

ПОЛУЧЕНИЕ *para*-ДИХЛОРБЕНЗОЛА ХЛОРИРОВАНИЕМ ХЛОРБЕНЗОЛА НА ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ЦЕОЛИТ NaY

© Р. М. Ахмадуллин¹, А. В. Раков², Л. И. Мусин^{1,*}, С. А. Ирдинкин², И. Н. Литвинова¹,
И. С. Антипин³, А. Г. Ахмадуллина¹

¹ ООО НТЦ «Ахмадуллины»,
420029, г. Казань, ул. Сибирский тракт, д. 34, корп 10

² ООО ИВЦ «Инжехим»,
420049, г. Казань, ул. Шаляпина, д. 14/83

³ Казанский федеральный университет,
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

* E-mail: 777lenar@list.ru;

Поступила в Редакцию 26 марта 2022 г.
После доработки 21 декабря 2022 г.
Принята к публикации 23 января 2023 г.

*Предложена селективная методика получения *para*-дихлорбензола, исключаяющая получение изомеров дихлорбензола и ведущая к образованию *para*-дихлорбензола и 1,2,4-трихлорбензола. Процесс хлорирования проводили в два этапа: на первом этапе с подачей эквимольного по отношению к хлорбензолу количества хлора и на втором этапе — с его небольшим избытком (коэффициент 1.3–1.5). 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.*

Ключевые слова: хлорбензол; *para*-дихлорбензол; хлорирование; цеолит NaY
DOI: 10.31857/S0044461822090080; EDN: PSJYRD

para-Дихлорбензол — необходимое сырье для синтеза полифениленсульфидных полимеров, обладающих уникальными химическими и физическими свойствами. *para*-Дихлорбензол также используют в качестве дезодорирующего средства, прекурсора для производства препаратов, использующихся в качестве инсектицидов и лекарственных средств [1]. Разработка процесса селективного получения этого соединения является актуальной задачей химической промышленности.

Основными способами получения *para*-дихлорбензола, используемыми в промышленности, являются:

— жидкофазное хлорирование хлорбензола (или бензола) с использованием катализаторов до достижения концентрации *para*-дихлорбензола в реакционной массе, достаточной для его эффективного выделения из концентрированных растворов (40–82 мас% *para*-дихлорбензола);

— выделение *para*-дихлорбензола из разбавленных кубовых продуктов производства хлорбензола (1–3 мас% *para*-дихлорбензола).

Процесс хлорирования ароматических соединений часто сопровождается образованием смеси изомеров и других продуктов, что требует дальнейшей очистки и разделения реакционной массы. Использование

гетерогенных катализаторов, таких как различные минеральные соединения, в частности смешанные оксиды кремния и алюминия (цеолитов), ввиду селективного их действия позволяет избежать большинства этих проблем. При использовании подобных катализаторов удается достичь высокой степени превращения исходных соединений: конверсия хлорбензола превышает 90%, конверсия бензола приближается к 100%. Еще одним достоинством таких катализаторов является возможность их многократного использования и регенерации. Основными факторами, влияющими на селективность, являются наличие ионообменных центров цеолита, а также его кислотность и пористость [2]. В работе [3] было показано, что для достижения высокой селективности хлорирования предпочтительно использование цеолитов с низким содержанием примесей и высокой кристаллическостью, в том числе цеолита Y, цеолита L, цеолита X, гмелинита, цеолита типа оффретит/эрионит, морденита и цеолита ZSM-5 [3].

Кроме использования цеолитов было также опробовано применение молекулярных сит. Однако широкое применение молекулярных сит ограничивается их легкой дезактивацией и трудностью регенерации, которая проводится при высоких температурах [4, 5].

Согласно данным, представленным в работе [4], использование катализатора — цеолита типа Y приводит к высокой селективности образования *para*-дихлорбензола за счет определенного размера пор цеолита и наличия в них молекул хлорида натрия. Количество кислотных центров цеолита определяли по изменению концентрации хлорида аммония после сорбции на катализаторе. Размер пор цеолита составил 7.4 Å. Оптимальным силикатным модулем (отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) для получения высокой селективности получения *para*-дихлорбензола авторы считают 4.6.

