgan. Katalizatorlarni faqat bitta yangi sikl asosida baholash boshlang'ich kislotaligi yuqori bo'lgan materiallarning texnologik qiymatini tizimli ravishda o'rtiqcha baholashga olib kelishi ko'rsatilgan, ayniqsa bu yuqori boshlang'ich kislotalik mikroqovaklarning tez bloklanishi va poliaromatik koks hosil bo'lishining o'rtishi bilan kechsa. Katalizator holatining ko'p darajali modeli taklif etilgan bo'lib, unda koks miqdori, uning lokalizatsiyasi, kondensatsiya darajasi, mikroqovak hajmining kamayishi, mavjud Brønsted/Lewis kislotasi markazlarining o'zgarishi hamda oksidlovchi regeneratsiyadan keyingi strukturaning tiklanishi yagona tizimga birlashtirilgan. Davriy piroliz uchun berilayotgan bug'lar tarkibining vaqt bo'yicha o'zgaruvchanligini hisobga olish prinsipi moslashtirilgan: katalizator faolligini taqqoslash bug'larning ekvivalent to'plangan yuklamasi sharoitida yoki yangi katalizatorning parallel nazorat namunasi bilan amalga oshirilishi kerak. Asosiy ko'rsatkich sifatida reaksiya–regeneratsiya sikllari seriyasi davomida $\sum m(\text{MAU})/m_{\text{кат},0}$ integral unumdorligini qo'llash taklif etiladi. Ushbu ko'rsatkich faollikni tiklash koeffitsiyenti va hosil bo'ladigan koksning solishtirma miqdori bilan to'ldiriladi. Slanetslar, piroliz moylari va boshqa murakkab uglevododod oqimlari bo'yicha adabiyotlar asosida kamida beshta sikldan iborat tadqiqot dasturi shakllantirildi. Ushbu dastur yangi, ishlatilgan va regeneratsiya qilingan HZSM-5 namunalarini XRD, N₂-adsorbsiya, NH₃-TPD/piridin-FTIR hamda TGA/TPO usullari yordamida tavsiflashni nazarda tutadi; uglerodli cho'kindilarning tartiblanganlik darajasini mustaqil baholash uchun Raman spektroskopiyasidan foydalanish taklif etiladi. Mazkur sharhning ilmiy hisssasi «katalizator faolligi»ning statik tushunchasidan o'chanadigan katalizator holati xaritasi va to'plangan unumdorlik konsepsiyasiga o'tishi, shuningdek regeneratsiyani ishchi oynasini shakllantirishdan iborat. Ushbu oyna bir tomondan koksning to'liq chiqarilmasligi, ikkinchi tomondan esa qaytmas dealyuminiy lanish va kislotalikning yo'qolishi bilan chegaralanadi.

Kalit so'zlar: HZSM-5; deaktivatsiya; koks; regeneratsiya; piroliz bug'larini; monoaromatik uglevododlar; TPO; integral unumdorlik.

How to cite:

Mengliev Sh.Sh., Nasullaev Kh.A., Gulomov Sh.T., Khabipov R.S., Ametova M.O., Merkulova M.N. (2026). Deactivation and Regeneration of HZSM-5 during Aromatization of Oil Shale Pyrolysis Vapors: From Coke Nature to Overall Catalyst Performance. *Journal of Future*, 2(6), 15–22. <https://doi.org/10.66960/jof.3093-8899.00042>

1. Введение

При селективной ароматизации сложных пиролизных паров HZSM-5 выполняет сразу несколько функций: кислотный крекинг тяжёлых соединений, олигомеризацию и циклизацию лёгких олефинов, перенос водорода и формоселективное образование моноароматических углеводородов. Те же свойства, которые обеспечивают активность, создают предпосылки к дезактивации. Внутри каналов MFI и на внешней поверхности образуются полиароматические и углеродистые отложения, блокирующие кислотные центры и ограничивающие диффузию. При регенерации кокс может быть удалён, но чрезмерная температура, наличие водяного пара и повторные цик-

лы способны вызывать необратимую деалюминацию и изменение структуры [8–13].

Для горючих сланцев проблема усложняется составом питания. Первичные пары содержат алифатические углеводороды широкого молекулярного диапазона, ароматические соединения и серо- и азотсодержащие компоненты. Исследования миграции серы и азота показывают, что их распределение между маслом, газом и твёрдым остатком существенно зависит от температуры пиролиза [18]. Следовательно, каталитический слой работает не с постоянной модельной смесью, а с динамическим многокомпонентным потоком, состав которого меняется по мере прогрева сланца.

Классическая работа по пиролиз–цеолитной переработке показала, что пять регенераций ZSM-5 не приводили к существенному

изменению выхода и состава каталитически улучшенного масла при конкретных условиях [2]. Это важный положительный пример, однако современный анализ должен быть глубже: кроме конечной композиции масла необходимо измерять потерю микропористого объёма, доступность кислотных центров, количество и природу кокса, а также абсолютный выход МАУ в каждом цикле.

Данные по другим пиролизным потокам демонстрируют важность физической формы и массообмена. В непрерывном пиролизе отработанного масла масштабированные формы ZSM-5 различались по падению давления, стабильности и способности размещать кокс; гранулированная форма сохраняла активность в нескольких циклах лучше, чем некоторые альтернативные конфигурации [4]. Иерархические цеолиты способны повысить коксоёмкость или переместить отложения из критических микропор во вторичную пористость, но улучшение не гарантировано, если создание мезопор сопровождается потерей Brønsted-кислотности или дефектностью [5, 11, 12].

Цель обзора — сформировать экспериментально проверяемую систему оценки дезактивации и регенерации HZSM-5 в диссертационном проекте по горючим сланцам. В центре находится не вопрос «можно ли восстановить катализатор», а вопрос «какая часть потери производительности обратима, какой структурный параметр её объясняет и сколько целевого продукта катализатор даёт за полный цикл эксплуатации».

2. Материалы и методы обзорно-аналитического исследования

Литературный анализ выполнен по четырём тематическим блокам: дезактивация ZSM-5 коксом; влияние поровой архитектуры и кислотности на локализацию кокса; регенерация и необратимое повреждение цеолита; повторные циклы в каталитическом пиролизе сложных органических потоков. Приоритетно рассматривались исследования 2020–2026 гг. [4–8, 11–17], а фундаментальные работы использовались для определения общих механизмов блокирования пор и оптимизации окислительной регенерации [9, 10]. Отдельно учитывались данные двухстадийной переработки горючих сланцев [1–3].

