

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛА И АЦЕТОНА

II. Способы интенсификации процесса окисления изопропилбензола

Л.В. Ларин, Е.В. Егорова, Е.А. Ананьева

Проведен обзор существующих методов интенсификации процесса получения гидропероксида изопропилбензола. Показано, что использование озона в качестве инициатора окисления кумола приводит к повышению конверсии сырья до 28% при селективности процесса, близкой к 100%, против 21 и 88% соответственно в известном способе окисления с использованием в качестве инициатора гидропероксида изопропилбензола.

Определены оптимальные условия окисления кумола озono-воздушной смесью.

Методы интенсификации процесса окисления изопропилбензола

Динамика роста потребления фенола и ацетона свидетельствует о необходимости усовершенствования процесса их получения. Увеличение производительности и селективности процесса совместного получения фенола и ацетона возможно на стадии окисления изопропилбензола.

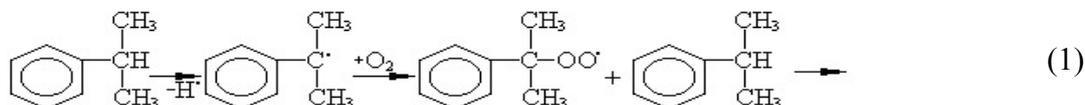
Интенсификация процесса окисления изопропилбензола (ИПБ) в гидропероксид изопропилбензола (ГИПБ) позволяет, с одной стороны, уменьшить себестоимость

готового продукта за счет отказа от дорогостоящего инициатора, а с другой – увеличить конверсию изопропилбензола.

Интенсифицировать процесс окисления ИПБ возможно за счет использования катализаторов, а также различных инициаторов.

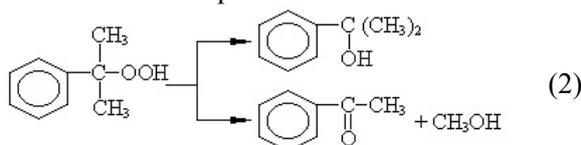
Инициирование процесса гидропероксидом изопропилбензола

Окисление ИПБ с применением в качестве инициатора ГИПБ проводят в жидкой фазе при температуре выше 120 °С. Процесс окисления протекает по радикально-цепному механизму [1]:



По мере повышения концентрации ГИПБ в реакционной массе селективность процесса снижается вследствие разложения продукта реакции. Поэтому окисление ИПБ проводят обычно до 20–30 масс.% ГИПБ. Оптимальная температура окисления 100–120 °С. При такой температуре скорость окисления составляет 5–7 масс.% в час при незначительном распаде ГИПБ.

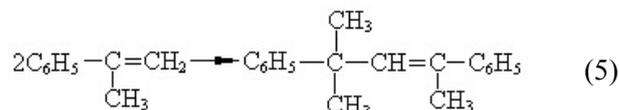
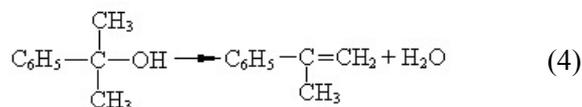
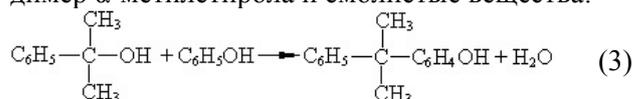
Основными продуктами разложения ГИПБ являются диметилфенилкарбинол, ацетофенон и метиловый спирт:



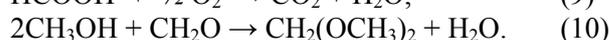
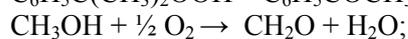
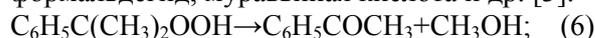
Образующийся метиловый спирт является нежелательным продуктом – он окисляется в формальдегид и муравьиную кислоту, которые являются ингибиторами окисления ИПБ [2].

Из диметилфенилкарбинола далее могут

образовываться кумилфенол, α-метилстирол, димер α-метилстирола и смолистые вещества:



Из ацетофенона и метилового спирта далее могут образовываться метиаль, формальдегид, муравьиная кислота и др. [3]:



Большое значение при окислении ИПБ имеет чистота исходного углеводорода. Он не

должен содержать этил- и бутилбензолов, фенола, серосодержащих и ненасыщенных соединений, которые также являются ингибиторами процесса окисления.