В патенте [6] была предложена идея избыточного хлорирования хлорбензола и бензола в присутствии кислот Льюиса — хлоридов железа и алюминия. Согласно данным патента, при избытке хлора достигнута высокая селективность образования *para*-дихлорбензола и *орто*-дихлорбензола за счет уменьшения количества *мета*-изомеров.

Идея избыточного хлорирования становится актуальной при необходимости выделения *para*-дихлорбензола. Обычно *para*-дихлорбензол выделяется из смеси дихлорбензолов многократной перекристаллизацией или вымораживанием [7] за счет более высокой температуры плавления последнего в сравнении с другими изомерами. Выход кристал-

лического *para*-дихлорбензола при этом обычно не превышает 60% [8]. Разделение *para*- и *орто*-изомеров методом ректификации затруднительно вследствие близости значений летучестей компонентов разделяемой смеси. Однако при селективности выше 75% по *para*-дихлорбензолу с последующей стадией избыточного хлорирования, которая приведет к одновременному снижению концентрации *para*-дихлорбензола до 55–65%, и минимальной концентрации *орто*- и *мета*-изомеров возможно применение ректификации с получением *para*-дихлорбензола высокой чистоты.

Цель работы — исследование реакции хлорирования монохлорбензола на гетерогенном катализаторе — цеолите NaY; исследование процесса избыточного хлорирования реакционной массы после первой стадии эквимолярного хлорирования хлорбензола в присутствии цеолита.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР регистрировали при 25°C на ЯМР-спектрометре Bruker Avance-400 (400.0 МГц, ^1H ; 100.6 МГц, ^{13}C). Химические сдвиги относили к пику остаточного растворителя. ИК-спектры образцов в таблетках KBr или в пленке регистрировали на спектрометре Bruker Vector 22. Массовую долю хлорбензола, дихлорбензола и других примесей в продукте определяли методом газожидкостной хроматографии.*

Анализ образцов *para*-дихлорбензола на содержание основного вещества осуществляли методом газовой хроматографии на хроматографе лабораторной серии Кристалл-5000.2 («ЗАО СКБ Хроматэк») с пламенно-ионизационным детектором. Обработку данных хроматографического анализа осуществляли с помощью программного обеспечения Хроматэк Аналитик («ЗАО СКБ Хроматэк»). При анализе использовали пламенно-ионизационный детектор, капиллярную колонку Agilent (HP FFAP Agilent Technologies, 50 м × 0.32 мм, толщина пленки 0.50 мкм).

Условия проведения хроматографического анализа: продолжительность анализа 38 мин; температурный режим: температура испарителя 250°C; подъем температуры с 80 до 130°C со скоростью 10 град·мин⁻¹; изотерма 130°C продолжительностью 10 мин; подъем температуры до 230°C со скоростью 10 град·мин⁻¹; изотерма 230°C продолжительностью 10 мин. Режим

* ГОСТ 646–84. Хлорбензол технический. Технические условия.

подачи газа-носителя: давление 82 ± 5 кПа, расход 25 ± 1 мл·мин⁻¹. Режим пламенно-ионизационного детектора: температура 250°C, расход воздуха 250 мл·мин⁻¹, расход водорода 25 мл·мин⁻¹.

В качестве сырья использовали хлорбензол (техн., ООО «Татхимпродукт») и хлор испаренный [х.ч., ООО «БК-Групп» (S-Gas)], катализатор — цеолит NaY (ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов»). Серная кислота (техн., 1 сорт, ООО «Татхимпродукт»), натр едкий (техн., марка РД, ООО «Татхимпродукт»), полиметилсилоксан ПМС-300 (ООО «Татхимпродукт»), азот (марка 5.5, ООО «БК-Групп»).

Определение температуры плавления проводили методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе DSC 214 Polyma (NETZSCH-Geratebau GmbH). Термограммы плавления и кристаллизации дифференциальной сканирующей калориметрии для образцов *para*-дихлорбензола были зарегистрированы в атмосфере азота (марка 5.5, ООО «БК-Групп») в интервале температур 25–80°C при скорости нагревания 0.5 град·мин⁻¹ и потоке защитного газа (азота) 60 мл·мин⁻¹. Для измерения использовались алюминиевые тигли объемом 25 мкл, масса навески 1.5–2.5 мг.

