Импортозамещение в области химических и биологических технологий

УДК 547.539.2 DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27015

Закономерности процесса получения парадихлорбензола прямым хлорированием бензольного кольца. Обзор

***Н. Ю. Ковалева*[1]✉, *К. А. Шиянова*[1], *О. В. Шаповалова*[1], *Ю. А. Трегер*[1]**

[1]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: natalia.kovaleva@chph.ras.ru

Поступила в редакцию: 20.10.2024 г. после доработки: 31.10.2024 г.; принята к публикации: 05.11.2024 г.

Аннотация – Парадихлорбензол (п-ДХБ) является важным химическим веществом с широким спектром применения от фумиганта и антисептика до основного сырья для производства ценного пластика полифениленсульфида. Синтез п-ДХБ осуществляется хлорированием бензола. Это сложный процесс, который предполагает применение различных типов технологических реакторов, температурных режимов и катализаторов. Одним из наиболее важных аспектов синтеза п-ДХБ является выбор катализатора. В обзоре рассмотрены преимущества и недостатки различных катализаторов. С целью улучшения селективности процесса по отношению к п-ДХБ было проведено много исследований, обобщение и анализ которых представлены в предлагаемой статье. Обсуждаются возможные механизмы каталитических реакций. В обзоре также рассматриваются проблемы выделения п-ДХБ из реакционной массы с описанием основных технологических приемов, используемых для преодоления этих трудностей. Показано, что оптимизация параметров процесса получения п-ДХБ имеет решающее значение для повышения эффективности его синтеза и снижения себестоимости производства.

Ключевые слова: парадихлорбензол, хлорбензол, хлорирование бензола, катализаторы хлорирования, селективность.

Import substitution in the field of chemical and biological technologies

UDC 547.539.2 DOI: 10.25514/CHS.2024.2.27015

Regularities of the process of producing paradichlorobenzene by direct chlorination of the benzene ring. Review

***Natalia Yu. Kovaleva*[1]✉, *Kseniya A. Shiyanova*[1], *Oksana V. Shapovalova*[1], *and Yuriy A. Treger*[1]**

[1]N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: natalia.kovaleva@chph.ras.ru

Received: October 20, 2024; Revised: October 31, 2024; Accepted: November 05, 2024

Abstract – Paradichlorobenzene (p-DCB) is an important chemical with a wide range of uses from fumigant and antiseptic to a key raw material for the production of valuable plastic polyphenylene sulfide. The synthesis of p-DCB is carried out by chlorination of benzene. This is a complex process that involves the use of various types of process reactors, temperature conditions and catalysts. One of the most important aspects of p-DCB synthesis is the choice of catalyst. The review examines the advantages and disadvantages of various catalysts. In order to improve the selectivity of the process with respect to p-DCB, many studies have been carried out, a summary and analysis of which are presented in this article. Possible mechanisms of catalytic reactions are discussed. The review also discusses the problems of isolating p-DCB from the reaction mass with a description of the main technological methods used to overcome these difficulties. It has been shown that optimization of the process parameters for the production of p-DCB is crucial for increasing the efficiency of its synthesis and reducing production costs.

Keywords: paradichlorobenzene, chlorobenzene, benzene chlorination, chlorination catalysts, selectivity.

ВВЕДЕНИЕ

Парадихлорбензол – ценный побочный продукт промышленного хлорорганического синтеза, получаемый при производстве хлорбензола [1–3]. Его химическая структура с двумя атомами хлора и остаточными реакционными центрами ароматического кольца открывает широкие возможности для получения различных продуктов, представляющих потенциальный интерес для малой химии и основного органического синтеза. п-ДХБ широко используется в качестве сырья для производства антисептиков, консервантов в кожевенной промышленности, красителей, фармацевтических препаратов, а также мономеров, таких как диизоцианаты фенилендиамина и парахлорстирола, которые служат основой для получения ионообменных и макромолекулярных функциональных мембран, а также фоточувствительных полимеров [4, 5]. Помимо использования в производстве различных химикатов и пластмасс, п-ДХБ также используется в качестве инсектицидного фумиганта и освежителя воздуха. При внесении в почву он эффективен для борьбы с личинками жуков, повреждающими виноградную лозу и саженцы фруктов [6, 7].

п-ДХБ – химически неактивное вещество, не разлагается на воздухе и длительное время сохраняется в почве, исчезая только за счет испарения. Природных источников трех изомеров дихлорбензола (орто-, мета-, и п-ДХБ) не существует [8].

Потребность в п-ДХБ в последние годы возросла в связи с его использованием в качестве основного сырья для производства полифениленсульфида – технического пластика [9–13], выдерживающего высокие температуры, обладающего низкой газопроницаемостью и электроизоляционными свойствами [14–16].

Лидерами в производстве полифениленсульфида являются США и Япония. Только в Японии выпуск этого пластика за период с 2005 по 2009 годы вырос более чем в 5 раз [4].

До недавнего времени в России потребность в пара-дихлорбензоле удовлетворялась в первую очередь при выделении его из побочных продуктов производства хлорбензола, где содержание изомеров дихлорбензола в продуктах реакции могло достигать 5–10% мас.. Однако при повышении спроса на п-ДХБ даже при наличии значительных мощностей по получению хлорбензола возникает необходимость его целевого производства. Поэтому разработка современного, экологически чистого промышленного процесса получения п-ДХБ представляется очень актуальной.

В этой работе рассмотрены фундаментальные принципы получения и выделения п-ДХБ из смеси изомеров.

Целью данного обзора является анализ и выявление закономерностей процесса производства п-ДХБ для разработки или улучшения и оптимизации существующих технологий, которые будут направлены на удовлетворение растущего спроса на п-ДХБ и создание эффективного и устойчивого производственного процесса при минимальном воздействие на окружающую среду.

Важно отметить, что выборочно получить только п-ДХБ невозможно. Независимо от используемого метода производства, реакционная смесь будет содержать изомеры дихлорбензола, а также трихлорбензолы и другие побочные продукты. Полное разделение этих изомеров с помощью одного процесса массообмена практически невозможно. Поэтому ключевой практической задачей является увеличение выхода п-ДХБ при подавлении глубокого хлорирования и других побочных реакций. Не менее важна разработка надежной технологии выделения целевого продукта. Высокая чистота п-ДХБ необходима при его использовании в синтезе лекарств или в качестве сырья для синтеза полифениленсульфида. Таким образом, эффективный и действенный метод выделения п-ДХБ имеет решающее значение для его коммерческого применения. Были разработаны различные способы производства п-ДХБ [17], однако по-прежнему необходим более простой процесс, обеспечивающий более низкие затраты и высокие выходы.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПАРАДИХЛОРБЕНЗОЛА

Парадихлорбензол это бесцветное кристаллическое твердое вещество с приятным запахом, которое существует в двух модификациях. Температура плавления α-модификации составляет 53,5°C, температура плавления β модификации – 54°C, а температура кипения – 174,5°C [2].

п-ДХБ плохо растворяется в воде и плохо расщепляется почвенными организмами. Он также липофилен и может накапливаться в жировых тканях при употреблении человеком или животными [8].

В настоящее время существуют два основных коммерчески используемых метода получения п-ДХБ:

1. Метод жидкофазного селективного хлорирования бензола (или хлорбензола) в присутствии катализаторов до достижения концентрации п-ДХБ в реакционной массе, достаточной для его эффективного выделения из концентрированных растворов (40–50% мас. п-ДХБ).

2. Метод выделения п-ДХБ из разбавленных кубовых продуктов производства хлорбензола с концентрацией п-ДХБ всего 1–3% мас.

В обоих методах решающее значение имеет селективность по отношению к п-ДХБ или пара-селективность (ПСК), поскольку образуются другие изомеры дихлорбензола и полихлорированные бензолы. ПСК обычно рассчитывается по формуле: ПСК = П/(П+О), где П это содержание п-ДХБ в реакционной смеси, а (П+О) сумма содержания п-ДХБ и о-ДХБ. Температура, катализаторы и соотношения реагентов являются основными параметрами, оптимизация которых позволит достичь более высокого выхода п-ДХБ и подавления образования нежелательных побочных продуктов.

Авторы работы [1] считают, что применение технологии выделения п-ДХБ из разбавленных кубовых продуктов вряд ли целесообразно в связи с очень незначительным объемом производства хлорбензола в России. В основу производства должен быть положен метод селективного хлорирования бензола до п-ДХБ (вышеуказанный метод 1).

МЕХАНИЗМ ПРЯМОГО ХЛОРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛЬНОГО КОЛЬЦА

Метод получения дихлорбензолов заключается в хлорировании бензола (или хлорбензола) газообразным хлором. В присутствии катализаторов реакция протекает по механизму электрофильного замещения. Сначала образуется π-комплекс бензола с молекулой хлора. Роль катализатора в этом случае сводится к взаимодействию с этим комплексом, что способствует поляризации связей и образованию карбкатиона [18]. На рис. 1 представлена схема реакции с предварительным образованием комплекса, в котором один из атомов хлора приобретает высокую электрофильность (выделен красным цветом).

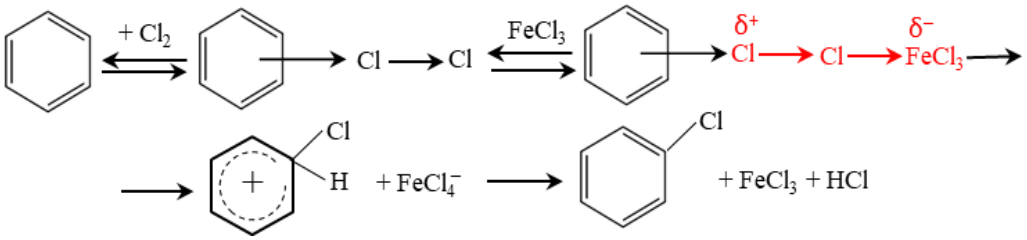

Рис. 1. Схема реакции электрофильного замещения при хлорировании бензола (хлорбензола) газообразным хлором в присутствии катализатора на основе $FeCl_3$.

Fig. 1. Scheme of the reaction of electrophilic substitution during the chlorination of benzene (chlorobenzene) with gaseous chlorine in the presence of a catalyst based on $FeCl_3$.

Уравнение скорости этой реакции подтверждено экспериментально и имеет вид:

$$W = k \cdot [FeCl_3] \cdot [C_6H_6] \cdot [Cl_2] \quad [1, 18].$$

Константа скорости хлорирования хлорбензола на порядок ниже, чем константа скорости хлорирования бензола, поскольку атом хлора дезактивирует ароматическое ядро и направляет следующий атом хлора преимущественно в орто- и параположение [18].