Протокол систематизированного поиска литературы был зафиксирован на 06.10.2026. Поиск выполнялся по DOI-индексируемым издательским платформам Elsevier/ScienceDirect, ACS Publications, Wiley, RSC и MDPI с комбинациями терминов «ZSM-5/HZSM-5», «deactivation», «coke», «regeneration», «pyrolysis», «reaction-regeneration cycles», «hierarchical ZSM-5» и «oil shale». Основной интервал составлял 2000–2026 гг.; фундаментальные работы по природе кокса и регенерации включались независимо от года, если они определяли механизм или аналитический критерий. Протокол используется как воспроизводимая схема критического отбора и синтеза литературы, а не как формальный мета-анализ.

Критерии включения: рецензируемая журнальная статья с проверяемым DOI; количественная характеристика хотя бы одной группы параметров — продуктовой активности/селективности, кокса, пористости, кислотности, структуры или регенерации; достаточное описание температуры, времени либо цикла. Доказательства разделялись на три уровня: А — пиролиз сланцевых и нефтесодержащих сложных потоков; В — каталитический быстрый пиролиз биомассы/пластмасс как механистически близкая система коксообразования; С — системы ароматизации метанола и этилена и другие процессы на ZSM-5 только как внешнее контрольное сравнение долговечности. Данные разных уровней не объединялись в единую статистическую выборку [19–32].

Для количественной выборки данных извлекались только явно опубликованные числовые значения. Циклические данные пересчитывались в относительные показатели лишь при наличии общего исходного состояния. Отсутствующие значения не восстанавливались по рисункам. Это особенно важно для регенерации: термин «восстановление» в разных работах может означать восстановление селективности, конверсии, микропорового объёма или кислотности;

в настоящем обзоре эти признаки рассматриваются отдельно [20–45].

Для сопоставления работ вводятся четыре независимые группы показателей. Первая — каталитическая: абсолютный выход МАУ/ВТХ, селективность внутри МАУ, газ и ПАУ. Вторая — углеродистые отложения: масса кокса, нормированная на массу катализатора, температурные интервалы окисления ТРО/ТГА и, при наличии данных рамановской спектроскопии, степень конденсации. Третья — структура: XRD-кристалличность, площадь/объём микропор, мезопористость. Четвёртая — кислотность: общая кислотность NH_3 -TPD и доступные Brønsted/Lewis-центры по пиридин-FTIR. Дезактивация считается объяснённой только тогда, когда изменение каталитической функции согласуется по меньшей мере с одним структурным и одним кислотным либо коксовым показателем. Аналитические критерии свежего/отработанного/регенерированного состояния и зависящее от состава сырья коксообразование дополнительно сопоставлены по [19–28], а влияние иерархии, формы катализатора и циклической эксплуатации — по [29–55].

Для периодической двухстадийной установки предлагается протокол не менее пяти циклов «реакция–регенерация». Катализатор перед первым опытом приводится к одинаковому гидротермальному/термическому состоянию. В каждом реакционном цикле поддерживаются одинаковая масса сухого сланца, гранулометрия, профиль нагрева, масса катализатора и режим вторичной зоны. Поскольку состав паров меняется во времени, сравнение циклов проводится по одинаковому интегральному количеству поданного сырья и по одному и тому же временному окну активного выделения паров. Периодически вводится контрольный образец свежего катализатора, позволяющий отличить деградацию катализатора от изменения партии сырья или работы установки.

Регенерация должна задаваться как управляемый процесс, а не как единичное «прокаливание». Как минимум регистрируются температура, концентрация кислорода или тип окислительной среды, скорость нагрева, максимальная температура, выдержка и масса до/после. ТРО используется для выбора диапазона, в котором удаляется основная часть кокса без необходимости завышать максимальную температуру. После регенерации повторяются XRD, N_2 -адсорбция и кислотностные измерения хотя бы для контрольных циклов.

3. Результаты литературного синтеза

Кокс на HZSM-5 неоднороден по месту образования и по дезактивирующей способности. Отложения на внешней поверхности могут увеличивать массу кокса, но относительно слабо влиять на доступ к внутренним каналам. Напротив, даже меньшая масса углеродистых отложений в пересечениях микропор или у поровых устьев способна резко снизить доступность Brønsted-центров [9–12]. Поэтому удельная масса кокса должна интерпретироваться вместе с потерей микропористого объёма и доступной кислотности.

Механизм дезактивации можно условно разделить на три стадии. На ранней стадии наиболее реакционноспособные центры покрываются прочно адсорбированными интермедиатами и начальными ароматическими кластерами. Далее увеличивается блокирование поровых пересечений, растёт диффузионное сопротивление и время пребывания молекул, что, в свою очередь, стимулирует вторичную конденсацию. На поздней стадии наружные отложения и кокс у входов в поры создают транспортный барьер, а внутри остаётся часть недоступных активных центров. Эта нелинейность объясняет, почему активность не всегда пропорциональна общей массе кокса.

Кислотность определяет как полезную ароматизацию, так и скорость образования коксовых предшественников. Более низкий Si/Al увеличивает число кислотных центров, однако для сланцевых паров чрезмерная плотность сильных центров может ускорять последовательные реакции от МАУ к ПАУ. Исследование Huadian oil shale показало различие между ZSM-5(25) и ZSM-5(38): первый давал больше ПАУ и меньше МАУ [5]. Это позволяет сформули-

Таблица 1 – Основные механизмы дезактивации HZSM-5 и наблюдаемые признаки

Механизм	Физико-химическое проявление	Диагностический признак	Следствие для МАУ
Покрывание кислотных центров	Адсорбция тяжёлых ароматических / олефиновых предшественников	Падение доступной кислотности при малой потере порового объёма	Снижение крекинга / ароматизации
Внутрипоровый кокс	Отложения в пересечениях каналов MFI	Потеря микропорового объёма, высокотемпературный TPO-кокс	Быстрое падение каталитической активности
Блокирование устьев пор	Кокс на внешней поверхности и входных окнах пор	Сильный диффузионный транспортный эффект	Рост неселективных вторичных реакций
Деалюминация	Потеря каркасного Al после гидротермальных жёстких циклов	Падение Brønsted-кислотности после полного удаления кокса	Необратимая потеря кислотной функции
Механическое / формовочное старение	Истирание гранул, деградация связующего компонента	Падение механической прочности и рост перепада давления	Ограничение промышленного масштабирования