Размеры частиц цеолита определяли на лазерном анализаторе частиц HORIBA Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-960 (HORIBA LTD) (рис. 1). Условия проведения анализа: метод измерения — теория рассеяния Ми, диапазон измерения — 0.01–5000 мкм. Время измерения 1 мин от заполнения дисперсионной жидкостью до измерения и промывки. Требуемое количество пробы 50 мг. Дисперсионная среда от 180 до 250 мл (с использованием проточной кюветы), вязкость менее 10 мПа·с. Оптическая система: источник света — лазерный диод 650 нм, 5.0 мВт; светоизлучающий диод (LED), длина волны 405 нм, 3.0 мВт; детекторы — кремниевый фотодиод; пропускание (LD) 84.3 (%), пропускание (LED) 75.8 (%). Система циркуляции — ультразвуковой датчик, частота 20 кГц. Ячейка потока/фракции — стекло Темрах. Скорость циркуляции и перемешивания

10 об·мин⁻¹. Рабочая температура от 15 до 35°C (от 59 до 95°F). Относительная влажность 85%.

Цеолит представляет собой белый порошок со следующими характеристиками: мольное отношение SiO₂/Al₂O₃ — 5.3, удельная поверхность 822 м²·г⁻¹, насыпная плотность 0.3 г·см⁻³. Средний размер частиц цеолита составляет 3–6 мкм, определенный по данным лазерной дифракции.

Определение внутренней поверхности цеолита проводили путем расчета данных по паспорту соединения $246.6 \cdot 10^6$ м²·м⁻³ (внутренняя поверхность) = 0.3 г·см⁻³ (насыпная плотность) · 822 м²·г⁻¹ (удельная поверхность) исходя из размеров пор 0.42–0.74 нм [9].

Для получения *para*-дихлорбензола была собрана установка, состоящая из ротаметра для измерения расхода хлора, стеклянного реактора хлорирования, ловушки для улавливания HCl и непрореагировавшего хлора, заполненной 10–15 мас%-ным водным раствором NaOH. Нагрев осуществляли с помощью масляной бани с использованием в качестве теплоносителя полиметилсилоксана ПМС-300 (рис. 2).

Получение *para*-дихлорбензола состоит из следующих стадий: хлорирование хлорбензола и избыточное хлорирование дихлорбензолов; улавливание выделяющихся газов; фильтрование реакционной массы.

Хлор подавался из баллона через игольчатый вентиль, снабженный прямой металлической трубкой, выступающей в качестве испарителя, и поступал в барботер через склянку Дрекселя, заполненную концентрированной H₂SO₄. После каждого эксперимента кислоту заменяли на свежую.

Перед использованием цеолит NaY в течение 3 ч прокаливали в муфельной печи при 540°C для удаления воды и активации каталитических центров цеолита. Средняя загрузка хлорбензола на опыт — 110 г, в качестве катализатора использовался цеолит NaY в количестве 10% от массы хлорбензола.

Хлорирование проводилось следующим образом: в реактор с хлорбензолом и катализатором при энергичном перемешивании на верхнеприводной мешалке

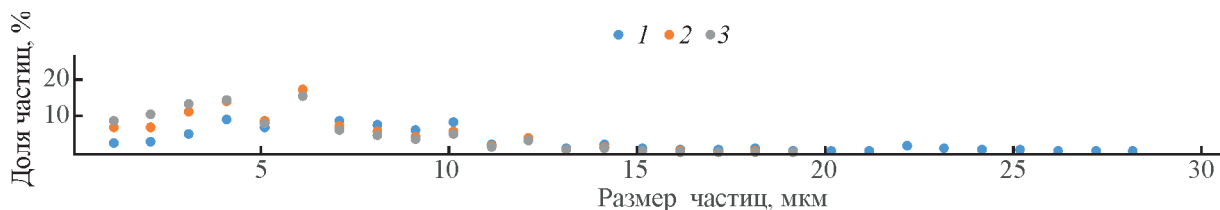


Рис. 1. Распределение частиц ишимбайского цеолита NaY по размерам в зависимости от условий обработки образца методом лазерной дифракции.