Дальнейшее хлорирование приводит к образованию 1,2,4-трихлорбензола, который затем можно перевести в тетра-, пента- и гексахлорбензолы. Концентрацию п-ДХБ в реакционной массе увеличивают до тех пор, пока он не будет эффективно выделен из концентрированного раствора.

Реакция хлорирования бензола экзотермична, и температура оказывает существенное влияние на ход процесса хлорирования. Более низкие температуры (40–60°C) предпочтительны для процесса хлорирования бензола с получением монохлорбензола, тогда как более высокие температуры (70–100°C) ускоряют реакцию и приводят к образованию большего количества полихлорзамещенных бензолов. Таким образом, положение и количество атомов хлора можно изменять, регулируя температуру процесса.

При жидкофазном хлорировании хлорбензола образуются орто- и пара-дихлорбензолы, тогда как в газофазной реакции без катализатора при температуре 450–600°C образуется преимущественно мета-изомер. Обычно пара-дихлорбензол выделяется из смеси дихлорбензолов многократной перекристаллизацией или вымораживанием за счет более высокой температуры плавления последнего в сравнении с другими изомерами [19].

КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПАРАДИХЛОРБЕНЗОЛА

Селективность образования п-ДХБ можно улучшить, регулируя условия реакции, такие как температура и время пребывания в реакторе. Кроме того, правильный выбор катализатора также может способствовать повышению селективности.

Катализаторы на основе кислот Льюиса

В многочисленных исследованиях было показано, что катализаторы на основе кислот Льюиса, такие как хлорид железа(III), хлорид сурьмы(III) и хлорид алюминия, повышают селективность образования п-ДХБ при хлорировании хлорбензола или бензола по сравнению с объемной реакцией (без катализатора) [1, 3, 20–23]. Реакцию можно проводить при температурах от 0 до 100°C, в зависимости от конкретного катализатора и используемых условий реакции. Но, если температура реакции слишком высока, содержание побочных продуктов реакции будет увеличиваться [24].

Для повышения ПСК и минимизации образования высших полихлоридов применяются комбинированные катализаторы, состоящие из кислоты Льюиса в качестве основного катализатора и в качестве добавок (сокатализаторов) неорганических соединений, таких как сера, йод или дихлорид серы, [17, 22, 25], а также органических соединений, например, N-хлоркарбонилфенотиазин (N-ХКФ) или N-фенил(тио)фталимид (N-ФТФ) [20, 26, 27] или смесь неорганических и органических добавок [17] (табл. 1).

Из таблицы 1 видно, что при примерно равных условиях проведения процесса в присутствии треххлористого железа при 60°C ПСК увеличивается в следующем ряду сокатализаторов:

$$I_2 < S < \text{N-ФТФ} < SCl_2 < \text{S+дифениламин} < \text{N-ХКФ}$$

Очень важным показателем для каталитических систем является соотношение катализатора к сокатализатору (К/СК). Так для одной и той же каталитической системы (№№ 11 и 12, табл. 1) в одинаковых условиях снижение содержания сокатализатора до К/СК = 1/0,5 приводит к значительному снижению ПСК с 84,3% до 60,5% (табл. 1).

Таким образом, оптимизация объединенной концентрации каталитической системы может значительно улучшить селективность производства п-ДХБ и уменьшить образование нежелательных побочных продуктов, тем самым повышая выход целевого продукта реакции.

Кроме того, из данных табл. 1 прослеживается тенденция увеличения селективности при снижении температуры реакции хлорирования (№№ 16, 17).

Применение замещенных фенотиазинов в качестве сокатализатора при хлорировании бензола в присутствии $FeCl_3$, $AlCl_3$ или $SbCl_3$ предлагается также в работе [21]. Авторами этого патента проведены детальные исследования процесса получения п-дихлорбензола с высокой ПСК до 85,2% и коротким временем реакции (5 часов). Показано, что для катализатора на основе $SbCl_3$ ПСК снижается с повышением температуры реакции (рис. 2 а), что согласуется с аналогичными данными для $FeCl_3$ (табл. 1). С увеличением мольного отношения $SbCl_3$ / N-ХКФ ПСК сначала увеличивается, а затем плавно снижается (рис. 2 б). Приведенные на рисунках графики построены по данным представленным в [21].

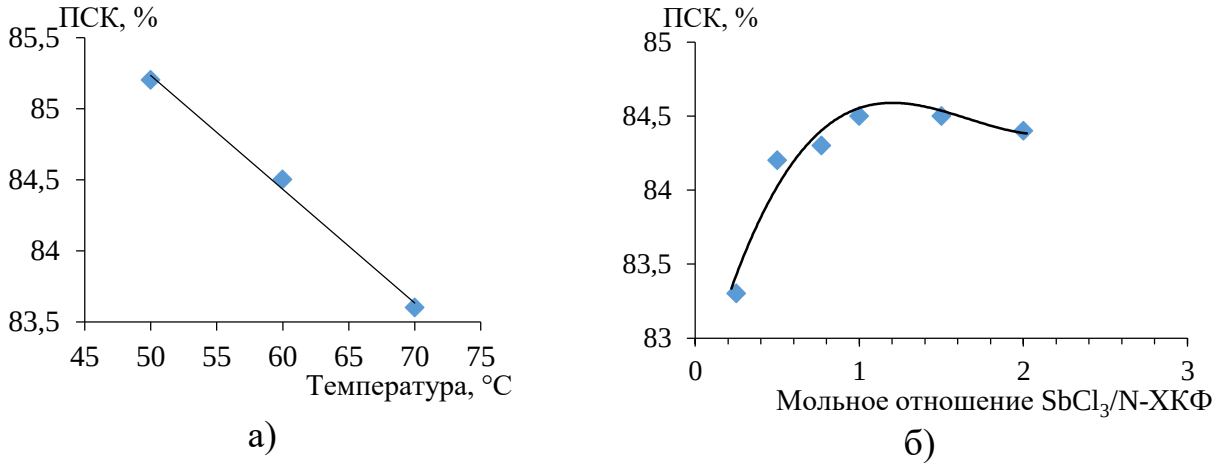

Рис. 2. Зависимость ПСК для каталитической системы $SbCl_3$ и N-ХКФ а) от температуры реакции. б) от молярного отношения.

Fig. 2. Dependence of the PSC for the catalytic system $SbCl_3$ and N-chlorocarbonylphenothiazine a) on the reaction temperature, b) on the molar ratio.

Таблица 1. ПСК катализаторов на основе кислот Льюиса и отношение П/О в зависимости от условий процесса и природы сокатализатора

Table 1. PSC of Lewis acid catalysts and P/O ratio depending on process conditions and the nature of the cocatalyst

№	Катализатор (К)	Сокатализатор (СК)	Условия процесса	ПСК %	П/О	Ссылки
1	$FeCl_3$	нет	$FeCl_3$/бензол = 0,0088 моль/моль, 3 ч; 80°С	60	1,5	[30]
2	$AlCl_3$	I_2	К / СК = 5 / 2 (масс.); К / СК = 4,7 / 1 (мольн.); 20–30 мин, 40°С.	59,9	2,0	[25]
3	$SbCl_3$	I_2	К / СК = 5 / 2 (масс.); К / СК =2,8 / 1 (мольн.), 20–30 мин, 12°С.	72,3	2,7	
4	$FeCl_3$	I_2	К / СК = 5 / 2 (масс.); К / СК = 4,7 / 1 (мольн.), 20–30 мин, 60°С.	68,3	2,7	
5	$FeCl_3$	SCl_2	$FeCl_3$ в бензоле 1200–1500 ppm (масс.), К / СК = 5 / 3−12 / 7 (масс.), К / СК = 1.1 / 1(мольн.) 60–70°С, время не указано.	76,0	3,1	[22]
6	$FeCl_3$	S	К / СК=0,076 / 0,02 (масс.), К / СК = 7,5 / 1 (мольн.); 6–8 ч; 60−70°С.	73,6	2,6	[17]
7	$FeCl_3$	S+дифениламин	К / СК= 0,152 / (0,089/0.47) (масс.), К / СК = 0,33 / (1 / 1) (мольн.); 8 ч; 60–70°С.	75,5	3,1	
8	$FeCl_3$	S+дифениламин	К / СК масс. = 0,15 / (0,177 / 0,93), К / СК ; = 0,16 / (1 / 1) мольн.; 8 ч; 60–70°С.	76,2	3,2	
9	$FeCl_3$+$AlCl_3$	Тетрабутиламмоний бромид	К / СК = (0,076/0,079) / 0,22 (масс.); К / СК = (6,8/7,9) / 1 (мольн.); смесь $FeCl_3$, $AlCl_3$, продували HCl и Cl_2 99 часов при 40−50°С. Потом добавляли тетрабутиламмоний бромид и продолжали продувку хлором 4 ч при температуре 60−65°С.	80,4	4,1	
10	$SbCl_3$	N-ХКФ	$SbCl_3$ в бензоле 745 ppm (масс.); К / СК = 5,23 / 5,99 (масс.); К / СК = 1 / 1 (мольн.); 5 ч; 60°С	84,5	5,5	[20]
11	$FeCl_3$	N-ХКФ	$FeCl_3$ в бензоле 450 ppm (масс.); К / СК = 65 / 0,7 (масс.) К / СК = 1 / 1,2 (мольн.); 5 ч; 60°С.	84,3	5,4	
12	$FeCl_3$	N-ХКФ	$FeCl_3$ в бензоле 450 ppm (масс.); К / СК = 5,23 / 2,95 (масс.); К / СК = 1 / 0,5 (мольн.); 5 ч; 60°С.	60,5	1,04	
13	$FeCl_3$	N-ХКФ	$FeCl_3$ в бензоле 490 ppm (масс.); К / СК = 65 / 0,7 (масс.); 1 / 1,2 (мольн.); 4,5 ч; 60°С.	83,6	5,1	

Продолжение таблицы 1

14	$AlCl_3$	Фениловый эфир 10Н-фенотиазин-10-карбоновой кислоты	$AlCl_3$ 0,35 ммоль на моль бензола; К / СК = 0,60 / 1 (мольн.); 2,5 ч; 150 мин; 50°С.	86,6	6,5	[26]
15	$AlCl_3$	10-хлоркарбонил-10Н-фенотиазин	$AlCl_3$ 0,35 ммоль на моль бензола; К / СК = 0,5 / 1 (мольн.); 170 мин; 50°С.	85,38	5,8	
16	$FeCl_3$	N-ФТФ	$FeCl_3$ в бензоле 360 pmm; К / СК = 1 / 1,3 (молярн.); 6 часов; 60°С.	75,2	3,03	[27]
17	$FeCl_3$	N-ФТФ	$FeCl_3$ в бензоле 360 ppm; К / СК = 1 / 1,3 (молярн.); 6 часов; 40°С.	78,7	3,7	
18	$FeCl_3$	N-ФТФ	$FeCl_3$ в бензоле 380 ppm; К / СК = 1 / 1,3 (молярн.); 30 часов; 60°С.	75,7	3,1	
19	$FeCl_3$	S	$FeCl_3$ в бензоле 250 ppm; К / СК = 1 / 1,3 (молярн.); 6 часов; 60°С.	72,8	2,7	
20	$FeCl_3$	S	$FeCl_3$ в бензоле 320 ppm; К / СК = 1 / 1,3 (молярн.); 6 часов; 60°С.	74,1	2,9	
21	$FeCl_3$	N-ХКФ	$FeCl_3$ в бензоле 260 ppm; К / СК = 1 / 1,3 (молярн.); 30 часов; 60°С.	82,0	4,6	

Замена для $FeCl_3$ фенотиазина на серу в качестве сокатализатора привело к снижению ПСК с 83,4 до 75,6% при одинаковых отношении катализатор/сокатализатор = 1,2 и температуре реакции хлорирования 60°С [21].