Таким образом, к недостаткам данного метода относятся высокие требования к чистоте сырья, образование большого количества побочных продуктов окисления, а также высокая температура проведения процесса.

Использование катализаторов

Исследование каталитической активности мицеллярной формы катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в условиях эмульсионного окисления кумола в гидропероксид молекулярным кислородом проводили при температуре 75 °С и парциальном давлении кислорода 0.1 МПа [4]. В этих условиях селективность образования гидропероксида составляет 22%. Показано, что данные ПАВ обладают каталитической активностью. На примере бромида цетилтриметиламмония (ЦТМАБ) показано, что каталитическая активность обусловлена образованием радикалов при окислении бромид-ионов молекулярным кислородом и гидропероксидом. Прямые сферические мицеллы ЦТМАБ в водной фазе способствуют образованию свободных радикалов.

Для установления механизма каталитического действия анионных ПАВ, в работе [5] проведено исследование кинетики эмульсионного окисления кумола молекулярным кислородом в присутствии лаурата натрия (LNa). Исследование проводили при температуре 75 °С и парциальном давлении кислорода 0.1 МПа. Авторами предложен механизм каталитической активности алкилкарбоксилатов натрия, согласно которому молекула ПАВ окисляется кислородом до α -гидропероксида, который взаимодействует с ГИПБ с образованием свободных радикалов. Определены оптимальные условия окисления: рН водной фазы 8–10 (т.к. в сильнощелочных средах с рН > 10 скорость эмульсионного окисления уменьшается, а селективность по ГИПБ снижается от 95 до 60–70%) и концентрация ПАВ в области от начала образования сферических мицелл до области образования сфероцилиндрических мицелл. Показано, что использование в качестве катализаторов LNa и мицеллярной формы катионных ПАВ способствует образованию свободных радикалов процесса окисления ИПБ до ГИПБ. Однако данные каталитические системы не оказывают существенного влияния на показатели

процесса – конверсия ИПБ и селективность процесса окисления увеличивались только на 1–3% по сравнению с известным способом окисления.

Исследования процесса окисления ИПБ кислородом воздуха в присутствии ацетилацетоната ванадила [6] осуществляли при следующих условиях: время окисления 4 ч, температура 110 °С, подача воздуха 10 л/ч. При максимальном содержании ГИПБ 11.3 масс.% селективность достигает 64%. В области концентраций ацетилацетоната ванадила 10^{-4} моль/л происходит резкое изменение скоростей накопления гидропероксида и диметилфенилкарбинола, начинается бурный распад гидропероксида, сопровождающийся ростом относительного содержания ацетофенона в оксидате. Таким образом, действительно происходит увеличение скорости накопления ГИПБ в присутствии данного катализатора. Однако при этом снижается селективность процесса из-за усиления вторичных процессов с участием гидропероксида.

Исследование эффективности каталитического действия соединений непереходных металлов (нафтенатов натрия, кадмия, цинка – NaNf, CdNf₂, ZnNf₂) в процессе жидкофазного окисления ИПБ [7] проводили в кинетической области в интервале температур 100–120 °С. Время окисления 6 ч, скорость подачи воздуха 0.6 л/мин, интервал концентраций катализаторов от 10^{-3} до 10^{-2} моль/л. Механизм катализа соединениями непереходных металлов связан с их участием на стадии вырожденного разветвления радикальноцепной реакции, причем разветвление вызывается реакциями гидропероксида с образованием радикалов.

Установлено, что каталитическая активность соединений кадмия выше, чем цинка и натрия. Содержание гидропероксида в присутствии таких систем достигает 24, 16 и 12 масс.% соответственно. Однако способность данных катализаторов наряду с иницированием цепной реакции окисления вызывать распад образующейся гидроперекиси не позволяет использовать их при окислении цеховой шихты. Смешанные катализаторы более устойчивы к действию продуктов окисления, поэтому необходимо было исследовать смеси данных катализаторов.

Исследовали смеси NaNf + CdNf₂, NaNf + ZnNf₂, ZnNf₂ + CdNf₂ в соотношении от 1 : 1 до 1 : 10. В результате удалось получить выход целевого продукта 35%, причем оказалось, что при определенном соотноше-

нии концентраций исследуемых соединений наблюдается неаддитивное увеличение скорости накопления гидропероксида.