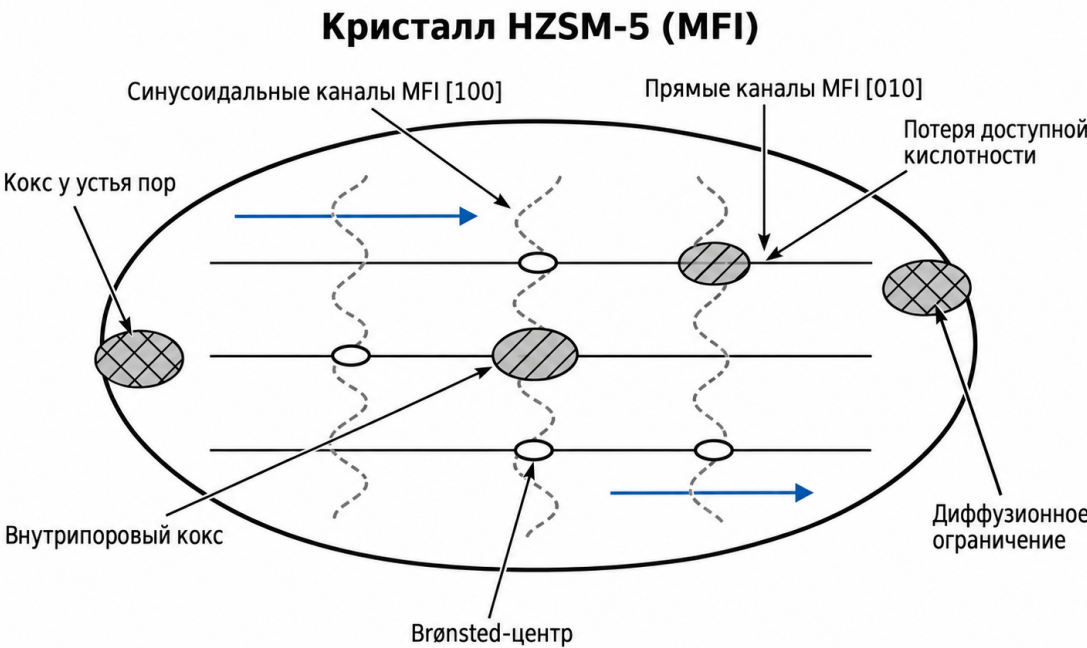


Рисунок 1 – Локализация кокса и ключевые пути потери доступности микропор и кислотных центров

Таблица 2 – Аналитическая система «свежий–отработанный–регенерированный»

Метод	Свежий образец	Отработанный образец	Регенерированный образец	Критическая интерпретация
XRD	Базовая кристалличность MFI	Сохранность / фон кокса	Восстановление / структурная потеря	Необратимое повреждение vs экранирование
N ₂ -адсорбция	$V_{\text{micro}}, S_{\text{ext}}, V_{\text{meso}}$	Блокирование пор	Восстановление доступности	Локализация транспортного ограничения
NH ₃ -TPD	Общая кислотность	Кажущаяся потеря	Восстановление кислотности	Обратимая vs необратимая потеря
Pu-FTIR	Соотношение Brønsted / Lewis	Доступные B / L	B / L после регенерации	Функциональные активные центры
TGA / TPO	—	Масса и T-окно кокса	Контроль остаточного кокса	Жёсткость и безопасность регенерации
Raman	—	D/G, степень конденсации	Остаточные структуры	Химическая природа отложений

ровать практический принцип: минимально достаточная доступная кислотность предпочтительнее максимальной общей кислотности. Иерархическая пористость меняет характер дезактивации двумя путями. Во-первых, сокращается диффузионная длина для крупных молекул и продуктов; во-вторых, часть коксовых предшественников может формироваться или размещаться во вторичных порах, не блокируя критические микроканалы. Однако щелочная обработка может создавать Lewis-центры и дефекты, увеличивающие неспецифическое коксование [5, 11, 12]. Следовательно, рост мезопористости считается полезным только при доказанном сохранении требуемой MFI-структуры и функциональной Brønsted-кислотности.

TGA/TPO отработанного катализатора является базовым количественным методом, но температурный пик окисления сам по себе не идентифицирует химическую структуру кокса. Для различения менее конденсированных и графитоподобных фракций полезна рамановская спектроскопия, тогда как элементный анализ кокса может дополнить Н/С-информацию. Сочетание TPO и рамановской спектроскопии особенно ценно при сравнении разных температур вторичного слоя: более жёсткий режим может давать не только больше кокса, но и более конденсированный кокс, требующий более жёсткой регенерации. Окислительная регенерация содержит фундаментальный компромисс. Недостаточная температура или время оставляют часть

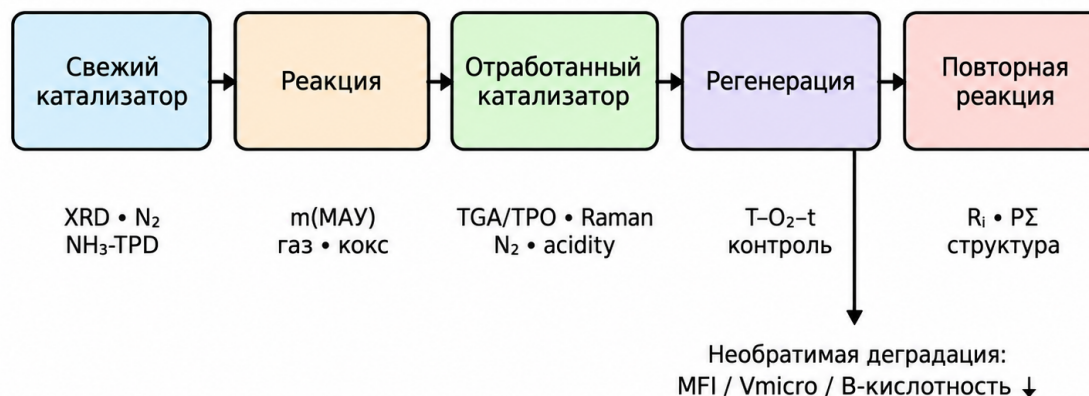


Рисунок 2 – Схема сопоставления состояния HZSM-5 в цикле реакция-регенерация

кокса и приводят к неполному восстановлению порового объёма. Чрезмерная жёсткость облегчает удаление устойчивого кокса, но повышает риск гидротермальной деалюминации, особенно если при сгорании кокса локально образуется водяной пар. Классические рекомендации включают управляемое ступенчатое окисление [10]. Современные обзоры дополнительно рассматривают озон, плазму и другие методы, однако на первом этапе диссертационного исследования наиболее воспроизводимым остаётся контролируемое воздушное/кислородное выжигание с выбором режима на основе данных ТРО [5, 8, 11–13].