Применение замещенных фенотиазинов значительно увеличивает ПСК, но эти соединения являются дорогостоящими.

В патенте [28] предложен усовершенствованный и эффективный парофазный способ, применение которого дает смесь п-ДХБ и о-ДХБ с соотношением п-ДХБ к о-ДХБ (П/О) в диапазоне от 20/1 до 30/1 с ПСК от 95 до 97%. В качестве катализатора использовали $FeCl_3$. Авторы предлагают два различных механизма реакции хлорирования. Первый из них включает хлорирование хлорбензола газообразным хлором с использованием кислоты Льюиса (рис. 3 а). Второй механизм, заключается в прямом хлорировании хлорбензола хлоридом металла, например, $FeCl_3$ (рис. 3 б).

Механизмы и переходные состояния проиллюстрированы следующими уравнениями:

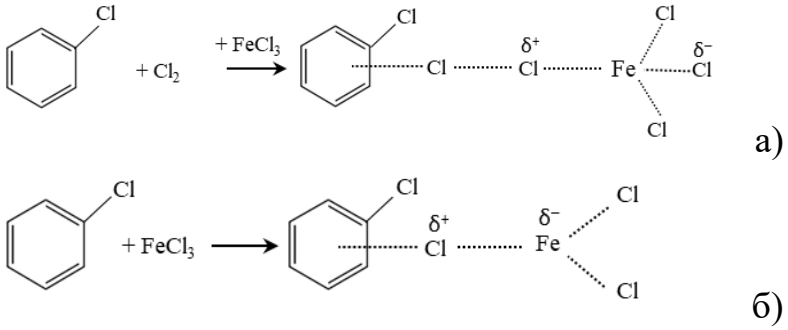

Рис. 3. Схема реакции хлорирования хлорбензола газообразным хлором в присутствии $FeCl_3$. (а); схема реакции прямого хлорирования хлорбензола трихлоридом железа (б).

Fig. 3. Scheme of the reaction of chlorination of chlorobenzene with gaseous chlorine in the presence of FeCl3. (a); scheme of the reaction of direct chlorination of chlorobenzene with iron trichloride (b).

Доказательством этой двойственности механизмов является то, что хлорид железа может растворяться в хлорбензоле и не реагировать с ним до тех пор, пока смесь не нагреется до 125°С или выше. Однако, если к $FeCl_3$, растворенному в хлорбензоле, добавить хлор, то реакция протекает достаточно интенсивно даже при комнатной температуре.

Из рисунка 3 видно, что объемная группа железа находится на расстоянии одного атома дальше от молекулы хлорбензола в схеме 3 а, чем в схеме 3 б. Это означает, что стерические препятствия орто-замещению существенно более важны в реакции прямого хлорирования хлорбензола хлоридом железа.

В этой же работе [28] для решения проблемы закупорки и ограничения прохождения потока в реакторе через слой катализатора смесь $FeCl_3$ и $AlCl_3$ наносили на пористый носитель вермикулит путем их совместного осаждения. Показано, что добавление небольшого количества (около 5%) $AICl_3$ к $FeCl_3$ снижает температуру реакции со 155 до 125°С, а также увеличивает ПСК с 92 до 96%, при этом трихлорбензол не образуется.

Катализаторы на основе цеолитов

На селективность процесса на цеолитных катализаторах влияет наличие обменных ионов цеолита, а также кислотность и размер пор катализатора. Цеолит – это кристаллический алюмосиликат со структурой, состоящей из тетраэдров SiO_4 и AlO_4. Известно множество его разновидностей, различающихся по способу соединения тетраэдров. В качестве исходного материала для катализатора могут быть использованы как природные, так и синтетические цеолиты. Однако обычно предпочтительным является синтетический цеолит с низким содержанием примесей и высокой кристалличностью. [29].

В научной литературе представлено значительное количество публикаций по исследованию каталитических свойств цеолитов для селективного получения п-ДХБ [24, 30, 31–35]. Цеолиты имеют преимущество в качестве катализаторов хлорирования ароматических соединений из-за их высокой степени конверсии: бензол конвертируется почти полностью, а хлорбензол – более 90%. Кроме того, применение цеолитов может упростить получение целевого продукта, поскольку цеолитный катализатор можно легко отделить от реакционной смеси фильтрованием. Основными факторами, определяющими активность цеолитов, являются структура решетки, соотношение Si/Al, природа катиона и степень катионного обмена. Однако цеолиты обладают недостаточной механической прочностью, а образующаяся в ходе реакции соляная кислота может разрушать решетку цеолита, вызывая значительное снижение каталитической активности.

В патенте [36] подробно описан процесс регенерации катализатора на основе цеолита типа L. Цеолит L способствует высокому соотношению П/О в конечном органическом продукте реакции, когда хлорирование прекращено и основным побочным продуктом является о-ДХБ. Однако его эффективность в этом отношении снижается при продолжительном использовании. Авторы установили, что цеолит L, который ранее использовался в качестве катализатора каталитического хлорирования бензола и/или хлорбензола, может быть существенно реактивирован обработкой водяным паром. Обработка паром позволяет восстановить довольно высокие отношения П/О, тем самым продлевая срок службы катализатора. Также было обнаружено, что обработка паром первичного катализатора на основе цеолита L, то есть катализатора, который ранее не использовался в реакциях хлорирования, часто позволяет получить более высокие соотношения П/О на ранних этапах срока службы катализатора, чем когда он не обработан паром. Причины этого пока не ясны.

В патенте приводятся подробные характеристики процесса регенерации паром:

- Пар, используемый для контакта с цеолитом L во время реактивации, может представлять собой влажный насыщенный пар, сухой насыщенный пар или перегретый пар.
- Давление пара, с которым контактирует цеолит L, может варьироваться в широких пределах предпочтительно в районе 480–690 кПа.

– Температура пара, с которым контактирует цеолит L, также может широко варьироваться. Оптимальны температуры в диапазоне от 150°C до 170°C.
– Время, в течение которого катализатор цеолит L контактирует с паром, зависит от таких факторов, как давление пара, количество катализатора, обрабатываемого паром, история катализатора (период который использовался с момента последней обработки паром, условия предыдущей обработки паром, количество и продолжительность предыдущих циклов использования и обработки паром и т. д.), а также способ контакта катализатора с паром. Оптимальный период находится в диапазоне от 5 до 12 часов.
– Сушка катализатора может быть осуществлена с помощью широкого спектра методов. Предпочтительно сушку осуществлять с использованием продувки азотом при температуре около 100°C в течение 6–18 часов.

На рисунке 4 представлено изменение отношения П/О в зависимости от времени реакции и количества циклов регенерации катализатора паром по данным, приведенным в [36]. Из рисунке 4 видно, что, хотя соотношение П/О несколько снижается по мере использования в каждом цикле регенерации, тем не менее катализатор может быть реактивирован посредством обработки паром.

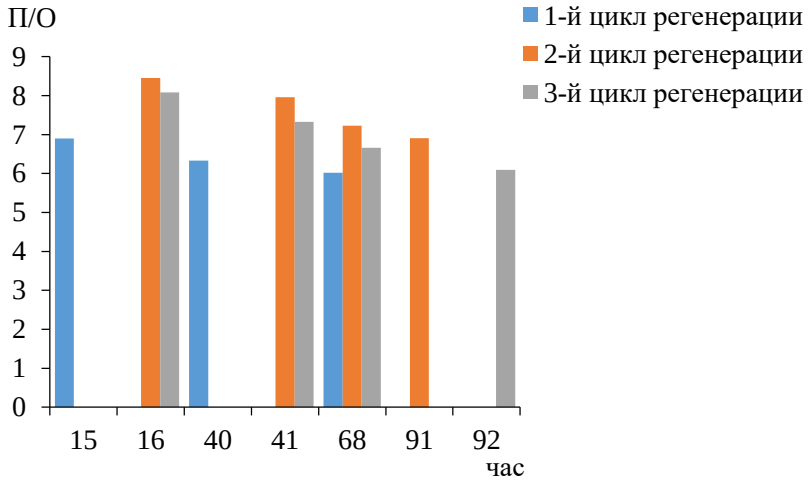

Рис. 4. Изменение отношения П/О в зависимости от времени реакции и количества циклов регенерации катализатора паром.

Fig. 4. Change in the P/O ratio depending on the reaction time and the number of cycles of catalyst regeneration with steam.

В работе [37] предложен способ получения паразамещенных галогенпроизводных бензола (предпочтительно бром- или хлорпроизводных), который включает галогенирование бензола и/или производное бензола, где в качестве катализатора галогенирования используют цеолит Y, модифицированный солью металла (NaCl, CsCl, $CaCl_2$, Na_2CO_3, $NaSO_4$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, KCl, $LaCl_3$).

ПСК составляла в зависимости от состава катализатора от 71,2% при конверсии монохлорбензола 56,5% (катализатор Na-Y с содержанием 30% масс. KCl) до 85,1% при конверсии монохлорбензола 67,5% (катализатор Na-Y с

содержанием 30% масс. NaCl). Особенностью изобретения является то, что тип реактора и условия реакции не являются особенно критичными, поскольку бензол и/или производное бензола эффективно контактируют с галогенирующим агентом на катализаторе. Реакцию галогенирования можно проводить либо в газовой фазе, либо в жидкой фазе, но реакция в жидкой фазе является оптимальной. В качестве реакционного сосуда можно использовать любой из реакторов периодического, полупериодического и непрерывного действия. Катализатор можно использовать в форме неподвижного или псевдоожиженного слоя.