Однако предлагаемые катализаторы высокочувствительны к примесям и эффективны только при окислении товарного ИПБ, а при переработке цеховой шихты они не обеспечивают требуемую селективность процесса.

Известно [8], что при проведении процесса в промышленных условиях с использованием в качестве катализаторов стеаратов меди, кадмия или серебра реакция окисления затормаживается после достижения 15–18% концентрации ГИПБ в оксидате. Окисление же в присутствии одного стеарата бария вообще не протекает. И только если в начале окисления в реакционную смесь одновременно добавлены две соли – соль металла переменной валентности и соль щелочного или щелочно-земельного металла – окисление начинается энергично и протекает до высоких степеней превращения ИПБ. Скорость распада ГИПБ в присутствии смешанного катализатора существенно зависит от природы металла переменной валентности и его концентрации. Наиболее активна в реакциях инициирования цепей и разложения ГИПБ медь. Однако скорость распада ГИПБ при использовании стеарата меди выше, чем при применении стеарата кадмия. Следовательно, стеарат меди менее пригоден для использования на практике. Варьирование температуры в пределах 110–120 °С не вызывает существенного изменения в соотношении количеств ГИПБ и продуктов распада. В случае больших степеней окисления ИПБ (60–65%) наблюдается высокое содержание продуктов распада ГИПБ.

Изучен процесс окисления кумола в присутствии галогенидов тетраэтил- и тетрабутилалкиламмония в растворе бензонитрила и в его смеси с хлорбензолом при температуре 85 °С [9]. Предложена схема окисления, которая включает:

- обратимую реакцию равновесного образования комплекса между молекулой гидропероксида и катализатора, последующий распад которого приводит к инициированию цепи;

- реакцию дезактивации катализатора как результат бимолекулярного взаимодействия комплексов;

- реакции кумилпероксильных радикалов с молекулой катализатора или продуктами его преобразования.

Использование данных инициирующих систем не позволило добиться высокого

выхода продукта окисления – ГИПБ. Выход не превышал 78%.

В работе [10] изучено окисление кумола в присутствии супрамолекулярных систем, содержащих супероксид-анион. Данные системы (18-краун-6 – КСl, 18-краун-6 – КВr, 18-краун-6 – КОН) проявляют ингибирующее действие в процессах радикально-цепного окисления.

Исследован процесс окисления кумола кислородом воздуха в присутствии инициирующей системы пероксид бензоила – тетраалкиламмониййодид [11]. Установлено, что данная система начинает активировать процесс окисления кумола при 40 °С. Выбор данной температуры обусловлен тем, что скорость распада гидропероксида кумола в отсутствие солей мала. Скорость реакции возрастает с увеличением содержания и кумола, и йодида. Исследования влияния природы катиона в составе йодидов на примере Bu_4Ni , Et_4Ni и ряда других солей показывает, что даже значительные изменения в структуре катиона (переход от аммониевых к фосфониевым солям и изменение заместителей в катионе) незначительно влияют на скорость окисления кумола. Выход гидропероксида кумола равен 85%.

Однако, в ходе реакции происходит образование бензойной кислоты, присутствие которой вызывает значительное снижение скорости процесса. Замедление процесса может вызвать не только уменьшение концентраций исходных компонентов инициирующей системы по ходу реакции, но и образование больших количеств йода и бензойной кислоты.

В работе [12] была изучена реакционная способность нанопорошков (НП) меди в модельной реакции окисления ИПБ. Окисление проводили на газометрической установке. В реактор помещали 0.7 моль ИПБ и 0.12% НП меди. Реакцию проводили при 60 °С. Конверсия ГИПБ в этом случае составляет 0.8%. Установлено, что при окислении ИПБ в присутствии электро-взрывных НП меди максимальная скорость поглощения кислорода зависит от удельной поверхности НП. Однако минусом данных инициаторов является невысокая конверсия сырья. Увеличение массы НП почти в 10 раз не приводит к значительному увеличению выхода продуктов реакции.

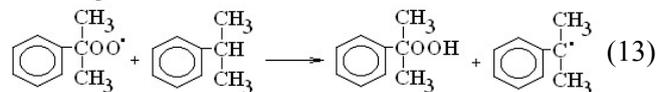
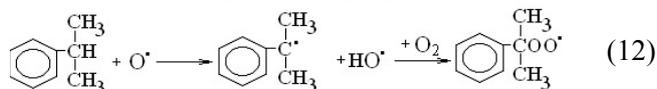
Таким образом, очевидно, что использование различных катализаторов не позволяет добиться значительного увеличения селективности, а, следовательно, и производительности процесса окисления ИПБ.

