

سنتر ۴- ترشیری بوتیل کتکول (TBC) با استفاده از رزین‌های تبادل یونی به عنوان کاتالیزور

ژیرایر مسیحی شابرونیان*، محمدسلیمانی جمارانی و فروزان حاجی علی کبری
پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، واحد پژوهش مواد افزودنی
* مسئول مکاتبات- آدرس الکترونیکی: shabronianj@ripi.ir
(دریافت: ۸۵/۶/۲۷؛ پذیرش: ۸۶/۱/۲۳)

چکیده

۴- ترشیری بوتیل کتکول (TBC) ترکیبی است از مشتقات فنلی دو ظرفیتی که به عنوان ضد اکسنده در گریسها و روغن‌های صنعتی، بازدارنده بسپارش برای ساخت و نگهداری استایرن، بوتادی ان، و تک پاره‌های فعال و پایدار کننده حرارتی برای پلی اورتانها مورد استفاده قرار می‌گیرد. این محصول در واحد BD پتروشیمی بندر امام خمینی مصرف می‌شود. این ترکیب بعنوان جاذب رادیکالها، مانع از ادامه واکنش زنجیره‌ای می‌شود. TBC بر اساس آلکیلاسیون کتکول با گاز ایزوبوتیلن و در حضور یک کاتالیزور از نوع رزینهای تبادل یونی با روش فریدل کرافتس ساخته می‌شود. فاکتورهای مهم جهت کنترل این واکنش عبارتند از کاتالیزور، دما، زمان واکنش و جریان گاز ورودی. روند واکنش سنتر TBC از طریق کروماتوگرافی لایه نازک و کروماتوگرافی گازی (GC) و محصول واکنش توسط طیف بینی FT-IR و FT-¹HNMR پیگیری و کنترل گردیده است. بهره واکنش نسبت به کتکول ۸۵/۹٪ و خلوص نهایی پس از انجام تقطیر در فشار پایین، بالاتر از ۹۵٪ می‌باشد که برای مصرف در صنعت کاملاً مناسب می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: آنتی اکسیدانت، TBC، ترشیری بوتیل کتکول، آلکیلاسیون، کتکول و پیرو کتکول.

مقدمه

رادیکال عمل می‌کنند. این ترکیبات با اتصال به رادیکالهای آزاد از انتشار واکنش زنجیره‌ای جلوگیری می‌نمایند.

نقش ضد اکسیدانتهی ترکیبات فنلی بستگی به دو اثر فضایی و القایی دارد که خود را در ساختمان ملکولی این نوع ترکیبات نشان می‌دهد. مثلاً پایداری ذاتی رادیکال فنوکسی آلکیله شده بر اثر خواص رزونانسی و همچنین گروه حجیم ترشیری که در موقعیت ارتو یا پارا هستند ناشی می‌شود که سبب افزایش قدرت آنتی‌اکسیدانتهی آن می‌گردد. رادیکالهای فنوکسی می‌توانند از طریق پیوند هیدروژنی پایدار گردند. مثلاً مجاورت دو گروه هیدروکسی یا آمینو در حلقه بنزنی که در کتکولها یا آمینهای کتکول یافت می‌شوند پایداری رادیکال را افزایش می‌دهند (Larson 1997).

در این پژوهش پارامترهای مهم از قبیل دما، زمان، میزان مواد اولیه، سرعت همزن و نوع کاتالیزور نسبت به روش‌های عنوان شده در منابع علمی بهینه گردیده‌اند.

خواص فیزیکی، شیمیایی و ترمودینامیکی TBC

نام شیمیایی TBC، ۴- ترشیری بوتیل پیروکتکول می‌باشد. این ماده دارای وزن ملکولی ۱۶۶/۲۲، نقطه ذوب ۵۵-۵۲°C، نقطه جوش

TBC در واحد BD (بوتادی ان) پتروشیمی بندر امام به میزان ۲۲ تن در سال مصرف می‌شود. نظریه ای که امروزه در رابطه با تجزیه مواد آلی ارائه می‌شود بر اساس تشکیل رادیکالهای هیدروکربنی می‌باشد. تجزیه مواد در اثر عوامل فیزیکی یا شیمیایی نظیر حرارت، نور و انرژی مکانیکی صورت می‌گیرد. رادیکال آزاد تشکیل شده با اکسیژن هوا واکنش داده و به رادیکال پراکسید تبدیل می‌گردد سپس این رادیکال با تعداد زیادی از ملکولهای هیدروکربن ترکیب شده و به رادیکال هیدروکربن اولیه و ترکیب پراکسی تبدیل می‌گردد. در نهایت ترکیب پراکسی به آلدئید، کتون و اسیدهای کربوکسیلیک تجزیه گشته و بسته به نوع عمل تخریبی، مسئولیت رنگین شدن، خوردگی و بوی نامطبوع ترکیبات آلی را به عهده دارد.