В патенте [38] описан жидкофазный процесс получения п-ДХБ хлорированием бензола (хлорбензола). Катализатор, используемый в процессе, представляет собой цеолит типа L, обработанный щелочным раствором с pH 11 или выше при температуре от 0 до 100°C в течение 0,5–100 часов. Заявленная конверсия бензола (хлорбензола) составляет 67%, а выход п-ДХБ – 60%.

Метод газофазного галогенирования, в котором в качестве катализатора используется цеолит, имеющий размер пор от 5 до 13 Å, такой как молекулярное сито 5A, 10X, 13X или цеолит типа HY, представлен в работе [24]. Этот процесс приводит к преобладающему образованию п-ДХБ. Кроме того, сделано предположение, что дезактивация катализатора газообразным хлористым водородом менее выражена по сравнению с действием соляной кислоты при жидкофазном хлорировании.

Лабораторный метод получения п-ДХБ из хлорбензола прямым хлорированием предложен в работе [39]. Процесс предполагает использование катализаторов на основе молекулярных сит REUSY (редкоземельный Y-цеолит) в петлевом реакторе при температуре 70–75°C в темноте. Реакционную массу многократно циркулируют во время проведения процесса, выход п-ДХБ достигает 89%. Авторы утверждают, что селективность значительно повышается за счет низкого содержания натрия в катализаторе. Но возможно, что на повышение селективности влияет и содержание в катализаторе Re_2O_3. Так, например, содержание редкоземельных элементов в носителе эффективно повышает активность катализатора и степень конверсии при крекинге тяжелого масла [40].

В недавней исследовательской работе [41] получены интересные результаты по синтезу п-ДХБ. Авторами применена методика, исключающая получение изомеров дихлорбензола и ведущая к образованию п-ДХБ и 1,2,4-трихлорбензола. В качестве гетерогенного катализатора хлорирования применен цеолит типа NaY со средним размером частиц 3–6 мкм. Показана возможность многократного использования гетерогенного катализатора и его регенерации. Процесс хлорирования проводился в два этапа с использованием процесса избыточного хлорирования реакционной массы (с небольшим избытком хлора в 1,3–1,5 раза) после первой стадии эквимолярного хлорирования хлорбензола в присутствии цеолита.

В настоящее время цеолиты в качестве катализаторов используются только в лабораторных исследованиях, но у них есть потенциал для применения в промышленности, поскольку они имеют более высокую ПСК,

чем традиционные процессы с использованием катализатора на основе кислоты Льюиса.

Механизм хлорирования на цеолитных катализаторах

В ранних работах по изучению механизма хлорирования бензола (хлорбензола) в присутствии катализаторов на основе цеолитов различного типа [42] авторы изучали жидкофазное галогенирование алкил- и галогенбензолов с использованием цеолитов X-типа. Они наблюдали высокие значения П/О и предположили, что такие высокие П/О обусловлены специфической ориентацией субстрата в порах цеолитов, что приводит к стерическим затруднениям в орто-положении. В работе [43] было исследовано жидкофазное бромирование галогенбензолов на цеолитах Y-типа. Авторы показали, что каталитическая активность и отношение П/О зависят от таких факторов, как тип катиона и степень катионного обмена. В работе [44] были продолжены и расширены исследования в этом направлении. Рассмотрена взаимосвязь между характером активного центра и ПСК. Особое внимание уделено использованию так называемых солесодержащих цеолитов. Исследования, проведенные с помощью фотоэлектронного спектрометра (ESCA) показали перенос электрона от хлорид-аниона к алюминию, а ЯМР ^{27}Al показал, что натрий при S_{II} перемещается в направлении центра содалитового каркаса. Таким образом, авторы показали, что кислотная сила активного центра ослабляется из-за содержания солей и, как следствие, увеличивается пара-селективность. Хлорирование происходит в порах цеолитов, при этом пропитка цеолитов NaCl увеличивает ПСК примерно на 5–6%. По-видимому, NaCl блокирует или каким-то образом влияет на менее селективный активный центр на внешней поверхности. Возможно менее поляризованный хлор в активном центре отличает разницу электронных плотностей в орто- и пара-положениях хлорбензола, что приводит к увеличению ПСК. Хотя эффект модификации солью до конца еще не ясен.

Катализаторы на основе алюмосиликата и силикагеля

Катализаторы на основе алюмосиликата и силикагеля КСК исследовались как перспективные промышленные катализаторы хлорирования бензола (хлорбензола) в работах [1, 3, 4]. Степень конверсии бензола составила 99,8%, при этом силикагель КСК и алюмосиликат продемонстрировали довольно высокую селективность по п-ДХБ – 72% и 69% соответственно. Эти катализаторы обладают более высокой механической прочностью по сравнению с цеолитами и хорошим сочетанием кислотно-основных свойств поверхности, что приводит к повышению селективности в процессе хлорирования.

С учетом того, что скорость хлорирования бензола на порядок выше скорости хлорирования хлорбензола до дихлорбензолов, становится очевидным, что именно скорость хлорирования хлорбензола определяет скорость процесса получения п-ДХБ. Поэтому можно сделать вывод, что в качестве сырья должен использоваться бензол.

В настоящее время наиболее распространенным катализатором для синтеза п-ДХБ остается хлорид железа из-за его низкой стоимости, длительного срока службы, поддержания производительности процесса и относительно низкого выхода полихлоридов бензола при высоких уровнях исходной конверсии хлорбензола.

ТИПЫ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ РЕАКТОРОВ

Использование реактора периодического действия в процессе синтеза п-ДХБ позволяет лучше контролировать условия реакции и легче управлять ходом реакции. Однако необходимость частой загрузки и разгрузки реактора в таком процессе может привести к увеличению времени производства. Чисто периодические реакции обычно применяют только тогда, когда хлорирующий агент либо медленно производит молекулярный хлор, либо медленно реагирует с бензолом, хлорбензолом или их смесью в условиях реакции [37].

В качестве альтернативы используют реактор непрерывного действия, который позволяет непрерывно подавать реагенты и выгружать продукты при поддержании постоянной скорости потока и условий реакции. Это может привести к повышению производительности и сокращению времени производства. Однако непрерывный процесс может быть более сложным и требовать более сложных систем управления для обеспечения постоянного качества продукции и безопасности процесса [20, 21, 45].

Выбор типа реактора для процесса хлорирования бензола и хлорбензола будет зависеть от различных факторов, включая производственные цели, желаемое качество продукта, доступные ресурсы и соображения безопасности. Ввиду того, что реакция сопровождается большим выделением тепла, регламентирующим временем процесса является снятие тепла реакции, поэтому это тоже должно учитываться при выборе типа реактора.

В таблице 2 представлены данные по составу реакционной массы для процессов хлорирования в непрерывном и периодическом режимах.

Таблица 2. Состав реакционной смеси хлорирования бензола при различных режимах проведения процесса

Table 2. Composition of the reaction mixture for benzene chlorination under different process conditions

Компоненты	Хлорирование в непрерывном режиме, T = 60°C	Хлорирование в периодическом режиме, T = 60°C
Бензол, мас.%	4,3	0,06
Хлорбензол, мас.%	30,3	32,5
п-Дихлорбензол, мас.%	55,0	56,4
о-Дихлорбензол, мас.%	10,8	11,0
м-Дихлорбензол, мас.%	0,19	0,10
Трихлорбензолы, мас.%	0,53	0,1
$FeCl_3$, частей на миллион по массе	340	300
ПСК, %	83,5	83,6

Примечание: Таблица составлена на основании данных, приведенных в [21].

В качестве катализатора использовался $FeCl_3$, а сокатализатора N-ХКФ при их мольном соотношении = 1,0. Время удерживания реакционной жидкости в реакторе – 5 часов. Из таблицы видно, что содержание в реакционной смеси п-дихлорбензола наибольшее среди всех изомеров и составляет от 55,0 до 56,4% мас. и мало зависит от режима хлорирования. Величина ПСК составила 83,5% и 83,6% для непрерывного и периодического режима соответственно.

В работах [1, 3] с целью отвода значительного количества тепла, выделяющегося при хлорировании бензола, было предложено использование выносного теплообменника. Проведенные авторами расчеты и последующее конструирование реактора показали, что высота реакционной части аппарата определяется габаритами выносного теплообменника. Изученная в этих статьях кинетика процесса хлорирования позволила разработать математическую модель реактора и предложить конструкцию промышленного реактора для производства п-ДХБ мощностью 3000 тонн в год.

В ряде патентов предлагается использовать трехступенчатые реакторы с неподвижным или суспензионным слоем катализатора, которые позволяют проводить более эффективное и селективное хлорирование [30, 45]. В изобретении [30] используется катализатор, содержащий цеолит. Показано, что наиболее оптимальным является цеолит бета-типа (BEA) с большим размером пор. Было обнаружено, что в случае гомогенного катализатора, такого как хлорид железа, реакция протекала не только последовательно, но и одновременно, тогда как в случае гетерогенного цеолитного катализатора почти 100% реакции протекало последовательно. Поэтому, по мнению авторов, для гомогенного катализатора, не обладающему сопротивлением диффузии, ПСК составляет всего 60%, в то время как при использовании в качестве катализатора цеолита достигает 72%. Кроме того, в последнем случае ПСК практически не зависела от температуры реакции и количества катализатора в реакторе.

Реактора с циркуляционным потоком, позволяют проводить хлорирование при более низкой температуре, что упрощает процесс и повышает выход продукта за счет оптимизации каждого условия реакции [30, 46].