Для количественного сравнения катализаторов предлагается отказать от единичной селективности как главного критерия. Пусть $m_{\text{MAU},i}$ — абсолютная масса МАУ, полученная в i -м цикле, а $m_{\text{кат},0}$ — исходная масса катализатора. Тогда интегральная производительность $P_{\Sigma} = \sum m_{\text{MAU},i} / m_{\text{кат},0}$. Она учитывает как начальную активность, так и скорость дезактивации и эффективность регенерации. Катализатор, дающий немного меньший МАУ в первом цикле, может оказаться технологически предпочтительнее, если сохраняет активность и обеспечивает больший P_{Σ} после пяти или десяти циклов.

Коэффициент восстановления после регенерации целесообразно рассчитывать как отношение абсолютного выхода МАУ в первом цикле после регенерации к выходу свежего катализатора при эквивалентной нагрузке паров. Одновременно отслеживаются восстановление микропорового объёма и Brønsted-кислотности. Если выход продукта восстанавливается, но кислотность систематически снижается, возможна компенсация за счёт изменения доступности пор; если же структурные параметры ухудшаются быстрее, чем выходная характеристика по целевому продукту, система приближается к необратимой деградации.

Особой проблемой сланцев является дрейф состава питания. В периодическом реакторе ранние и поздние фракции пиролизных паров различаются; разные партии сырья также могут отличаться ТОС, минеральным составом, а также содержанием серы и азота.

Если отработанный катализатор случайно получает более тяжёлую паровую фракцию, падение МАУ может быть ошибочно приписано дезактивации. Поэтому повторные циклы должны быть либо основаны на репрезентативно собранной/дозированной паровой смеси, либо строго синхронизированы по температурно-временному профилю и контролироваться свежим катализатором.

Для масштабирования важна не только химическая стабильность, но и форма катализатора. Порошковый HZSM-5 удобен для фундаментального скрининга, однако промышленные системы требуют гранул, экструдатов или структурированных носителей с приемлемым падением давления и механической прочностью. Исследование непрерывной переработки отработанного масла показало, что физическая форма ZSM-5 существенно влияет на падение давления, стойкость и поведение кокса [16]. Поэтому на заключительном этапе диссертационного исследования следует хотя бы проверить один сформованный вариант лучшего катализатора, не интерпретируя лабораторную формованную пробу как готовое промышленное решение.

$$P_{\Sigma} = \frac{\sum_i m(\text{MAU})_i}{m_{\text{кат},0}} \quad (\text{г} \cdot \text{г}^{-1} \text{ катализатора}) \quad (1)$$

Интегральная производительность суммирует фактически полученный целевой продукт за все учтённые реакционные циклы.

$$R_i = \frac{Y_{\text{MAU, после регенерации}, i}}{Y_{\text{MAU, свежий}}} \times 100\% \quad (2)$$

Коэффициент восстановления сопоставляется с восстановлением микропористого объёма и Brønsted-кислотности.

Таблица показывает, что долговечность нельзя сводить к одной массе кокса. Сходная продуктовая активность после регенерации может сопровождаться изменением кислотности, состава металлов или поровой доступности. Поэтому для сланцевого проекта P_{Σ} используется совместно с V_{micro} , доступной Brønsted-кислотностью и ТРО-профилем, а не как самостоятельная универсальная метрика.

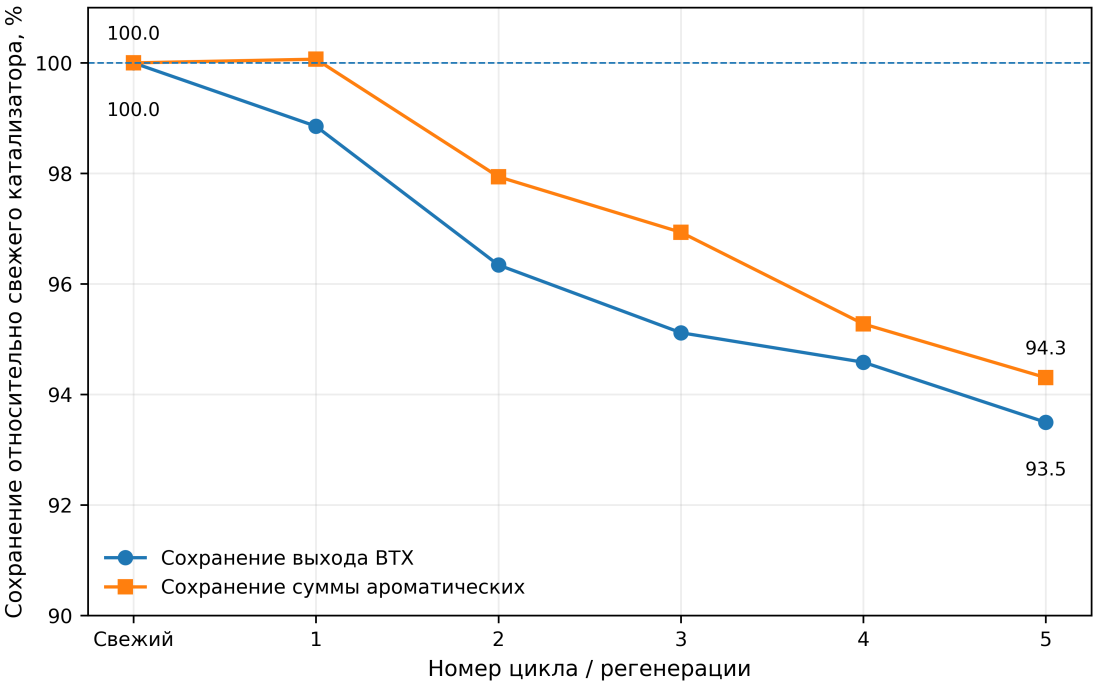


Рисунок 3 – Нормированное сохранение выхода ВТХ и суммарных ароматических соединений относительно свежего ZnPHZ в последовательных циклах «реакция–регенерация» (по данным [31]). Значения приведены как внешний контрольный ориентир долговечности и не объединяются статистически со сланцевыми данными

Таблица 3 – Стратегии регенерации и риски интерпретации

Подход	Преимущество	Основной риск	Рекомендуемый контроль
Воздух / разбавленный O ₂	Простота и технологическая воспроизводимость	Локальный перегрев, пар, гидротермальная dealюминация	TPO, ступенчатый нагрев, XRD / Py-FTIR
Низкотемпературное окисление	Минимизация термического стресса цеолита	Неполное удаление устойчивого полиароматического кокса	Остаточная масса TGA / TPO
Озон / плазма	Низкая температура процесса	Высокая сложность аппаратного оформления и масштабирования	Энергозатраты, структура, остаточные группы
Комбинированная ступенчатая	Оптимальная настройка мягкого и жёсткого этапов	Большее число варьируемых параметров	Полный журнал «T–O ₂ –время»