Иницирование процесса озоном

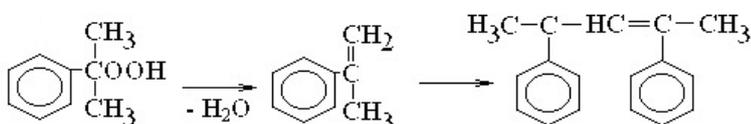
Озон позволяет интенсифицировать многие технологические процессы в химической, нефтехимической, пищевой и других отраслях промышленности.

Образование ГИПБ протекает по цепному радикальному механизму, согласно которому в результате столкновения молекул вещества с богатой энергией частицей или радикалом образуется углеводородный радикал, который начинает реакцию цепь. При малой

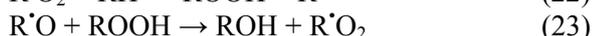
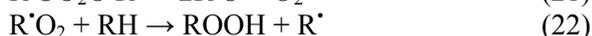
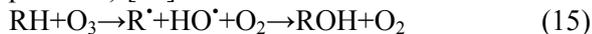
концентрации озона в реакционной смеси его роль ограничивается участием в первичной реакции с ИПБ (реакции 11–13) [13].



Протекают побочные реакции распада ГИПБ (реакция 14):



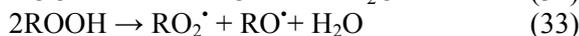
Механизм озонирования кумола сводится к механизму иницирования жидкофазного окисления кумола молекулярным кислородом (реакции 15–27) (R – кумилпероксильный радикал) [14]:



Побочные продукты реакции окисления образуются при рекомбинации кумилперокси-радикалов (реакции 28–31):



Термолиз гидропероксида приводит к образованию диметилфенилкарбинола и ацетофенона (реакции 32–33):



Снижение температуры окисления, уменьшая термолиз ГИПБ, одновременно снижает и общую скорость окисления, что нежелательно.

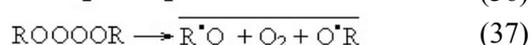
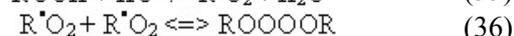
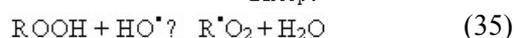
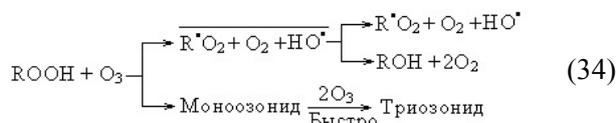
На глубоких стадиях окисления образо-

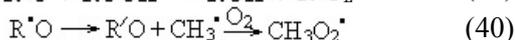
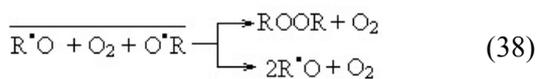
вание кислот вызывает кислотный распад гидропероксида на фенол и ацетон. Поэтому для нейтрализации кислотности оксидата в него вводят различные основные добавки. На глубоких стадиях возрастает и вклад процессов окисления побочных продуктов и взаимодействия гидропероксида с этими продуктами.

Предложен механизм индуцированного распада гидропероксида (ROOH) [15], в соответствии с которым озон участвует не только в реакции иницирования, но и в лимитирующей стадии продолжения цепи.

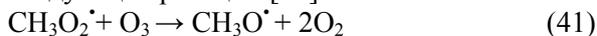
Окисление гидропероксида кумола проводили при температуре 25 °С в растворе CCl₄. Реакцию проводили в статических условиях и в режиме барботирования смеси озон-кислород через раствор гидропероксида кумола. Скорость подачи газовой смеси 100 мл/мин, концентрация озона в кислороде 10⁻³ моль/л, объем раствора 20 мл.

В результате разложения гидропероксида озоном образуются диметилфенилкарбинол, ацетофенон и озонид, которые накапливаются параллельно. Установлено, что процесс протекает в диффузионно-кинетической области.