Применение петлевого реактора описывается в патенте [47]. Метод обеспечивает получение хлорбензола, п-ДХБ и о-ДХБ в ходе хлорирования бензола. Способ включает непрерывную подачу осушенного бензола и хлора с катализатором, обладающим высокой активностью и высокой ПСК. Количество подаваемого бензола возможно до 2,0 т/час на кубический метр объемного петлевого реактора, оптимально 0,8–1,5 т/час. Реакция проводится в реакторе при 40–50°С в течение 0,5–1,5 ч с получением п-ДХБ, о-ДХБ и хлорбензола. Оптимальное отношение длины к диаметру петлевого реактора 20. Катализатор содержит пентасульфид сурьмы, трисульфид сурьмы, трисульфид железа, хлорид железа плюс сера и пирит железа плюс сера. Используемый катализатор измельчают в порошок с оптимальным размером менее 2 микрон; количество используемого катализатора составляет 0,06–0,1% от количества добавленного

бензола. Отношение П/О составило 3 к 1. Пропорции продуктов (хлорбензол, п-ДХБ и о-ДХБ) в соответствии с потребностями можно регулировать, поэтому метод имеет эксплуатационную гибкость. Побочного продукта полихлорбензола нет. Реактор с внешним контуром имеет бóльшую площадь теплообмена, чем реактор с внутренним контуром, и общая циркулирующая охлаждающая вода может удовлетворить потребность в теплопередаче.

Как показано на рисунке 5, петлевой реактор состоит из основной трубы реактора (1), внешней циркуляционной трубы (2), выпускного отверстия (3), сопла для газообразного хлора (4), отверстия для подачи бензола (5), сепаратора газа и жидкости (6), выхлопной трубы (7) рубашки для охлаждения (8).

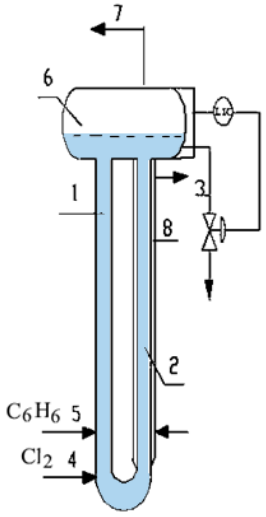

Рис. 5. Схема петлевого реактора.

Fig. 5. Loop reactor diagram.

В последнее время появились патенты, где проведение синтеза п-ДХБ проводится в микроканальных реакторах. Микроканальный реактор представляет собой устройство, в котором химические реакции протекают в ограниченном пространстве с размером менее 1 мм; наиболее типичной формой такого удержания являются микроканалы. Микрореактор представляет собой новый тип миниатюрного реактора с непрерывным потоком, в котором структурные каналы микронного размера используются в качестве ядра для осуществления реакции, смешивания, разделения и других функций. Приставка «микро» означает не маленький размер реактора или небольшой выход продукта, а то, что жидкостные каналы имеют микрометровый или миллиметровый масштаб. Хотя микроканальный реактор может синтезировать химические вещества только в небольших количествах, масштабирование до промышленных объемов – это просто процесс увеличения количества микрореакторов. Такие микрореактора обладают значительными преимуществами. Благодаря микроструктуре внутри микрореактора его удельная площадь поверхности очень велика, отсюда хорошая тепло- и массообменная способность. Коэффициент теплообмена обычно составляет не

менее 25 кВт/м·К, что позволяет реализовать мгновенное равномерное перемешивание и эффективную теплопередачу материалов [48].

В патенте [49] описан процесс непрерывного микроканального химического синтеза п-ДХБ. В качестве катализатора использовались порошки железа, свинца и сурьмы. Применение микроканального реактора дает следующие положительные эффекты:

- При катализе направленного хлорирования степень конверсии бензола в сырье составляет 100% по массе, мета-ДХБ не образуется, а соотношение в реакционной смеси п-ДХБ и о-ДХБ может достигать 4 и более;
- Глубина реакции является контролируемой, содержание трихлорбензола составляет менее 0,5% мас., таким образом, стоимость последующего разделения снижается;
- Полученный хлорбензол, может быть переработан и подвергнут повторной реакции, что соответствует концепции зеленой химии;
- Микроканальное устройство, просто и легко в эксплуатации, имеет небольшую емкость для удержания жидкости, значительно повышает безопасность реакции хлорирования, степень автоматического управления и эффективность производства устройства.

Как утверждают авторы после кристаллизации и разделения сырого дихлорбензола можно получить 99,95% по массе п-ДХБ.

Авторами патента [50] предложен оригинальный электрохимический способ получения дихлорбензолов. Метод заключается в смешивании органического растворителя (дихлорметана, дихлорэтана и т.п.), хлорбензола, соляной кислоты и электролита (по меньшей мере, одного из тетрафторбората тетрабутиламмония и тетрафторбората тетраэтиламмония) и проведение реакции электролиза при постоянном токе 20–800 мА при 0–40 °С в течение 0,5–4 ч с получением дихлорбензолов (включая п-ДХБ и о-ДХБ). В качестве источника хлора предлагается использование соляной кислоты. Хлорбензол подвергается реакции хлорирования посредством электроокисления с получением дихлорбензолов с высокой фарадеевской эффективностью, которая в зависимости от условий процесса для п-ДХБ составляет 30–53%, для о-ДХБ 16–26%. После завершения реакции проводится органическая экстракция электролитического раствора органическим растворителем, а затем разделение и очистка с получением хлорбензола и дихлорбензолов, или раствор электролита перегоняют и конденсируют при низкой температуре с получением дихлорбензолов. В этом методе применяется дешевое и легкодоступное сырье, генерируется только один побочный продукт – газообразный водород, что отвечает требованиям зеленого синтеза. Метод также имеет хорошие перспективы промышленного применения.

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ПАРАДИХЛОРБЕНЗОЛА ИЗ КУБОВЫХ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРБЕНЗОЛА

В промышленности п-ДХБ получают выделением из смеси полихлоридов бензола. Сырьем служат отходы производства хлорбензола следующего состава: 3–5% хлорбензола 55–60% п-ДХБ, 35% о-ДХБ, примеси

трихлорбензола и смолообразные продукты. [51]. Разделить эту смесь изомеров дихлорбензола каким-либо единым массообменным процессом чрезвычайно сложно из-за сходства их физико-химических свойств. В таблице 3 представлены значения температуры кипения и плавления, приведенные в Chemical Abstracts Service (CAS).

Близкие температуры кипения компонентов смеси изомеров дихлорбензола затрудняют выделение чистых продуктов ректификацией [52].

В этом разделе рассмотрены как действующие, так и относительно недавно разработанные методы разделения.

В настоящее время существуют три основных промышленных метода выделения дихлорбензола: кристаллизация из расплава (в том числе многостадийная фракционная кристаллизация), вакуумная перегонка и адсорбция.

Технологическая схема выделения дихлорбензолов из продуктов хлорирования бензола при получении хлорбензола была разработана в СССР в 1970-е годы и представлена на рисунке 7 [51].

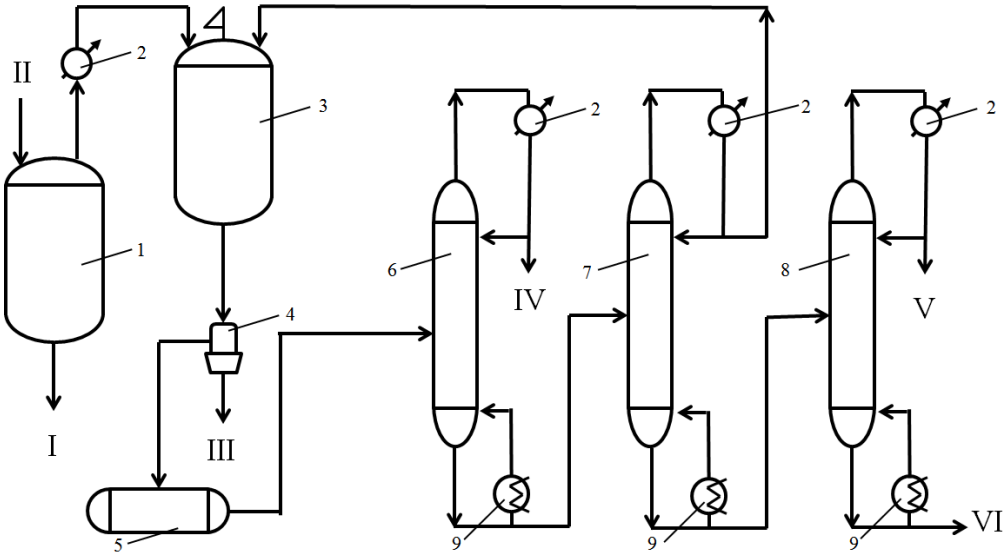

Рис. 7. – Принципиальная схема производства 1,2- и 1,4-дихлорбензолов.
1 – перегонный куб; 2 – холодильник; 3 – кристаллизатор; 4 – центрифуга; 5 – сборник; 6, 7, 8 – ректификационные колонны; 9 – котел. I – остаток от перегонки для сжигания; II – полихлориды/хлориды; III – 1,4-дихлорбензол; IV – при производстве хлорбензола; V – 1,2-дихлорбензол; VI – отходы для сжигания.

Fig. 1. Schematic diagram of the production of 1,2- and 1,4-dichlorobenzenes. 1 - distillation cube; 2 - refrigerator; 3 - crystallizer; 4 - centrifuge; 5 - collector; 6, 7, 8 - rectification columns; 9 - boiler. I - distillation residue for combustion; II - polychlorides/chlorides; III - 1,4-dichlorobenzene; IV - in the production of chlorobenzene; V - 1,2-dichlorobenzene; VI - waste for combustion.

Вышеуказанное исходное сырье осветляют перегонкой из стального эмалированного перегонного аппарата (куб 1) при температуре до 130°C и давлении 20 кПа. Полученную смесь затем конденсируют и охлаждают в аппарате 2 перед поступлением в кристаллизационную установку (аппарат 4), снабженную рубашкой для охлаждения и мешалкой. Процесс кристаллизации занимает 5–6 часов, образовавшиеся кристаллы п-ДХБ отделяют с помощью

центрифуги 4. Оставшаяся жидкость, известная как маточный раствор, состоит примерно из 5% хлорбензола, 35–50% парадихлорбензола, 52–57% ортодихлорбензола и 3% трихлорбензола. Все это собирается в контейнер 5 и отправляется на доработку (6–8). В колонне 6 получают и возвращают в установку производства хлорбензола хлорбензольную фракцию (70% хлорбензола, 30% дихлорбензола). В колонне 7 под вакуумом отгоняется основная часть орто- и п-ДХБ, которую затем направляют обратно на кристаллизацию (3). В колонне 8 под вакуумом выделяют ортодихлорбензол (до 95% основного компонента), а оставшийся остаток (в основном трихлорбензол) объединяют с отходами куба 1 и нейтрализуют сжиганием.

Адсорбционный метод

В работе [53] описан метод селективной адсорбции дихлорбензолов на неорганических твердых адсорбентах. Процесс включает адсорбцию изомеров на адсорбенте и десорбцию растворителем для непрерывного разделения. В качестве адсорбента используют цеолит Х-типа со смесью ионов натрия и калия, а десорбентами могут служить алкилбензолы, такие как толуол, ксилол или п-диэтилбензол. Однако этот метод менее эффективен для крупномасштабного производства п-ДХБ из-за использования большого количества органических растворителей и высоких энергозатрат.