Таблица 4 – Количественная выборка опубликованных данных по дезактивации и регенерации

Источник / сырьё	Катализатор / показатель	Опубликованные данные	Ограничение
Yang et al., 2023 [3]; отработанное масло	ZSM-5/SiC, пеноструктура; селективность по ароматическим	99,68% начально; 73,63% через 1 ч	Влияние времени работы одной формы
Yang et al., 2023 [3]; отработанное масло	Гранулированный ZSM-5; селективность по ароматическим	54,22% после 6 циклов	Долговечность масштабируемой формы
RSC Adv., 2020 [31]; метанол	ZnPHZ; выход ВТХ	50,59 → 47,30 мас.% за 6 циклов	Внешнее контрольное сравнение
RSC Adv., 2020 [31]; метанол	ZnPHZ; суммарный выход ароматических	59,70 → 56,30 мас.% за 6 циклов	Внешнее контрольное сравнение
Yung et al., 2019 [19]; пары биомассы	ZSM-5; регенерация	650–700 °C, 20 мин: полное восстановление	4 об.% O ₂ ; зависит от условий
J. Catal., 2019 [20]; пары биомассы	Экструдат ZSM-5; регенерация	500 °C: кокс удалён без ухудшения	Лабораторный экструдат
V/ZSM-5, 2024 [30]; маниок	3V/ZSM-5; повторное использование	Хорошая активность после 4 циклов	Не прямой аналог сланцевой системы
Wang et al., 2017 [15]; нефтешлам	ZSM-5; регенерация	Сопоставимая активность после прокаливании	Снижение кислотности при dealюминировании

4. Обсуждение

Главный вывод из совокупности данных состоит в том, что «кокс» не является одной переменной. Для прогноза активности необходима карта состояния: масса кокса, его место, степень конденсации, потеря микропористого объёма и изменение доступной кислотности. Два катализатора с одинаковыми 5 мас.% кокса могут иметь разную остаточную активность, если в одном случае отложения преимущественно находятся на внешней поверхности, а в другом блокируют поровые пересечения. Следовательно, корреляция «масса кокса–активность» допустима только после проверки структурного контекста.

Вторая принципиальная позиция — разделение обратимой и необратимой дезактивации. Обратимая часть связана преимуще-

ственно с удаляемыми углеродистыми отложениями. Необратимая часть проявляется как потеря кристалличности, микропористости или кислотных центров после того, как кокс уже удалён. В проекте следует сравнивать три состояния одного материала: свежий, отработанный и регенерированный. Если после регенерации TPO подтверждает практически полное удаление кокса, но Brønsted-кислотность и выход MAU не восстанавливаются, это прямое доказательство структурной деградации.

Третья позиция касается рабочего окна регенерации. Его нижняя граница определяется неполным удалением кокса, верхняя — началом необратимой потери структуры/кислотности. Оптимум не следует задавать заранее одной температурой; он должен выводиться из TPO, XRD, N₂-адсорбции и кислотностного анализа. Для каж-

дого типа HZSM-5 окно может различаться, особенно после введения мезопор или металлов.

Четвёртая позиция — нормирование на накопленную нагрузку. В непрерывном реакторе естественна характеристика времени работы (time-on-stream), а в периодическом сланцевом пиролизе более адекватна накопленная масса переработанного сухого сланца или углерода на массу катализатора. Это позволяет сравнивать циклы разной продолжительности и уменьшает зависимость от формы кривой выделения паров.

Литературные данные на рисунках 3–4 показывают, что «регенерируемость» и «стабильность» не тождественны. Данные по системе ZnPHZ, используемые как внешнее контрольное сравнение [31], демонстрируют постепенное снижение ВТХ при сохранении высокой суммарной ароматической функции в нескольких циклах, а непрерывный опыт с отработанным маслом [3] показывает сильную зависимость устойчивости от физической формы катализатора. Для сланцевой системы эти наблюдения используются не как прямой прогноз, а как основание одновременно измерять накопленную массу целевого продукта и состояние свежего, отработанного и регенерированного HZSM-5.

Научный вклад предлагаемой обзорно-аналитической схемы не формулируется как «впервые введённые» понятия кокса, регенерации или накопленной производительности: эти концепции известны в катализе. Вклад состоит в их адаптации и объединении для двухстадийной переработки динамически меняющихся пиролизных паров горючего сланца: (1) карта состояния HZSM-5 объединяет количество, локализацию и природу кокса с V_{micro} и доступной Brønsted/Lewis-кислотностью; (2) оценка дезактивации корректируется на изменчивость состава сланцевых паров через эквивалентную накопленную нагрузку и контроль свежего катализатора; (3) P_{Σ} применяется как цикл-ориентированный технологический показатель совместно со структурными критериями, а не как новая фундаментальная метрика; (4) рабочее окно регенерации определяется компромиссом между удалением кокса и сохранением MFI-структуры и Brønsted-кислотности; (5) лабораторная стабильность связывается с формой катализатора и гидродинамическими ограничениями масштабирования.

Для публикационной стратегии эти положения позволяют разделить материал на самостоятельные научные истории. Первая может быть посвящена природе и локализации кокса в зависимости от Si/Al и иерархичности. Вторая — циклам реакция–регенерация и P_{Σ} . Третья, при достаточной экспериментальной базе, — сформированному катализатору и первичной технико-экономической чувствительности. Такое разделение лучше, чем искусственно размножать публикации по отдельным температурам или одному методу анализа.

4.1. Кинетическое описание дезактивации и инженерные критерии

Для количественного сравнения скорости дезактивации можно использовать эмпирическое описание активности a как функции накопленной нагрузки паров W , а не только календарного времени. Простая модель первого приближения $a(W) = \exp(-k_d W)$ удобна для сравнения катализаторов, если W определён одинаково, например как масса переработанного сухого сланца или углерода в летучих продуктах на единицу массы катализатора. Параметр k_d не следует трактовать как фундаментальную кинетическую константу без доказательства механизма; его задача — обеспечить воспроизводимое ранжирование стабильности и выявить переход от быстрой начальной дезактивации к более медленной стадии.

Более информативен совместный анализ k_d , P_{Σ} и удельного коксообразования. Низкий k_d при высоком образовании кокса может означать, что отложения преимущественно располагаются во второй пористости или на внешней поверхности и пока не перекрывают критические MFI-каналы. Напротив, сравнительно малая масса кокса при высоком k_d указывает на неудачную локализацию отложений. Поэтому кинетическая характеристика должна быть свя-

зана с изменением V_{micro} , доступной Brønsted-кислотности и TPO-профиля.