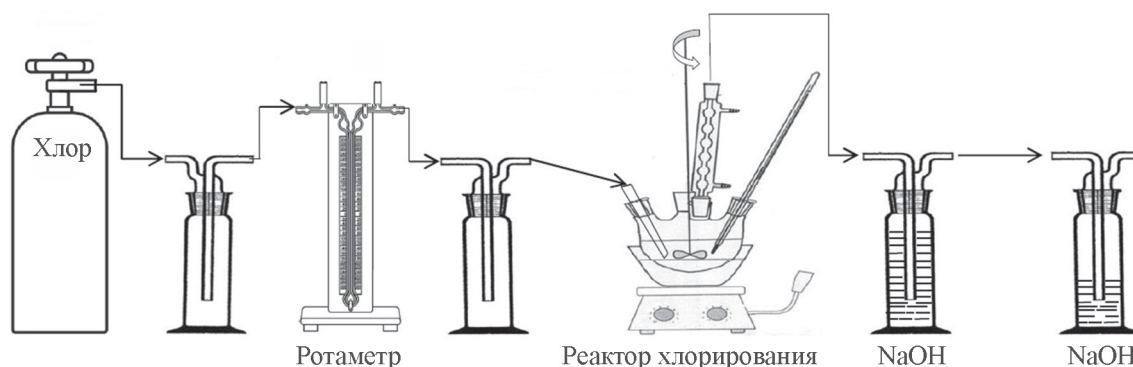


Рис. 2. Установка получения пара-дихлорбензола.

при комнатной температуре подавали хлор в количестве, не образующем его проскок ($70\text{--}90\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$). После начала подачи хлора температура реакционной смеси самопроизвольно поднималась до $40\text{--}45^\circ\text{C}$, затем реакционную массу грели до $55\text{--}57^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Далее расход хлора и температуру в реакторе поддерживали постоянными в течение 6–7 ч.

После окончания хлорирования реакционную массу освобождали от растворенного хлористого водорода и возможных следов хлора путем продувания газообразного азота. Далее подогретую до 70°C реакционную массу выгружали из реактора и проводили ее горячее фильтрование в вакууме для удаления катализатора, катализатор затем использовали повторно.

При медленном охлаждении реакционной смеси до комнатной температуры (6–8 ч) в реакционном сосуде наблюдается образование большого количества кристаллов (обычно до 75% от массы полученного пара-дихлорбензола) целевого компонента. Полученные кристаллы отфильтровывали, содержание пара-дихлорбензола в них, по данным хроматографии, составляло 98.5–99.0 мас%.

1,4-Дихлорбензол. Чистый продукт получали в виде бесцветных кристаллов, т. пл. $53\text{--}54^\circ\text{C}$. ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , м. д.): δ 7.29 (s, 4H). ^{13}C ЯМР (125.8 МГц, CDCl_3): δ 132.5, 129.8. ИК-спектр (KBr, см^{-1}): 491, 525, 1008, 1090, 1130, 1385, 1481, 1642, 1785, 3034.

Обсуждение результатов

Отношение изомеров пара/орто достигло 5.5–8.3, тогда как согласно литературным данным отношение этих продуктов в процессах с участием в качестве катализатора цеолита NaY обычно не превышает 3–4 [4, 10]. Авторы [4] акцентируют внимание на тип катализатора NaY, где отношение оксидов кремния

к оксидам алюминия 2–4. Полученные величины пара/орто-селективности сопоставимы с данными, полученными в процессах хлорирования с использованием цеолита L-типа (Linde Type L), — 6–10 [11–15]. С увеличением степени конверсии хлорбензола значение отношения пара/орто-изомеров уменьшается. Это может свидетельствовать о том, что с исчерпанием в реакционном растворе хлорбензола пара-дихлорбензол занимает поры катализатора и тем самым блокирует доступ молекулам хлорбензола к каталитическим центрам цеолита, что приводит к неселективному взаимодействию молекулы хлорбензола с хлором в растворе или на поверхности катализатора и увеличению относительной доли орто-изомера. Однако авторами [16] при использовании цеолитов L-типа была достигнута высокая селективность (87.8 мас%) образования пара-дихлорбензола при хлорировании бензола, что, вероятнее всего, связано с различным протеканием процессов хлорирования хлорбензола и бензола и адсорбцией атомов хлора на цеолите.