Методы фракционной кристаллизации

Эти методы стали более популярными для выделения п-ДХБ из смеси изомеров дихлорбензола, поскольку они увеличивают выход п-ДХБ высокой чистоты и снижают образование отходов производства.

В патенте [54] описана схема разделения смеси изомеров дихлорбензола с использованием фракционной кристаллизации. Основные стадии следующие:

1. Смешивание и растворение дихлорбензола в органическом растворителе, при этом соотношение органического растворителя к смешанному дихлорбензолу составляет от 1 / 1 до 4,0 / 1 по массе, органический растворитель представляет собой этанол и (или) ацетонитрил и (или) ацетон;
2. Температуру органического растворителя, в котором растворен смешанный дихлорбензол, понижают до температуры от –5°С до –15°С и добавляют солюбилизирующий агент для поддержания температуры смешанного раствора для кристаллизации п-дихлорбензола. Солюбилизирующим агентом является вода.
3. Из полученной смеси отфильтровывают неочищенные кристаллы п-ДХБ, затем нагреванием кристаллов до плавления и разделением фаз получают п-ДХБ, имеющий чистоту 99,5% или более. Фильтрат после разделения твердой и жидкой фаз подвергают ректификационному разделению и выделению органического растворителя и дихлорбензольного остатка.

В другом патенте [55] предложен аналогичный метод фракционной кристаллизации для разделения смеси изомеров дихлорбензола. В качестве сырья используется смесь с содержанием п-дихлорбензола 80% мас. Процесс включает шестиступенчатую кристаллизацию из расплава с выделением

твердой фазы п-ДХБ, что обеспечивает высокую степень разделения и гарантирует получение чистого изомера п-ДХБ (99,8% мас.).

Разделение смесей мета-ДХБ и п-ДХБ в чистый мета-ДХБ и чистый п-ДХБ путем кристаллизации расплава невозможно из-за того, что бинарная система имеет эвтектическую точку с содержанием 88% мас. мета-ДХБ. Следовательно, только один из двух изомеров может быть получен в чистой форме. Кроме того, для выделения м-дихлорбензола требуются низкие температуры (минус 30°С), что делает процесс неэкономичным.

Экстрактивная ректификация

В патенте [56] предложен способ разделения, включающий экстрактивную ректификацию. Для этого в смесь добавляют экстрагент, который влияет на равновесие пар-жидкость таким образом, что коэффициенты разделения становятся больше единицы. Экстрагирующий агент должен иметь более высокую температуру кипения, чем изомерная смесь м-ДХБ и п-ДХБ, подлежащая разделению и характеризоваться малой токсичностью и экологической безопасностью.

В качестве экстрагентов авторами предложены эфиры фосфорной кислоты, такие как триэтилфосфат и оксиды фосфина. Оптимальное соотношение экстрагента и дихлорбензола составляет 12 : 1. Показано, что предложенные фосфаты и фосфины имеют очень хорошие показатели разделения по сравнению с другими веществами (рис. 8). Использование экстрактивной ректификации целесообразно после первоначального разделения смеси дихлорбензолов, что обеспечивает чистоту п-ДХБ более 99% мас.

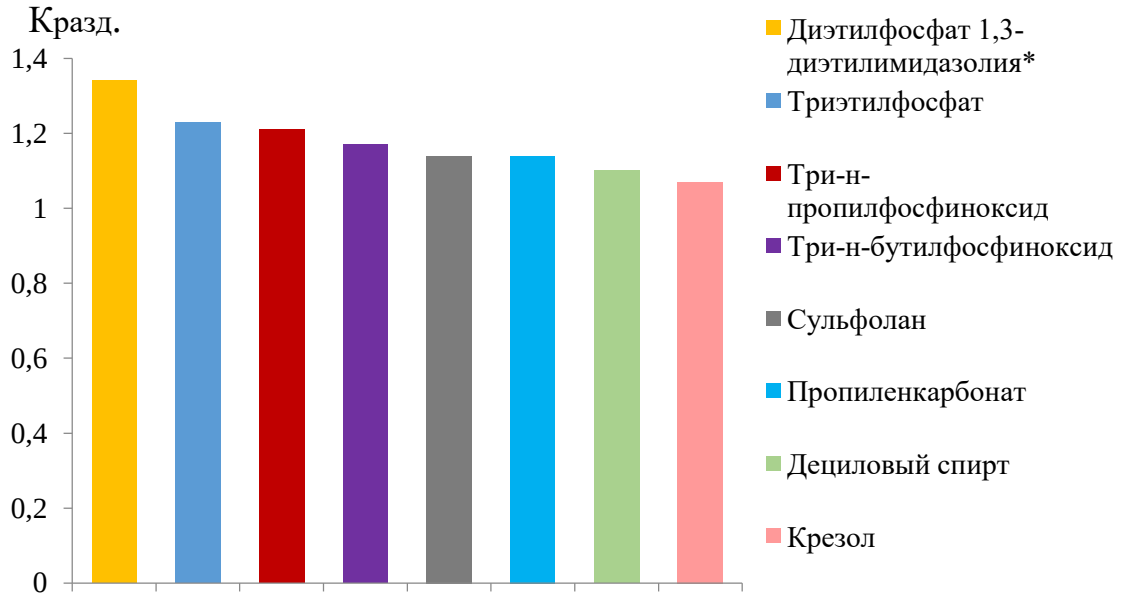

Рис. 8. Коэффициенты разделения ($К_{разд.}$) для различных экстрагентов [56]. *[57].

Fig. 8. Separation coefficients (SC) for different extractants [56]. *[57].

На рис. 8 приведены коэффициенты разделения некоторых экстрагентов. Из рисунка видно, что наибольший коэффициент разделения у диэтилфосфата диэтилимидазолия, который является ионной жидкостью. Однако

использование ионных жидкостей в качестве экстрагентов относительно дорого, что не способствует их крупномасштабному производству и использованию.

Недавно опубликован патент [58], в котором авторы используют метод, аналогичный описанному в [56], а в качестве экстрагента предлагают глубокий эвтектический растворитель, содержащий акцепторы водородных связей и доноры водородных связей, где акцепторы водородных связей представляют собой хлоридные соли четвертичного аммония и/или хлоридные соли имидазолия. Например, акцептором водородной связи может быть хлорид 1-этил-3-метилимидазолия и/или хлорид холина, а донором водородной связи – одно или несколько соединений: щавелевая кислота, лимонная кислота, мочевина и формамид. Предлагаемый способ включает использование технологии экстрактивной дистилляции, технологии кристаллизации и технология ректификации. Этот процесс прост, экологичен и эффективен. Экстрагент, и растворитель могут использоваться в замкнутом контуре, что значительно повышает эффективность использования экстрагента и растворителя и снижает производственные затраты [58].

Метод «растворение-осаждение»

Для получения п-ДХБ высокой чистоты предложен также способ выделения п-ДХБ из изомерных смесей дихлорбензола методом «растворение-осаждение» [59]. В этом процессе смесь п-ДХБ с изомерами сначала растворяют в 95% этаноле, а затем осаждают твердую фазу п-ДХБ добавлением воды к дихлорбензолу. Метод «растворение-осаждение» п-ДХБ сочетается с фракционной двухстадийной кристаллизацией. Чистоту п-ДХБ можно повысить до 99,8% с выходом до 90% в условиях, где п-дихлорбензол и этанольный растворитель находятся в массовом соотношении 1 : 2,5–7,1, а объемное соотношение воды и этанола составляет 0,35–0,45. Таким образом, предлагаемый метод разделения и очистки изомерных смесей дихлорбензола является высокопроизводительным, с низкими энергозатратами и экологически чистым.

Методы разделения с использованием цеолитовых мембран

В статье [60] рассмотрены методы разделения дихлорбензола с применением цеолитовых мембран типа MFI, приготовленных на пористом носителе из α-оксида алюминия темплатным и безтемплатным методами. Безтемплатная цеолитная мембрана типа MFI проявляет более высокую селективность по отношению к изомерам дихлорбензола за счет меньшего количества межкристаллитных промежутков. Через 48 часов постоянный поток проницаемости составляет около 0,52 кг/(ч·м^2) для темплатной мембраны и 0,19 кг/(ч·м^2) для мембраны без темплата. Почти трехкратная разница потоков указывает на то, что безтемплатная мембрана более развита, чем темплатная. Коэффициенты разделения для п-/о-ДХБ и п-/м-ДХБ могут достигать 16,7 и 22,0 соответственно.

На рисунке 9 схематично представлен процесс мембранного разделения изомеров дихлорбензола.

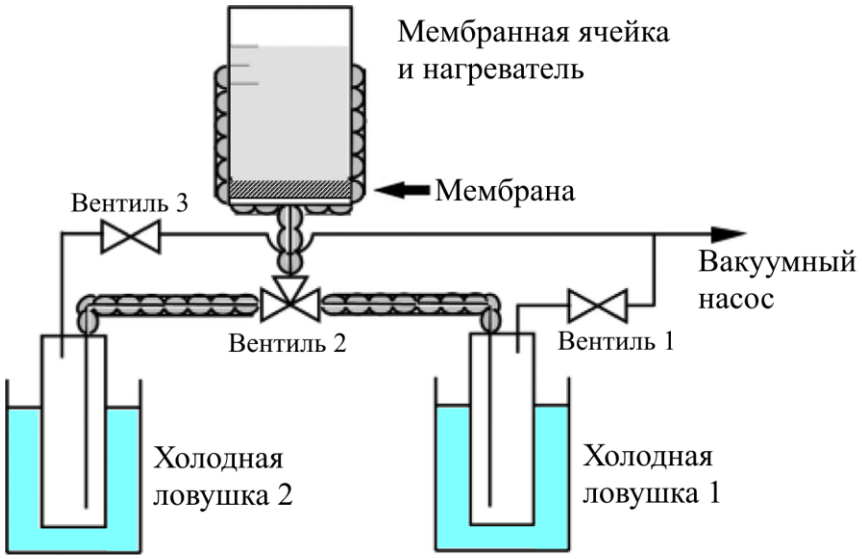

Рис. 9. Схема процесса разделения изомеров п-/о-ДХБ и п-/м-ДХБ с использованием цеолитовой мембраны типа MFI.