При выборе регенерационного режима полезно ввести условный инженерный показатель удельных затрат на восстановление: количество энергии и окислителя, требуемое для возврата единицы интегральной производительности. На лабораторной стадии этот показатель может быть относительным и строиться из зарегистрированной температурной программы, длительности регенерации и степени восстановления R_i . Он не является промышленной себестоимостью, однако позволяет исключить режимы, где небольшой прирост восстановления достигается чрезмерным термическим воздействием.

Для последующего масштабирования цикл следует рассматривать как единый операционный блок: реакция, продувка, регенерация, охлаждение и возврат в работу. Катализатор с более высокой свежей активностью может проигрывать по средней эксплуатационной производительности, если требует частой или продолжительной регенерации. Поэтому технологический критерий должен включать долю времени в продуктивном режиме, P_{Σ} и стабильность после последовательных циклов. Такое представление особенно важно для двухреакторной схемы, где каталитический блок потенциально может работать попеременно с резервным регенерируемым слоем.

Для диссертационного исследования целесообразно заранее фиксировать правило доказательства необратимой деградации. Её следует признавать только тогда, когда после достаточного удаления кокса сохраняется статистически значимое снижение хотя бы одного структурно-функционального параметра — MFI-кристалличности, микропорового объёма или Brønsted-кислотности — и это снижение согласуется с потерей абсолютного выхода MAU. Такой критерий защищает выводы от ошибочного отнесения остаточного кокса или межпартийной изменчивости сырья к необратимому старению цеолита.

В результате экспериментальная программа превращается из набора регенерационных опытов в проверку причинной цепи: накопленная нагрузка → тип и локализация кокса → изменение поровой структуры и кислотности → падение абсолютного выхода → степень восстановления → интегральная производительность. Именно наличие этой связанной цепочки, а не число проведённых циклов само по себе, создаёт достаточную научную глубину для самостоятельной журнальной статьи высокого уровня.

5. Заключение

Дезактивация HZSM-5 при ароматизации сланцевых пиролизных паров должна оцениваться как совместное изменение кокса, пористой структуры и кислотности. Масса кокса без информации о его локализации и влиянии на микропоры не является достаточным предиктором активности. Минимальный аналитический набор для диссертационного исследования высокого научного уровня включает TGA/TPO, XRD, N_2 -адсорбцию и NH_3 -TPD или пиридин-FTIR; рамановская спектроскопия существенно усиливает интерпретацию природы углеродистых отложений.

Работа должна включать не менее пяти последовательных циклов в одинаковых условиях с нормированием на нагрузку паров и периодическим свежим контролем. Главный технологический показатель — интегральная производительность $\sum m(\text{MAU})/m_{\text{кат},0}$ вместе с коэффициентом восстановления после регенерации и накопленным коксом. Этот подход позволяет отличить катализатор с высокой разовой активностью от материала, действительно пригодного для повторной эксплуатации.

Регенерацию следует оптимизировать по окну, где кокс удаляется достаточно полно, но структура и Brønsted-кислотность сохраняются. Такая постановка превращает регенерацию из вспомогательной операции в самостоятельный научный объект и создаёт основу для самостоятельной журнальной публикации по связи «состав кокса → доступность пор и кислотных центров → восстановление выхода MAU → интегральная производительность».

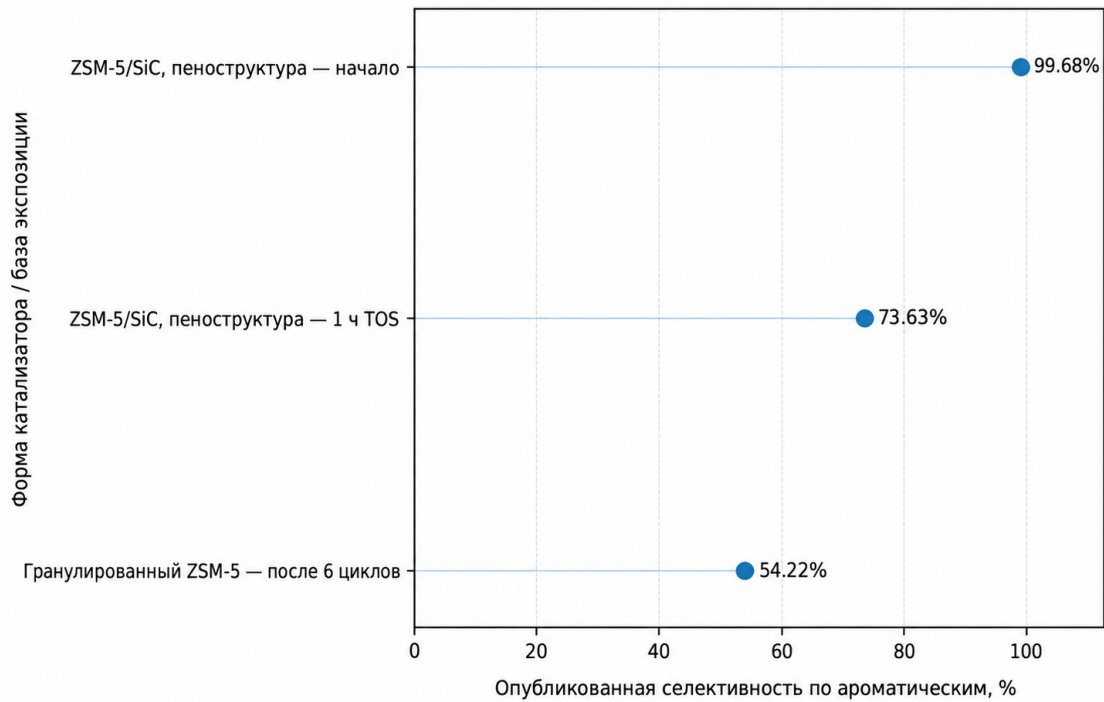


Рисунок 4 – Опубликованные контрольные литературные точки селективности по ароматическим для масштабируемых форм ZSM-5 при различных базах экспозиции (по данным [3]). Точки не образуют единый кинетический ряд и используются только как контекст устойчивости формы катализатора

Таблица 5 – Минимальный цикл-ориентированный протокол для диссертационного исследования