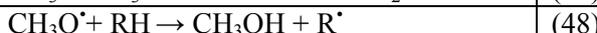
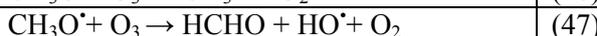
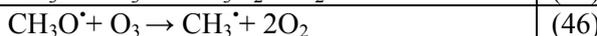
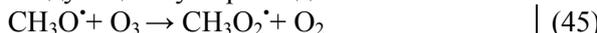




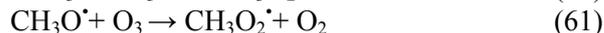
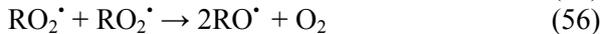
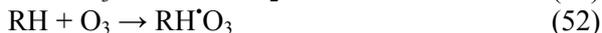
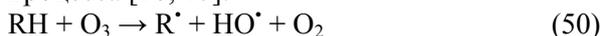
Радикалы $CH_3O_2^{\bullet}$ могут вступать в следующие реакции [16]:



Для метоксирадикалов возможны следующие пути расходования:



После выяснения роли реакций (45–49) в суммарном процессе, по результатам стехиометрических опытов, предлагается следующая схема описания механизма процесса [16, 17]:



Определение оптимальных условий процесса окисления ИПБ

Для определения оптимальных условий нами были проведены исследования процесса окисления ИПБ, инициированного как гидропероксидом, так и озоном.

Окисление ИПБ осуществляли кислородом воздуха на лабораторной установке, представленной на рис. 1. Нагнетаемый компрессором (1) воздух подвергали очистке. Далее воздух поступал в озонатор (3). Генерирование озона происходило в тонком слое методом тихого разряда. Концентрацию озона регулировали с помощью лабораторного автотрансформатора (12), соединенного с трансформатором высокого напряжения (10). Озоно-воздушная смесь из озонатора поступала в реактор окисления (4), заполненный ИПБ. Озоно-воздушная смесь, подаваемая в нижнюю часть реактора, барботировала через слой жидкого сырья. Состав отбираемых из пробоотборника продуктов окисления определяли методами йодометрического титрования и газохроматографического анализа.

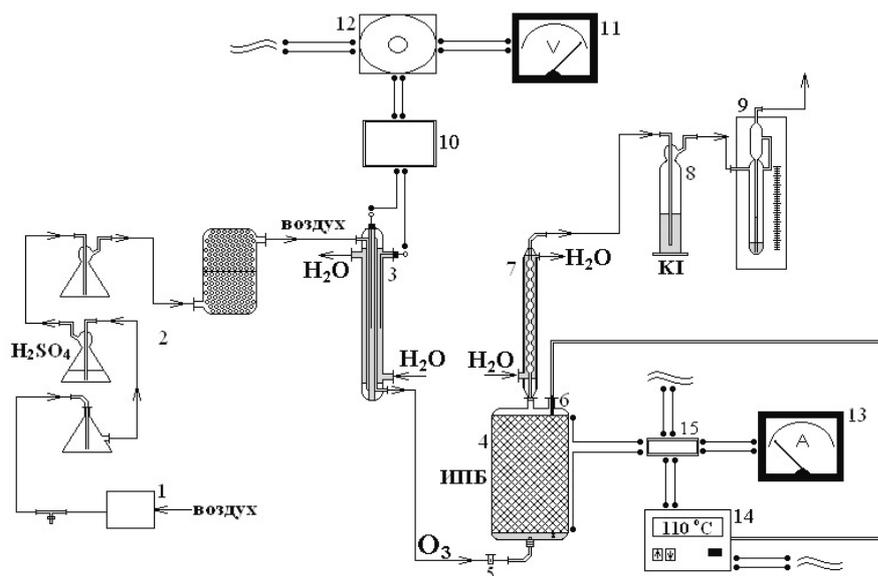


Рис. 1. Схема лабораторной установки окисления изопропилбензола.

- 1 – компрессор; 2 – система очистки воздуха; 3 – озонатор; 4 – реактор окисления; 5 – пробоотборник; 6 – термопара; 7 – водяной холодильник; 8 – склянка Дрекселя; 9 – реометр; 10 – трансформатор высокого напряжения; 11 – вольтметр; 12 – лабораторный автотрансформатор (ЛАТР); 13 – амперметр; 14 – терморегулятор; 15 – реле.

При использовании в качестве инициатора ГИПБ (в количестве 3–5 масс.%) эксперимент проводили при температуре 130 °С и расходе технологического воздуха 35 л/ч. Время проведения эксперимента составляло 4 ч.