واکنش زنجیره‌ای فوق با ترکیب شدن رادیکالهای آزاد با یکدیگر متوقف می‌شوند. با این حال احتمال متوقف شدن یک چنین واکنش زنجیره‌ای بسیار ضعیف بوده طوریکه تجزیه رادیکالی ترکیبات آلی بدون افزودن مواد دیگر متوقف نمی‌گردد. این مواد که شامل فنل‌های یک یا دو ظرفیتی با گروه‌های استخلافی بزرگ می‌باشند بعنوان جاذب

کاتیونهای دیگر جایگزین شوند، فعالیت‌های کاتالیتیکی آن کاهش می‌یابد (Rohm & Hass 1978).

از آنجایی که این کاتالیزور پس از مصرف آلوده می‌شود و ناخالصی‌های زیادی بر روی سطوح ماکروسکپی آن جذب می‌گردد بنابراین برای استفاده مجدد بایستی بازیابی شود. برای این منظور ابتدا کاتالیزور مسموم شده با آب شسته می‌شود تا محلول شستشو بیرنگ گردد سپس عمل شستشو را با استن ادامه داده تا هر گونه ناخالصی‌های آلی موجود بر روی سطوح خارجی آن جدا گردد. سپس تحت فشار کم و در دمای 100°C به مدت ۴ ساعت کاملاً خشک می‌گردد. در صورت وجود آب یا رطوبت در داخل این کاتالیزور فعالیت آن شدیداً کاهش می‌یابد. جهت آماده سازی کاتالیزور برای استفاده در محیط‌های غیرآبی، کتکول را در واکنشگاه ریخته و دما را به دمای مورد نظر رسانده و مقدار مشخصی از کاتالیزور بازیابی شده را به آن اضافه کرده و سپس حلال مورد نظر (تولون) را به آن می‌افزایند و مخلوط را به مدت ۵ ساعت هم می‌زنند. سپس گاز مورد نظر (ایزوبوتیلن) به آن افزوده می‌شود. این امر باعث می‌شود تا یونها (کربوکاتیون نوع سوم) به محل تبدالی بر روی کاتالیزور با سرعت مناسب نفوذ کند (Patwardhan & Sharma 1990).

بخش تجربی

۱- مواد

الف- کتکول ۹۹٪ از شرکت Aldrich

ب- گاز ایزوبوتیلن با خلوص ۹۹٪ از شرکت ECM انگلیس

ج- Amberlyst-x از شرکت Aldrich

د- هگزان ۹۹٪ از شرکت Merck

ه- استن با خلوص ۹۹٪ از شرکت Aldrich

و- تولون ۹۹٪ از شرکت Aldrich

ز- لامه های پوشش داده شده با سیلیکاژل

۲- دستگاه ها

الف- طیف بینی FT-IR مدل Bruker IFS88

ب- طیف بینی FT-NMR مدل Bruker 80 MHz

ج- کروماتوگرافی GC مدل 438A از شرکت Chrompack (Pachard سابق)

د- نقطه ذوب دیجیتالی مدل Electrothermal

روش ساخت TBC در آزمایشگاه

در یک واکنشگاه سه دهانه مجهز به همزن شیشه‌ای و گرمکن که جهت عبور گاز ایزوبوتیلن، خروج گازهای واکنش نکرده و عبور همزن در نظر گرفته شده است ۲۸ گرم پیروکتکول به همراه کاتالیزور و

285°C و وزن مخصوص $1/065$ می‌باشد. کشش سطحی آن در دمای 70°C و 170°C به ترتیب معادل $34/427$ و $25/445$ دین بر سانتیمتر، ویسکوزیته در دمای 70°C و 170°C به ترتیب معادل $8/39$ و $0/67175$ سانتی پواز و فشار بخار در دمای 70°C و 170°C به ترتیب معادل 5 - $10 \times 5/13 \times 2$ و $2/21 \times 10$ اتمسفر می‌باشد. TBC در آب غیرمحلول بوده لیکن در حلال‌های آلی نظیر متانول، تترا کلرید کربن، بنزن و استن محلول می‌باشد.