Элемент	Рекомендуемое выполнение	Зачем необходимо
Число циклов	Не менее 5 циклов «реакция–регенерация»	Оценка краткосрочной устойчивости и накопленной производительности
Повторность	$n \geq 3$ для ключевых состояний и контрольных образцов	Достоверность сравнения и статистическая надежность
Баланс	95–105% в основных реакторных опытах	Исключение скрытых потерь продукта и систематических ошибок
Нагрузка	Одинаковая масса сухого сланца и фиксированное соотношение $m_{сырья}/m_{кат}$	Сопоставимость циклов между собой
Контроль питания	Одинаковое окно выделения паров + периодический контроль свежего катализатора	Отделение изменения состава потока от дезактивации
Состояния	Исследование триады: свежий / отработанный / регенерированный	Разделение обратимых и необратимых физико-химических изменений

Таблица 6 – Научный вклад обзорно-аналитической работы

Код	Содержание предлагаемого вклада	Проверяемый показатель / инструмент
A1	Карта состояния: количество + локализация + природа кокса + доступная кислотность	TPO/Raman + V_{micro} + Py-FTIR
A2	Коррекция дезактивации на изменчивость сланцевых паров	Эквивалентная нагрузка + контроль свежего катализатора
A3	Интегральная производительность вместо оценки по первому циклу	$P_{\Sigma} = \sum m(MAV)/m_{кат,0}$
A4	Экспериментально обоснованное окно регенерации	Баланс между полнотой удаления кокса и сохранением структуры / Brønsted-кислотности
A5	Связь фундаментальной стабильности со свойствами формованного катализатора	Перепад давления, механическая прочность, активность формованного образца

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Williams P.T., Chishti H.M. Influence of residence time and catalyst regeneration on the pyrolysis–zeolite catalysis of oil shale. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2001;60(2):187–203. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00198-4](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00198-4).

[2] Chang Z. et al. Production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of Huadian oil shale using ZSM-5 zeolites as catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021;159:104990. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104990>.

[3] Yang Q. et al. Continuous catalytic pyrolysis of waste oil to aromatics: Exploring the structure–performance relations of ZSM-5 based on different scale-up forms. *Chemical Engineering Journal*. 2023;475:146259. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146259>.

[4] Nyembe N., Isa Y.M. Design rules for hierarchical ZSM-5 zeolites in catalytic fast pyrolysis: Linking porosity and acidity to selectivity and deactivation resistance. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 2026;227:110940. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2026.110940>.

[5] Bensafi B., Chouat N., Djafri F. The universal zeolite ZSM-5: Structure and synthesis strategies. A review. *Coordination Chemistry Reviews*. 2023;496:215397. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215397>.

[6] Lok C.M., Van Doorn J., Aranda Almansa G. Promoted ZSM-5 catalysts for the production of bio-aromatics, a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019;113:109248. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109248>.

[7] Daligaux V., Richard R., Manero M.-H. Deactivation and regeneration of zeolite catalysts used in pyrolysis of plastic wastes—A process and analytical review. *Catalysts*. 2021;11(7):770. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal11070770>.

[8] Argyle M.D., Bartholomew C.H. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review. *Catalysts*. 2015;5:145–269. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal5010145>.

[9] Guisnet M., Magnoux P. Deactivation by coking of zeolite catalysts. Prevention of deactivation. Optimal conditions for regeneration. *Catalysis Today*. 1997;36:477–483. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00238-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00238-6).