Анализ продуктов показал наличие в оксидате наряду с ГИПБ также ацетофенона, диметилфенилкарбинола и тяжелых примесей.

Полученные нами результаты показали (табл. 1), что изменение расхода воздуха не оказывает существенного влияния на содержание целевого продукта, однако при уменьшении расхода воздуха возрастает селективность процесса. При окислении ИПБ в течение 4 ч содержание ГИПБ в продуктах достигает 20 масс.% при селективности 88%.

Таблица 1. Зависимость показателей процесса окисления ИПБ от расхода воздуха, при использовании в качестве инициатора ГИПБ и озона.

Расход воздуха, л/ч	Содержание ГИПБ в оксидате, масс.%	Конверсия ИПБ, %	Селективность, %
Окисление воздухом в присутствии ГИПБ (концентрация ГИПБ 3 масс.%, 130 °С)			
17	19.0	21.0	93.2
26	19.3	20.4	90.5
35	20.0	20.0	88.3
Окисление озono-воздушной смесью (концентрация озона 5.5 об.%, 110 °С)			
17	25.1	27.5	96.8
26	20.1	20.4	100.0
35	15.3	16.3	100.0

При сравнении данных табл. 1 можно сделать вывод, что при использовании озона в качестве инициатора процесса основные показатели процесса выше, чем в случае использования ГИПБ. При окислении ИПБ озono-воздушной смесью содержание ГИПБ достигает 25 масс.% при селективности процесса, близкой к 100%.

Разложение озона с образованием кислорода и свободного радикала начинается при температуре 90 °С. При температуре более 140 °С происходит бурное разложение целевого продукта – ГИПБ. В связи с этим процесс окисления ИПБ с использованием в качестве инициатора озона целесообразно проводить в температурном интервале 90–130 °С.

Результаты проведенных нами исследований показали, что оптимальная температура окисления ИПБ составляет 110 °С. При этом обеспечивается приемлемый выход ГИПБ при высокой селективности процесса. При температуре ниже 110 °С концентрация гидропероксида в оксидате и конверсия сырья незначительны, поскольку реакция окисления ИПБ протекает с небольшой скоростью, так как, по-видимому, происходит образование небольшого количества свободных радикалов. В то время как при температуре выше 110 °С образуется значительное количество побочных продуктов – ацетофенона, диметилфенилкарбинола и др., что значительно снижает

селективность процесса. Кроме того, при проведении процесса при высокой температуре происходит образование фенола за счет реакции разложения ГИПБ, наличие которого приводит к резкому снижению скорости основной реакции. Следует отметить, что при окислении сырья озono-воздушной смесью при температуре 110 °С не происходит образование ацетофенона – неликвидного побочного продукта окисления ИПБ.

С целью изучения влияния количества озона на показатели процесса были проведены эксперименты по окислению ИПБ озono-воздушной смесью при расходе воздуха 35 л/ч и варьировании концентрации озона (рис. 2).

По мере повышения концентрации озона увеличивается выход ГИПБ, что обусловлено протеканием процесса распада озона на свободные радикалы. Так, при концентрациях озона от 1 до 3% происходит заметное увеличение выхода ГИПБ. Однако, при дальнейшем увеличении концентрации озона не происходит значительного увеличения выхода, это, по-видимому, связано с тем, что озон не успевает полностью прореагировать с ИПБ. Во всем исследованном диапазоне концентраций озона процесс протекает со 100% селективностью.

Также был проведен эксперимент при постоянной концентрации озono-воздушной смеси и варьировании расхода воздуха (см.

рис. 2). При малых концентрациях озона (до 2.6%) и высоких расходах воздуха (26–35 л/ч) значения конверсии ИПБ и выхода ГИПБ не превышают 10%.

Повышение концентрации озона в озono-воздушной смеси от 3 до 5.5% нецеле-

сообразно, так как это не приводит к значительному увеличению выхода ГИПБ и конверсии ИПБ. Так, при окислении ИПБ озono-воздушной смесью, содержащей 3% озона, выход ГИПБ составляет 25%, при содержании озона 5.5% – 25.3% (рис. 3).