При повторном однократном использовании отфильтрованного катализатора без регенерации и очистки активность и селективность последнего практически не изменялась. После промывки катализатора и его тщательной осушки путем прокалывания каталитические свойства последнего восстанавливаются (табл. 1).

При повторном использовании регенерированного катализатора селективность снижается после 4-го цикла, что, по-видимому, связано с дезактивацией пор цеолита вследствие взаимодействия HCl с алюминием и возможной dealюминизацией и удалением катионов натрия, что снижает ионообменные свойства цеолита. При этом конверсия хлорирования хлорбензола не изменяется.

Авторы [17] утверждают, что кислотные центры цеолита типа NY могут дезактивироваться

Таблица 1

Молекулярный состав реакционных масс после хлорирования монохлорбензола в присутствии цеолита NaY

Компонент	Содержание, мас%			
	хлорирование монохлорбензола в присутствии цеолита NaY		хлорирование монохлорбензола при повторном использовании цеолита NaY	
	эксперимент 1	эксперимент 2	без регенерации и очистки катализатора	после промывки и прокаливания катализатора
Хлорбензол	16.7	4.5	9.2	9.1
<i>para</i> -Дихлорбензол	73.4	79.7	75.9	77.6
<i>орто</i> -Дихлорбензол	8.9	14.5	11.1	12.2
<i>мета</i> -Дихлорбензол	0.7	1.0	0.9	0.8
Трихлорбензолы	0.3	0.3	0.3	0.3
Тетра- и полихлориды	0	0	2.6	0
Отношение <i>para/орто</i> -изомеров	8.3	5.5	6.8	6.3

при взаимодействии с *para*-дихлорбензолом или *para*-хлорбромбензолом. В исследовании [18] при использовании катализатора типа NaX селективность образования *para*-дихлорбензола достигла 67%, а при использовании силикагеля КСК — 71.26%. Авторы также показали, что размер пор катализатора существенно влияет на селективность реакции. Оптимальным размером пор для достижения высокой селективности процесса образования *para*-дихлорбензола и предотвращения дезактивации катализатора авторы считают 0.6–1 мкм. Однако наши результаты, полученные при хлорировании с мелкодисперсным порошком цеолита NaY, не соответствуют этому утверждению ввиду того, что селективность катализатора в большей мере зависит от количества кислотных центров [4]. При взаимодействии цеолитов β -типа с *para*-дихлорбензолом могут протекать процессы изомеризации последнего в результате образования свободных радикалов, что было исследовано в работе [19]. Аналогичные результаты приведены в исследовании [20].

В данной работе была предложена методика получения *para*-замещенных продуктов хлорирования хлорбензола, практически не содержащего примесей *орто*-изомера, за счет дополнительного хлорирования (избыточного хлорирования) полученной реакционной смеси после первой стадии эквимольного хлорирования. Таким образом решается проблема последующего разделения *para*- и *орто*-изомеров.

Скорость хлорирования дихлорбензолов уменьшается в ряду *мета*-дихлорбензол \rightarrow *орто*-дихлорбензол \rightarrow *para*-дихлорбензол. Атомы хлора в молекуле бензола являются ориентантами первого рода, что приводит к дальнейшему электрофильному замещению при избыточном хлорировании в случае *мета*-дихлорбензола в положения 2 и 4 ароматического кольца, а в случае *орто*-дихлорбензола — в положения 4 и 5. Таким образом происходит увеличение содержания *para*-изомера в реакционной смеси. Побочным продуктом избыточного хлорирования является 1,2,4-трихлорбензол. При хлорировании любого из изомеров дихлорбензолов реакция селективно

Таблица 2

Выход и конверсия производных дихлорбензолов при многократном использовании одноименного цеолитного катализатора после регенерации

Количество циклов катализатора	1	2	3	4	5	6	7
Выход <i>para</i> -дихлорбензола, мас%	78.14	70.36	72.33	62.66	57.08	50.13	56.00
Конверсия хлорбензола, %	100	100	100	100	100	100	99.93
Выход <i>мета</i> -дихлорбензола, мас%	0	0.02	0	0.02	0.01	0.02	0.02
Выход <i>орто</i> -дихлорбензола, мас%	4.16	1.14	1.41	0.47	0.91	0.16	0.84
Выход трихлорбензолов, мас%	17.7	28.48	26.26	36.85	42.0	49.69	43.08