- [10] Guisnet M., Magnoux P. Organic chemistry of coke formation. *Applied Catalysis A: General*. 2001;212:83–96. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00845-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00845-0).
- [11] Fals J. et al. Deactivation and regeneration dynamics in hierarchical zeolites: Coke characterization and impact on catalytic cracking of vacuum gas oil. *Heliyon*. 2024;10:e37813. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e37813>.
- [12] Chen T.-S., Wang P.-F., Du Z.-Y., Liao Y.-H. Comparative effects of mesopores and framework defects on the deactivation of HZSM-5 catalyst during alkylphenol dealkylation. *Chemical Engineering Science*. 2023;275:118712. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.118712>.
- [13] Anekwe I.M.S. et al. Stability, deactivation and regeneration study of a newly developed HZSM-5 and Ni-doped HZSM-5 zeolite catalysts for ethanol-to-hydrocarbon conversion. *Catalysis Communications*. 2024;186:106802. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106802>.
- [14] Liu X. et al. Catalytic pyrolysis of nonedible oils for the production of renewable aromatics using metal-modified HZSM-5 catalysts. *ACS Omega*. 2022;7:18953–18968. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02011>.
- [15] Wang J. et al. Aromatic hydrocarbon production and catalyst regeneration in pyrolysis of oily sludge using ZSM-5 zeolites as catalysts. *Energy & Fuels*. 2017;31:11681–11689. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01855>.
- [16] Kariim I., Swai H., Kivevele T. Bio-oil upgrading over ZSM-5 catalyst: A review of catalyst performance and deactivation. *International Journal of Energy Research*. 2023;2023:4776962. DOI: <https://doi.org/10.1155/2023/4776962>.
- [17] Li Y. et al. ZSM-5 zeolite for catalytic cracking of non-edible oil: Strategies for coke suppression. *Catalysts*. 2026;16:834. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal16090834>.
- [18] He L. et al. Mechanisms of sulfur and nitrogen transformation during Longkou oil shale pyrolysis. *Energy*. 2021;232:120977. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120977>.
- [19] Yung M.M. et al. Restoring ZSM-5 performance for catalytic fast pyrolysis of biomass: Effect of regeneration temperature. *Catalysis Today*. 2019;323:76–85. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.025>.
- [20] Heracleous E. et al. Characterization of deactivated and regenerated zeolite ZSM-5-based catalyst extrudates used in catalytic pyrolysis of biomass. *Journal of Catalysis*. 2019;380:108–122. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.10.019>.
- [21] Luna-Murillo B. et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass: Catalyst characterization reveals the feed-dependent deactivation of a technical ZSM-5-based catalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2021;9(1):291–304. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07153>.
- [22] Stanton A.R., Iisa K., Mukarakate C., Nimlos M.R. Role of biopolymers in the deactivation of ZSM-5 during catalytic fast pyrolysis of biomass. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018;6(8):10030–10038. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01333>.
- [23] Eschenbacher A. et al. Impact of ZSM-5 deactivation on bio-oil quality during upgrading of straw-derived pyrolysis vapors. *Energy & Fuels*. 2019;33(1):397–412. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03691>.
- [24] Kalogiannis K.G., Stefanidis S.D., Lappas A.A. Catalyst deactivation, ash accumulation and bio-oil deoxygenation during ex situ catalytic fast pyrolysis of biomass in a cascade thermal-catalytic reactor system. *Fuel Processing Technology*. 2019;186:99–109. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.12.008>.
- [25] Hernández-Giménez A.M. et al. Deactivation and regeneration of solid acid and base catalyst bodies used in cascade for bio-oil synthesis and upgrading. *Journal of Catalysis*. 2022;405:641–651. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.09.029>.
- [26] Vitolo S., Bresci B., Seggiani M., Gallo M.G. Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles. *Fuel*. 2001;80(1):17–26. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00063-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00063-6).
- [27] Li Y. et al. Control of coke deposition in solid acid catalysis through the doping of transition metal combined with the assistance of H₂: a review. *Applied Catalysis A: General*. 2021;626:118340. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118340>.
- [28] Yao N.-Y. et al. Coke formation on different metal-modified (Co, Mo and Zr) ZSM-5 in the catalytic pyrolysis of cellulose to light aromatics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2024;179:106516. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106516>.
- [29] Hu J. et al. Synthesis of HZSM-5@activated carbon for improving aromatic production from catalytic pyrolysis of biomass. *Chemical Engineering Journal*. 2024;494:153031. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.153031>.
- [30] Zhong S. et al. Selective production of aromatics from catalytic fast pyrolysis of cassava residues over vanadium modified ZSM-5: Experimental and kinetic study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2024;177:106334. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106334>.
- [31] Qiao J. et al. Methanol to aromatics: isolated zinc phosphate groups on HZSM-5 zeolite enhance BTX selectivity and catalytic stability. *RSC Advances*. 2020;10:5961–5971. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9RA09657D>.
- [32] Shim H., Hong J., Ha K.-S. Efficient utilization of hydrocarbon mixture to produce aromatics over Zn/ZSM-5 and physically mixed with ZSM-5. *Catalysts*. 2022;12(5):501. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal12050501>.
- [33] Wang W., Luo Z., Li S., Xue S., Sun H. Novel micro-mesoporous composite ZSM-5 catalyst for aromatics production by catalytic fast pyrolysis of lignin residues. *Catalysts*. 2020;10(4):378. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal10040378>.
- [34] Chen H. et al. Catalytic fast pyrolysis of rice straw to aromatic compounds over hierarchical HZSM-5 produced by alkali treatment and metal-modification. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018;131:76–84. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.02.009>.
- [35] Hernández-Giménez A.M. et al. Effect of mesoporosity, acidity and crystal size of zeolite ZSM-5 on catalytic performance during the ex-situ catalytic fast pyrolysis of biomass. *ChemCatChem*. 2021;13:1207–1219. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.202001778>.
- [36] Qiao K. et al. Catalytic fast pyrolysis of cellulose in a microreactor system using hierarchical ZSM-5 zeolites treated with various alkalis. *Applied Catalysis A: General*. 2017;547:274–282. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.034>.
- [37] Jia L.Y. et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass: superior selectivity of hierarchical zeolites to aromatics. *Green Chemistry*. 2017;19:5442–5459. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7GC02309J>.
- [38] Chen H. et al. Controlled synthesis of hierarchical ZSM-5 for catalytic fast pyrolysis of cellulose to aromatics. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6:21178–21185. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8TA08930B>.
- [39] Yang K. et al. Preparation of nanocrystalline ZSM-5 and its catalytic performance in fast pyrolysis of cellulose to produce aromatic hydrocarbons. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2022;331:111679. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111679>.
- [40] Sun H. et al. Porosity roles of micro-mesostructured ZSM-5 in catalytic fast pyrolysis of cellulolytic enzyme lignin for aromatics. *Energy Conversion and Management*. 2021;247:114753. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114753>.
- [41] Du H. et al. Ex-situ catalytic upgrading of vapors from microwave-assisted pyrolysis of bamboo with chemical liquid deposition modified HZSM-5 to enhance aromatics production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2020;149:104857. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104857>.
- [42] Dai G. et al. Enhancement of aromatics production from catalytic pyrolysis of biomass over HZSM-5 modified by chemical liquid deposition. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018;134:439–445. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.07.010>.
- [43] Rahman M.M., Liu R., Cai J. Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil – a review. *Fuel Processing Technology*. 2018;180:32–46. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.08.002>.
- [44] Liang J., Shan G., Sun Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: critical role of zeolite catalysts. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021;139:110707. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110707>.
- [45] Liu R. et al. Multi-scale complexities of solid acid catalysts in the catalytic fast pyrolysis of biomass for bio-oil production – a review. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2020;80:100852. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2020.100852>.
- [46] Valle B. et al. Selective production of aromatics by crude bio-oil valorization with a nickel-modified HZSM-5 zeolite catalyst. *Energy & Fuels*. 2010;24:2060–2070. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef901231j>.
- [47] Mullen C.A., Boateng A.A. Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources. *Fuel Processing Technology*. 2010;91:1446–1458. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.022>.
- [48] Zheng Y. et al. Study on aromatics production via the catalytic pyrolysis vapor upgrading of biomass using metal-loaded modified H-ZSM-5. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2017;126:169–179. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.06.011>.
- [49] Carlson T.R. et al. Aromatic production from catalytic fast pyrolysis of biomass-derived feedstocks. *Topics in Catalysis*. 2009;52:241–252. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9160-6>.
- [50] Yu Y. et al. The role of shape selectivity in catalytic fast pyrolysis of lignin with zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2012;447–448:115–123. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.09.012>.
- [51] Luan P. et al. Ex-situ catalytic fast pyrolysis of waste polycarbonate for aromatic hydrocarbons: Utilizing HZSM-5/modified HZSM-5. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2024;182:106667. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106667>.
- [52] Liu H., Qiu Y., Shan R., Zhang J., Yuan H., Chen Y. Catalytic pyrolysis of polyethylene over bimetallic-modified ZSM-5: Role of alkaline sites on structure regulation, thermal behavior and aromatics production. *Fuel*. 2025;395:135180. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.135180>.
- [53] Wu Z. et al. Boosting aromatic production from catalytic pyrolysis of polyethylene by co-feeding CO₂ over Zn-modified HZSM-5 zeolite. *Journal of the Energy Institute*. 2026;127:102602. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2026.102602>.
- [54] Gu B. et al. Catalytic fast pyrolysis of sewage sludge over HZSM-5: A study of light aromatics, coke, and nitrogen migration under different atmospheres. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020;59(39):17537–17545. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01170>.
- [55] Geng R. et al. Structure evolution of Zn species on fresh, deactivated, and regenerated Zn/ZSM-5 catalysts in ethylene aromatization. *ACS Catalysis*. 2022;12(23):14735–14747. DOI: <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04074>.