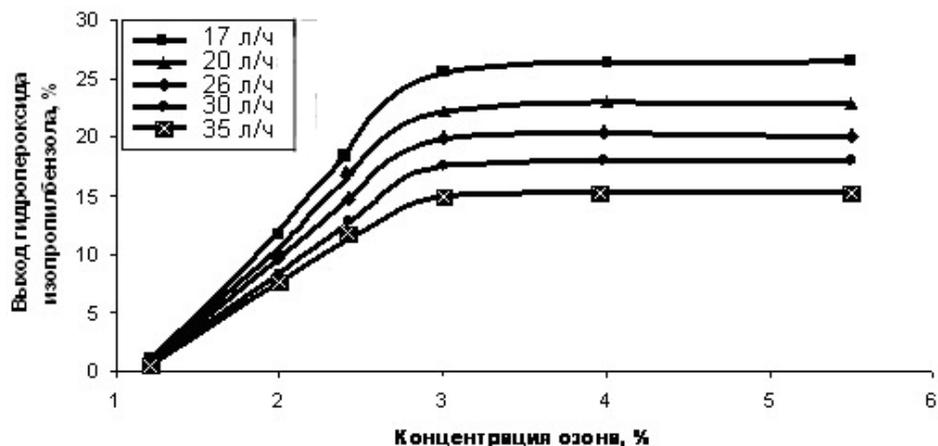


Рис. 2. Зависимость выхода целевого продукта (ГИПБ) при окислении ИПБ от концентрации озона при различных расходах воздуха.

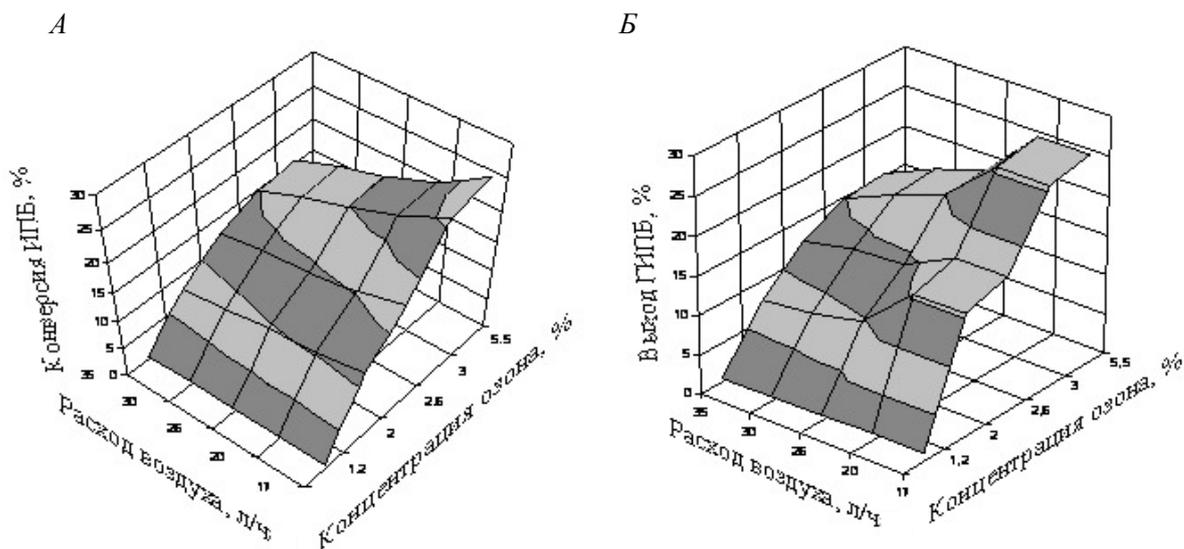


Рис. 3. Зависимость конверсии ИПБ (А) и выхода ГИПБ (Б) от расхода воздуха и концентрации озона.

Таким образом, на основании исследования различных катализаторов и инициаторов было установлено, что использование озона является наиболее перспективным направлением усовершенствования процесса, так как окисление ИПБ озono-воздушной смесью позволяет улучшить основные показатели процесса. Оптимальными условиями проведения процесса являются небольшой расход воздуха (17 л/ч) и