Fig. 9. Schematic diagram of the process for separating p-/o-DCB and p-/m-DCB using a MFI type zeolite membrane.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрофильное ароматическое замещение – одна из важнейших реакций синтетической органической химии. Такие реакции используются для синтеза важных промежуточных продуктов, которые можно использовать в качестве прекурсоров для производства фармацевтической, агрохимической и промышленной продукции. Однако многие коммерческие процессы производства таких материалов по-прежнему основаны на технологиях, разработанных много лет назад.

Предлагаемые методы получения п-ДХБ можно разделить на две большие группы в соответствии с используемой каталитической системой. Это катализаторы на основе кислот Льюиса и катализаторы на основе цеолитов.

Порошок железа и другие кислоты Льюиса, такие как $FeCl_3$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $SbCl_3$, $SbCl_5$ и др. являются традиционными промышленными катализаторами хлорирования ароматических углеводородов. Использование таких катализаторов при хлорировании бензола приводит к существенному повышению скоростей образования изомеров дихлорбензола по сравнению с проведением реакции в объеме (без катализатора).

Однако анализ литературы и патентов показал, что основное слабое место катализаторов на основе кислот Льюиса это их низкая пара-селективность не более 60%, поэтому для повышения ПСК необходимо добавлять определенные сокатализаторы такие как замещенные фенотиазины, дифениламины, N-(фенилтио)фталимиды и др. Этим можно добиться увеличения отношения П/О от 3,0 до 6,5. Но сложная структура сокатализатора, трудности синтеза приводят к более высокой стоимости процесса. Добавление более дешевых

элементарных соединений, таких как йод, сера, свинец и порошки сурьмы, несмотря на их дешевизну и доступность неэффективно, поскольку не приводит к такому значительному повышению ПСК, как в случае с вышеуказанными сокатализаторами.

Наряду с этим разработан ряд катализаторов, перспективных для промышленного производства п-ДХБ. Это катализаторы на основе природных или синтетических цеолитов различного типа.

Основными характеристиками этих катализаторов, влияющими на селективность продукта, являются обменный ион цеолита, его кислотность и размер пор. Значительные преимущества цеолитов заключаются в высокой конверсии бензола, которая может достигать 100%, и высокой эффективности преобразования хлорбензола более 90%. При этом отношение П/О может достигать более 8. Кроме того, гетерогенный катализатор может быть выделен из реакционной смеси простым фильтрованием.

Существенным недостатком использования цеолитных катализаторов является разрушение решетки цеолита сильной кислотой HCl, образующейся в реакции хлорирования, что приводит к значительному снижению его каталитической активности и ограничивает его промышленное применение. Однако обработка цеолитного катализатора паром позволяет достаточно эффективно проводить регенерацию катализатора. Перспективным выглядит другой подход к решению вышеуказанной проблемы, заключающийся в использовании менее активного хлорирующего реагента, который не приводил бы к образованию высококислотного побочного продукта, такого как HCl. Это поможет избежать преждевременного разрушения цеолита. В этом направлении уже есть некоторые результаты, например, использование трет-бутилгипохлорита с протонообменным цеолитом X (HX) [61].

Перспективными являются также катализаторы на основе алюмосиликатов и силикагеля марки КСК за счет их более высокой механической прочности по сравнению с цеолитами и хорошим сочетанием кислотно-основных характеристик поверхности, что приводит к повышению селективности в процессе хлорирования.

Выбор типа используемого реактора непрерывного или периодического действия, трехступенчатый, петлевой, микроканальный и др. является важным элементом процесса хлорирования. В настоящее время используют в основном непрерывный процесс хлорирования.

Хорошие перспективы имеет применение микроканального реактора, главными преимуществами которого являются хорошая тепло- и массообменная способность, 100%-ая степень конверсии бензола, контролируемая глубина реакции (содержание трихлорбензола составляет менее 0,5% мас.), что снижает стоимость последующего разделения, а полученный хлорбензол может быть повторно использован, что соответствует концепции зеленой химии.

Для выделения п-ДХБ из смеси изомеров с чистотой более 99,5% используется сочетание методов кристаллизации и дистилляции. К перспективным методам можно отнести экстрактивную ректификацию с

применением экстрагента и разделение с использованием цеолитовых мембран. Стоит также отметить метод «растворение-осаждение», который является экологически чистым и не требует больших энергетических затрат.

Приведенная в обзоре информация будет полезна при разработке новых производственных процессов или улучшения существующих методов производства п-ДХБ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ХФ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:
The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Занавескин Л.Н., Алферова Е.А., Швец В.Ф. (2009).Селективное получение парадихлорбензола. Часть 1. *Химическая промышленность сегодня*. (3). 9–16.
2. Л.А. Ошин, Ю.А. Трегер, Г.В. Моцарев и др. (1978). Промышленные хлорорганические продукты. Справочник. М.: Химия,.
3. Занавескин Л.Н., Алферова Е.А., Швец В.Ф. (2009). Селективное получение парадихлорбензола. Часть 2. *Химическая промышленность сегодня*. (5), 12–20.
4. Алферова Е.А. Дис. … канд. хим. наук М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008.
5. Каримов О.Х., Новак Л., Мастобаев Б.Н. Локшина Е.А., Каримов Э.Х., Колчин А.В., Четвертнева И.А., Тептерева Г.А., Мовсумзаде Э.М. (2020). Полимерные мембранные материалы: история появления, их свойства. Этапы развития мембранных технологий *Промышленное производство и использование эластомеров*. (2). 17–24. https://doi.org/10.24411/2071-8268-2020-10203.
6. Udarbe Zamora E.M., Espada-Murao L.A.T. (2024) Dichlorobenzene. *Encyclopedia of Toxicology (Fourth Edition) 3*, 637–642. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824315-2.00771-5.
7. Linnie M.J., Keatinge M.J. (2000). *Int. Biodeterior. Biodegrad*, *45*(1-2), 1–13. https://doi.org/10.1016/S0964-8305(00)00034-2.
8. Ware G.W. (1988). Ortho-, meta-, and para-dichlorobenzene. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. *106*, 51–68. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3922-2_5.
9. Parker D. Bussink J., van de Grampel H. T. et al. (2000). Polymers, High-Temperature Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, https://doi.org/10.1002/14356007.a21_449.pub4.
10. Саморядов А.В., Иванов В.Б., Калугина Е.В. (2020). *Пластические массы*. (5-6). 8–11. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-5-6-8-11.
11. Chen G., Mohanty A.K., Misra M. (2021*). Compos. Part B Eng.*, *209*, 108553.
12. Li S., Wang M., Liu H., Wenli Zhao, Yan Wang, Ping Song, Zhi Wang (2023). Polyphenylene sulfide fabric with improved antibacterial properties and comprehensive performances by new polybenzoxazine based coating for protection applications. *Polymer*. *270*, 125777. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125777.
13. Kim M., Hong S. Y., Bang J. et al. (2021). Highly sustainable polyphenylene sulfide membrane of tailored porous architecture for high-performance lithium-ion battery applications. *Mater. Today Adv. 12*, 100186. https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2021.100186.
14. Johänning, F.: Polyphenylene Sulfide (PPS). Kunststoffe international, 10 (2010), S. 107–108.

15. Diez-Pascual A.M. (2015). Preparation and characterization of polyphenylene sulfide nanocomposites. *Manufacturing of Nanocomposites with Engineering Plastics*. Elsevier, 127–165. http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-78242-308-9.00007-0.
16. Cleary J.W. (1985). Poly(Phenylene Sulfide). *Advances in Polymer Synthesis. Polymer Science and Technology*, *31*. 173–185. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2121-7_8.
17. Pat. WO 2007017900, US, 2007.
18. Лебедев Н.Н. (1971). *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза*. М.: Химия.
19. Pat. 1259506 A, CN, 2000.
20. Pat. 2010100571, JP 2010.
21. Pat. 102197010 A, JP, 2011.
22. Pat. 102836731, CN, 2012.
23. Pat. 4028269, DE,1992.
24. Pat. 2004107317A, JP, 2004.
25. Pat. 4727201, US, 1988.
26. Pat. 4171627, JP, 2004.
27. Pat. 2002114719, JP 2002.
28. Pat. WO 9008118, US, 1990.
29. Рабо Дж. (1980). *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*. *1*. М.: Мир.
30. Pat. WO2010110163, JP, 2010.
31. Pardillos, J.; Coq, B.; Figueras, (1989). Isomerization of o-dichlorobenzene over H-mordenite: Effect of the silicon-to-aluminium ratio *Applied Catalysis*, *51*(2), 285–293. https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80212-2.
32. Jang, Hyang Ja; Choi, Pyung Ho; Park, Sang-Eon (1995).Vapor-phase chlorination of chlorobenzene over solid-acid catalysts. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, *16*(6), 507–511. https://doi.org/10.5012/bkcs.1995.16.6.507.
33. Singh, A. P. (1998). Selective chlorination of various aromatics over zeolite catalysts Studies in Surface. *Science and Catalysis 113*, 419–423. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80315-7
34. Mendonca, G. F.; Bastos, A. R.; Boltz, M.; Louis, B.; Pale, P.; Esteves, P. M.; de Mattos, M. C. S. (2013). Electrophilic chlorination of arenes with trichloroisocyanuric acid over acid zeolites. *Applied Catalysis, A: General 460–461*, 46–51. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.017
35. Losch, P.; Kolb, J. F.; Astafan, Daou, T. J.; Pinard, L.; Pale, P.; Louis, B. (2016). Eco-compatible zeolite-catalysed continuous halogenation of aromatics. *Green Chemistry*, *18*(17), 4714–4724. https://doi.org/10.1039/C6GC00731G
36. Pat. 4990706 A, US, 1991.
37. Pat. 4849560, US, 1989.
38. Pat. 4740641, US, 1986.
39. Pat. 109574789, CN, 2018.
40. Пат. 2399415 C2, РФ, 2010.
41. Ахмадуллин Р.М., Раков А.В., Мусин Л.И., Ирдинкин С.А., Литвинова И.Н., Антипин И.С., Ахмадуллина А.Г. (2022). Получение пара-дихлорбензола хлорированием хлорбензола на гетерогенном катализаторе цеолит NAY. *Журнал прикладной химии. 95*(9), 1162–1168. https://doi.org/10.31857/S0044461822090080.
42. van Dijk van Daalen J.J.J., Paerels G.B. Selective halogenation using molecular sieves (1974). Reel. *Trav. Chim. Pays-Bas. 93*, 72.
43. Wortel Th.M., Oudijn D., Vleugel C.J., Roelofsen, van Bekkum H. (1979). Selective bromination of halobenzenes using zeolite catalysts. Journal of D.P. *Catalysis. 60*(1), 110–120. https://doi.org/10.1016/0021-9517(79)90073-36.
44. Miyake T., Sekizawa K., Hironaka T. et al. 1986. Para-Selective Chlorination of Chlorobenzene on Modified Y-Type Zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis 28*, 747–754.
45. Pat. 116143580, CN, 2023.
46. Pat. 1994278462, JP, 1996.