Таблица 3

Компонентный состав реакционной массы процесса хлорирования в условиях избыточного хлорирования

Компонент	Содержание, мас%, при соотношении хлорбензол:хлор, моль:моль	
	1:1.35	1:1.5
Хлорбензол	0.03	0.02
<i>пара</i> -Дихлорбензол	59.2	55.0
<i>орто</i> -Дихлорбензол	1.9	0.4
<i>мета</i> -Дихлорбензол	0.005	0
Три- и тетрахлорбензолы	38.9	44.6

направлена в сторону образования 1,2,4-трихлорбензола с незначительной примесью 1,2,3-трихлорбензола.

Для оценки направления протекания процесса, уточнения изменения массовой доли компонентов в реакционную массу ввели дополнительное количество хлора в соотношениях 1:1.35 и 1:1.5 (табл. 3).

Полученная реакционная смесь может быть разделена путем ректификации на две основные фракции, поскольку разность в температурах кипения превышает 35°C [*пара*-дихлорбензол (174.5 °C) и трихлорбензолы (211–213°C)]. Небольшое количество *орто*-дихлорбензола с более высокой температурой кипения (180°C) по сравнению с *пара*-изомером будет отгоняться в конце ректификации вместе с «кубовой» фракцией, состав которой (мас%): 1,2,4-трихлорбензол — 89.0, 1,2,3-трихлорбензол — 6.3, тетрахлорбензолы — 4.7.

Выводы

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Хлорирование хлорбензола при катализе цеолитом типа NaY позволяет получить высокое соотношение *пара/орто*-изомеров — 5.5–8.3, что сопоставимо с селективностью катализатора — цеолита L-типа.

2. Избыточное хлорирование *пара*-дихлорбензола с использованием цеолита NaY в качестве гетерогенного катализатора (50%-ный избыток хлора) позволяет упростить выделение *пара*-дихлорбензола из реакционной массы, при этом его выход составляет 55–60%, а его чистота достигает не менее 99.6%.

Таким образом, в эквимолярном к хлорбензолу хлорировании кубовый остаток представляет собой трудноразделимую смесь *орто*- и *пара*-изо-

меров дихлорбензола с примесями *мета*-изомера и трихлорбензолов, которая может использоваться лишь в качестве растворителя. В случае избыточного хлорирования кубовый остаток представляет собой технический трихлорбензол с содержанием основных компонентов (1,2,4- и 1,2,3-изомеров) около 95 мас%. Этот продукт может применяться в промышленности в качестве компонентов различных диэлектрических жидкостей, трансформаторного масла, кубовых красителей, пестицидов, ускорителей вулканизации, высококипящего растворителя в органическом синтезе.

В связи с этим синтез *пара*-дихлорбензола предпочтителен на основе следующего метода: 1,5-кратное избыточное хлорирование хлорбензола с последующей ректификацией. Использование гетерогенных катализаторов приводит к ряду преимуществ за счет их более высокой каталитической селективности. Это позволяет достичь степени конверсии исходного хлорбензола (бензола) выше 99% и одновременно снизить температуру реакции, что благоприятно сказывается на снижении образования побочных продуктов. Также предлагаемая каталитическая система позволяет достигнуть высокого отношения *пара/орто*-изомеров (более 8), что важно для упрощения процесса выделения чистого *пара*-изомера.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Р. М. Ахмадуллин — разработка концепции статьи, формулирование целей и задач; А. В. Раков — определение и расчет внутренней поверхности, размеров пор и частиц цеолита методом лазерной дифракции, пробоподготовка образцов цеолита; Л. И. Мусин — написание и оформление рукописи, анализ литературы; С. А. Ирдинкин — проведение экспериментов по хлорированию; И. Н. Литвинова — проведение анализа методом газовой хроматографии; И. С. Антипин — разработка концепции статьи, формулирование целей и задач; А. Г. Ахмадуллина — анализ и систематизация полученных результатов, формулировка выводов.