высокая концентрация озона в озono-воздушной смеси (3%). При этом содержание ГИПБ в оксидате составляет 25% при селективности процесса, близкой к 100%, против 21 и 88% соответственно в известном способе окисления с использованием в качестве инициатора ГИПБ. Использование озона также позволяет снизить температуру протекания стадии окисления ИПБ до 110 °С.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Семенов, Н. Н. Цепные реакции / Н. Н. Семенов – Л. : Госхимиздат, 1940. – 268 с.
2. Дорогочинский, А. З. Изучение ингибирующего влияния некоторых примесей в изопрропилбензоле на скорость и селективность процесса окисления его в гидроперекись / А. З. Дорогочинский, А. Г. Епифанова, А. Ю. Брук // Изв. Центра высш. школы. Естеств. науки. – 1984. – № 3. – С. 34–38.
3. Симанов, В. А. Влияние побочных продуктов на процесс окисления изопрропилбензола / В. А. Симанов, Н. Н. Немцов // ЖОХ. – 1960 – Т. 32. – С. 58–61.
4. Каталитическая активность мицелярной формы катионных ПАВ при окислении кумола молекулярным кислородом / Л. П. Паничева, Е. А. Турнаева, С. А. Паничев, А. Я. Юффа // Нефтехимия. – 1998. – Т. 38, № 4. – С. 289–293.
5. Механизм каталитической активности алкилкарбоксилатов натрия в эмульсионном окислении кумола молекулярным кислородом / Л. П. Паничева, Е. А. Турнаева, С. А. Паничев, А. Я. Юффа // Нефтехимия. – 1998. – Т. 38, № 3. – С. 179–184.
6. Цысковский, В. К. Особенности реакции окисления углеводов в гидроперекиси, катализированной солями металлов / В. К. Цысковский, Ю. Л. Москович // Кинетика и катализ. – 1974. – № 6. – С. 25–26.
7. Стоянова, Л. Ф. Интенсификация процесса окисления изопрропилбензола до гидропероксида : автореф. дис...канд. хим. наук : 05.17.04. / Ляля Фаридовна Стоянова. – Казань, 1997. – 18 с.
8. Недосенко, А. В. Окисление изопрропилбензола в присутствии смешанных катализаторов / А. В. Недосенко, К. А. Червинский // Хим. пром-ть. – 1971. – № 7. – С. 25–26.
9. Опейда, И. А. Особенности окисления кумола в присутствии галогенидов алкиламмония / И. А. Опейда, Н. М. Залевская // Нефтехимия. – 2000. – Т. 40, № 2. – С. 116–122.
10. Опейда, И. А. Радиально-цепное окисление в присутствии супрамолекулярных систем, содержащих супероксид-анион / И. А. Опейда, А. И. Помещенко, И. В. Ефимова // Ж. физ. химии. – 2004. – Т. 78, № 11. – С. 1976–1979.
11. Опейда, И. А. Окисление кумола кислородом в присутствии иницирующей системы пероксид бензоила – тетраалкиламмонийиодид / И. А. Опейда, Н. М. Залевская, Е. Н. Туровская // Нефтехимия. – 2004. – Т. 44, № 5. – С. 358–363.
12. Скороходова, Т. С. Изучение реакционной способности нанопорошков меди в модельной реакции окисления изопрропилбензола / Т. С. Скороходова, Н. С. Коботаева, Е. Е. Сироткина // Ж. прикл. химии. – 2005. – Т. 78, вып. 5. – С. 767–771.
13. Иницированное окисление кумола / Э. М. Мамедов, О. Е. Калачева, Ф. Р. Таишев, Т. К. Шмякина // Интенсификация химических процессов переработки нефтяных компонентов. Сб. научн. трудов. Казан. гос. технол. ун-т. – Нижнекамск ИПЦ, 1999. – С. 130–136.
14. Шерешовец, В. В. Образование кумилперекисных радикалов в жидкофазном озонировании кумола / В. В. Шерешовец, В. Д. Комиссаров, Е. Е. Заев // Ин-т химии Башкирского филиала АН СССР. – Уфа, 1974. – 983 с.
15. Шерешовец, В. В. Кинетика, продукты и механизм реакции озона с гидропероксидом изопрропилбензола / В. В. Шерешовец, В. Д. Комиссаров, Е. Т. Денисов // Изв. АН. Сер. хим. – 1978. – № 11. – С. 2482–2487.
16. Шерешовец, В. В. Кинетика и механизм реакции окисления кумола озонированным кислородом / В. В. Шерешовец, В. Д. Комиссаров, Е. Т. Денисов // Изв. АН. Сер. хим. – 1979. – № 6. – С. 1212–1219.
17. Шерешовец, В. В. Окисление кумола озонированным кислородом / В. В. Шерешовец, В. Д. Комиссаров, Е. Т. Денисов // Нефтехимия. – 1980. – Т. 20, № 2. – С. 245–254.