47. Pat. Patent 103819307 A, CN, 2014.
48. Макаршин Л.Л., Пай З.П., Пармон В.Н. (2016). Микроканальные системы для тонкого органического синтеза. *Успехи химии. 85*(2), 139–155. http://dx.doi.org/10.1070/RCR4484?locatt=label:RUSSIAN.
49. Pat. 112723987, CN, 2021.
50. Pat. 115449828, CN, 2022.
51. Муганлинский Ф.Ф., Трегер Ю.А., Люшин М.М. (1991). *Химия и технология галогенорганических соединений*. М. Химия.
52. Сукин И.А., Балунов А.И., Цирлин А.М. Термодинамическая эффективность использования разделяющего агента в процессах ректификации. (2021). *Теоретические основы химической технологии. 55*(2), 188–194.
53. Pat. 4996380, US, 1991.
54. Pat. 1259506, CN, 2000.
55. Pat. WO 2014082537 A1, USA, 2014.
56. Pat. 004/0144637 A1, US, 22004.
57. Pat. 2421623, EP, 2012.
58. Pat. 115806465 A, CN, 2023.
59. Pat. WO 2016/008175, 2016.
60. He Q.-P. Zou Y., Wang P.-F. Dou X-m. (2021). MFI-Type Zeolite Membranes for Pervaporation Separation of Dichlorobenzene Isomers. *ACS Omega. 6*(12), 8456–8462. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00214.
61. Keith Smith, Gamal A. El-Hiti. (2011). Use of zeolites for greener and more para-selective electrophilic aromatic substitution reactions. *Green Chem., 13*(7), 1579–1608. https://doi.org/10.1039/C0GC00689K.

References:

1. Zanaveskin L.N., Alferova E.A., Shvets V.F. (2009). Selective production of paradichlorobenzene. Part 1. *Chemical industry today*. (3). 9–16. (in Russ.).
2. L.A. Oshin, Yu.A. Treger, G.V. Motsarev et al. (1978). *Industrial organochlorine products*. Directory. M.: Chemistry. (in Russ.).
3. Zanaveskin L.N., Alferova E.A., Shvets V.F. (2009). Selective production of paradichlorobenzene. Part 1. *Chemical industry today*. (5), 12–20. (in Russ.).
4. E. A. Alfyorova (2008) *Selective chlorination of benzene to paradichlorobenzene* (Ph.D. dissertation). Moscow: D. I. Mendeleev Russian State Technical University. (in Russ.).
5. Karimov O.Kh., Novak L., Mastobaev B.N. Lokshina E.A., Karimov E.Kh., Kolchin A.V., Chetvertneva I.A., Teptereva G.A., Movsumzade E.M. (2020). Polymer membrane materials: history of appearance, their properties. Stages of development of membrane technologies. Industrial production and use of elastomers. (2). 17–24. https://doi.org/10.24411/2071-8268-2020-10203. (in Russ.).
6. Udarbe Zamora E.M., Espada-Murao L.A.T. (2024) Dichlorobenzene. *Encyclopedia of Toxicology (Fourth Edition) 3*, 637–642. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824315-2.00771-5
7. Linnie M.J., Keatinge M.J. (2000). *Int. Biodeterior. Biodegrad*, *45*, (1-2), 1–13, https://doi.org/10.1016/S0964-8305(00)00034-2.
8. Ware G.W. (1988). Ortho-, meta-, and para-dichlorobenzene. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. *106*, 51–68. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3922-2_5.
9. Parker D. Bussink J., van de Grampel H. T. et al. (2000). Polymers, High-Temperature *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, https://doi.org/10.1002/14356007.a21_449.pub4.
10. Samoryadov A.V., Ivanov V.B., Kalugina E.V. (2020). *Plasticheskie massy*. (5-6). 8–11. https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-5-6-8-11. (in Russ.).
11. Chen G., Mohanty A.K., Misra M. (2021*). Compos. Part B Eng., 209*, 108553.

12. Li S., Wang M., Liu H., Wenli Zhao, Yan Wang, Ping Song, Zhi Wang (2023). Polyphenylene sulfide fabric with improved antibacterial properties and comprehensive performances by new polybenzoxazine based coating for protection applications. *Polymer*. *270*, 125777. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125777.
13. Kim M., Hong S. Y., Bang J. et al. (2021). Highly sustainable polyphenylene sulfide membrane of tailored porous architecture for high-performance lithium-ion battery applications. *Mater. Today Adv. 12*, 100186. https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2021.100186.
14. Johänning, F.: Polyphenylene Sulfide (PPS). Kunststoffe international, 10 (2010), S. 107–108.
15. Diez-Pascual A.M. (2015). Preparation and characterization of polyphenylene sulfide nanocomposites. *Manufacturing of Nanocomposites with Engineering Plastics*. Elsevier, 127–165. http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-78242-308-9.00007-0.
16. Cleary J.W. (1985). Poly(Phenylene Sulfide). *Advances in Polymer Synthesis. Polymer Science and Technology*, *31*. 173–185. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2121-7_8.
17. Pat. WO 2007017900, US, 2007.
18. Lebedev N.N. (1971.) *Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis*. Moscow: Khimiya.
19. Pat. 1259506 A, CN, 2000.
20. Pat. 2010100571, JP 2010.
21. Pat. 102197010 A, JP, 2011.
22. Pat. 102836731, CN, 2012.
23. Pat. 4028269, DE,1992.
24. Pat. 2004107317A, JP, 2004.
25. Pat. 4727201, US, 1988.
26. Pat. 4171627, JP, 2004.
27. Pat. 2002114719, JP 2002.
28. Pat. WO 9008118, US, 1990.
29. Rabo J. (1980). Zeolite Chemistry and Catalysis. *1*. Moscow: Mir.
30. Pat. WO2010110163, JP, 2010.
31. Pardillos, J.; Coq, B.; Figueras, (1989). Isomerization of o-dichlorobenzene over H-mordenite: Effect of the silicon-to-aluminium ratio *Applied Catalysis, 51*(2), 285–293. https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80212-2.
32. Jang, Hyang Ja; Choi, Pyung Ho; Park, Sang-Eon (1995).Vapor-phase chlorination of chlorobenzene over solid-acid catalysts. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, *16*(6), 507–511. https://doi.org/10.5012/bkcs.1995.16.6.507.
33. Singh, A. P. (1998). Selective chlorination of various aromatics over zeolite catalysts Studies in Surface. *Science and Catalysis 113*. 419–423. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80315-7
34. Mendonca, G. F.; Bastos, A. R.; Boltz, M.; Louis, B.; Pale, P.; Esteves, P. M.; de Mattos, M. C. S. (2013). Electrophilic chlorination of arenes with trichloroisocyanuric acid over acid zeolites. *Applied Catalysis, A: General 460–461*, 46–51. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.017
35. Losch, P.; Kolb, J. F.; Astafan, Daou, T. J.; Pinard, L.; Pale, P.; Louis, B. (2016). Eco-compatible zeolite-catalysed continuous halogenation of aromatics. *Green Chemistry, 18*(17), 4714–4724. https://doi.org/10.1039/C6GC00731G.
36. Pat. 4990706 A, US, 1991.
37. Pat. 4849560, US, 1989.
38. Pat. 4740641, US, 1986.
39. Pat. 109574789, CN, 2018.
40. Пат. 2399415 C2, РФ, 2010.
41. Akhmadullin R.M., Rakov A.V., Musin L.I., Irdinkin S.A., Litvinova I.N., Antipin I.S., Akhmadullina A.G. (2022). Production of para-dichlorobenzene by chlorination of chlorobenzene on a heterogeneous catalyst zeolite NAY. Journal of Applied Chemistry. *95*(9), 1162–1168. https://doi.org/10.31857/S0044461822090080. (in Russ.).

42. van Dijk van Daalen J.J.J., Paerels G.B. Selective halogenation using molecular sieves (1974). Reel. *Trav. Chim. Pays-Bas. 93*, 72.
43. Wortel Th.M., Oudijn D., Vleugel C.J., Roelofsen, van Bekkum H. (1979). Selective bromination of halobenzenes using zeolite catalysts. Journal of D.P. *Catalysis. 60*(1), 110–120. https://doi.org/10.1016/0021-9517(79)90073-3.
44. Miyake T., Sekizawa K., Hironaka T. et al. 1986. Para-Selective Chlorination of Chlorobenzene on Modified Y-Type Zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis 28*, 747–754. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60943-5.
45. Pat. 116143580, CN, 2023.
46. Pat. 1994278462, JP, 1996.
47. Pat. Patent 103819307 A, CN, 2014.
48. L.L. Makarshin, Z.P. Pai, V.N. Parmon (2016). Russ. Chem. Rev. *85*(2), 139–155. https://doi.org/10.1070/RCR4484.
49. Pat. 112723987, CN, 2021.
50. Pat. 115449828, CN, 2022.
51. Muganlinsky F.F., Treger Yu.A., Lyushin M.M. (1991). Chemistry and technology of organohalogen compounds. Moscow: Khimiya. (in Russ.).
52. Sukin I.A., Balunov A.I., Tsirlin A.M. (2021). Thermodynamic efficiency of using a separating agent in rectification processes. *Theoretical Foundations of Chemical Technology*, *55*(2), 188–194. (in Russ.).
53. Pat. 4996380, US, 1991.
54. Pat. 1259506, CN, 2000.
55. Pat. WO 2014082537 A1, USA, 2014.
56. Pat. 004/0144637 A1, US, 22004.
57. Pat. 2421623, EP, 2012.
58. Pat. 115806465 A, CN, 2023.
59. Pat. WO 2016/008175, 2016
60. He Q.-P. Zou Y., Wang P.-F. Dou X-m. (2021). MFI-Type Zeolite Membranes for Pervaporation Separation of Dichlorobenzene Isomers. *ACS Omega. 6*(12), 8456–8462. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00214.
61. Keith Smith, Gamal A. El-Hiti. (2011). Use of zeolites for greener and more para-selective electrophilic aromatic substitution reactions. *Green Chem.*, *13*(7), 1579–1608. https://doi.org/10.1039/C0GC00689K.