Информация об авторах

Ахмадуллин Ренат Маратович, к.х.н., ген. директор ООО «НТЦ «Ахмадуллины»
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3215-275X>

Раков Александр Владимирович, вед. инж. ООО ИВЦ «Инжехим»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1349-9782>

Мусин Ленар Инарикович, к.х.н., с.н.с. НТЦ «Ахмадуллины»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8318-8293>

Ирдинкин Сергей Александрович, зам. начальника производства ООО ИВЦ «Инжехим»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0034-2751>

Литвинова Ирина Николаевна, зав. лабораторией НТЦ «Ахмадуллины»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6887-659X>

Антипин Игорь Сергеевич, проф., д.х.н., член-корр. РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9882-7035>

Ахмадулина Альфия Гариповна, к.х.н., доцент
РИНЦ: AuthorID 750478

Список литературы

- [1] Pat. CN 103819307 A (publ. 2014). Method for preparing chlorobenzene, p-dichlorobenzene and o-dichlorobenzene in benzene chlorination.
- [2] Pat. US 4740641 A (publ. 1988). Producing a halogenated benzene derivative using zeolite catalyst treated with alkali solution of pH 11 or more.
- [3] Pat. US 4849560 A (publ. 1989). Process for preparation of halogenated benzene derivatives.
- [4] Miyake T., Sekizawa K., Hironaka T., Nakano M., Fujii S., Tsutsumi Y. Para-selective chlorination of chlorobenzene on modified y-type zeolites // Stud. Surf. Sci. Catal. 1986. V. 28. P. 747–754.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60943-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60943-5)
- [5] Pat. US 5093293 A (publ. 1992). Steam reactivation of zeolite catalyst used in producing para-dichlorobenzene.
- [6] Pat. US5001290 (publ. 1991). Production of dichlorobenzene with high para to ortho ratios.
- [7] Pat. CN 1259506 A (publ. 2012). Method of separating p-dichlorobenzene from mixed dichlorobenzene by solvent precipitation and crystallization.
- [8] Pat. CN 101580456 B (publ. 2012). Kettle type crystallization process of paradichlorobenzene in solid waste benzene chloride tar.
- [9] Wolfgang L. Zeolite Y: Synthesis, modification, and properties — a case revisited. Review Article // Adv. Mater. Sci. Eng. 2014. V. 2014. ID 724248. P. 1–20.
<https://doi.org/10.1155/2014/724248>
- [10] Pat. US 4300004 A (publ. 1981). Process for the preparation of dichlorobenzenes.
- [11] Pat. EP 0231133 B (publ. 1987). Process for preparing para-substituted halogenobenzene derivatives.
- [12] Pat. JP S5777631 A (publ. 1982). Vapor-phase halogenation process.
- [13] Pat. US 4740641 A (publ. 1988). Producing a halogenated benzene derivative using zeolite catalyst treated with alkali solution of pH 11 or more.
- [14] US 4777305 A (publ. 1987). Synthesis of 1,4-dichlorobenzene.
- [15] Pat. US 4724269 A (publ. 1988). Process for producing p-chlorobenzenes.
- [16] Pat. EP0118851 A1 (publ. 1984). Process for producing a chlorohalobenzene.
- [17] Takahashi T., Kai T. Reaction of p-dihalobenzenes over zeolites // Stud. Surf. Sci. Catal. 1994. V. 83. P. 1989–1996.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63759-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63759-3)
- [18] Занавескин Л. Н., Алферова Е. А., Швец В. Ф. Селективное получение парадихлорбензола (Часть 1) // Хим. пром-сть сегодня. 2009. № 3. С. 9–16.
- [19] Pardillos J., Brunel D., Coq B., Massiani P., de Menorval L. C., Figueras F. Mechanism of the gas-phase isomerization of dihalobenzenes over zeolite β // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. N 4. P. 1313–1318.
<https://doi.org/10.1021/ja00160a002>
- [20] Coq B., Pardillos J., Figueras F. Isomerization of o-dichlorobenzene over zeolites: Effect of the zeolite structure // Appl. Catal. 1990. V. 62. N 1. P. 281–294.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82252-6](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82252-6)