روش‌های ساخت TBC

روش‌های مختلف برای ساخت این ماده وجود دارد که می‌توان به واکنش کتکول با ترشیری بوتیل الکل در حضور اسید فسفریک 85% و زایلن اشاره کرد. به جای اسید فسفریک می‌توان از اسید سولفوریک 66% استفاده کرد لیکن بهره واکنش کاسته می‌شود. در روش دیگری کتکول در حضور رزین‌های تبادل یونی بعنوان کاتالیزور، و زایلن بعنوان حلال با ایزو بوتانل واکنش داده و تولید TBC می‌نماید (Isagulyants et al. 1964, Hongshen 2001). در روش دیگری 4 و 6 -دی ترشیری بوتیل-۳- متیل فنل در حضور اسید پرکلریک با کتکول واکنش داده و تولید TBC می‌نماید (Ruetgerswerke 1963). یک روش دیگر برای سنتز TBC عبارت است از واکنش کتکول با متیل ترشیری بوتیل اتر در حضور یک کاتالیزور اسیدی که جزء الکلی با تقطیر جداسازی می‌شود (Ancillotti et al. 1983).

روش ساخت TBC شامل یک جزء مورد عمل نظیر کتکول و یک واکنش دهنده گازی نظیر گاز ایزوبوتیلن در حضور یک کاتالیزور اسیدی نظیر اسید سولفوریک یا اسید لوئیس نظیر AlCl_3 ، BF_3 ، HF و H_3PO_4 می‌باشد. این واکنش از نوع فریدل کرافتس بوده و بر اساس تشکیل کربوکاتیون نوع سوم استوار می‌باشد. یون تشکیل شده به حلقه آروماتیک حمله کرده و محصول تشکیل می‌گردد.

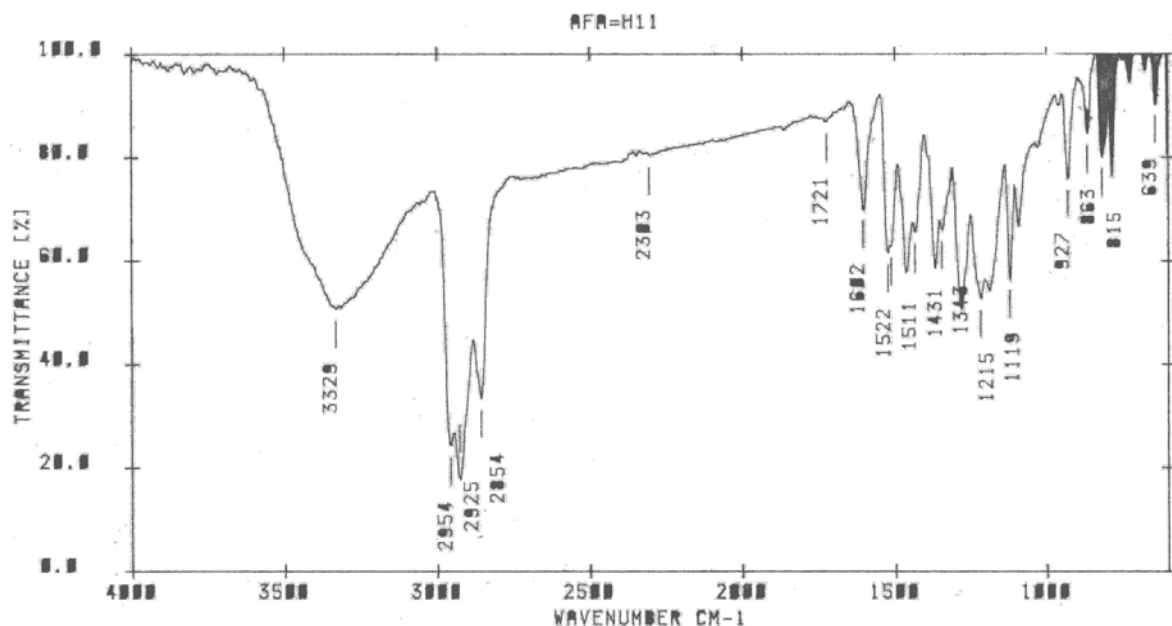
در ساخت این ماده از کاتالیزور غیرمعدنی استفاده شده که از جهات مختلف نسبت به کاتالیزورهای اسیدی با پایه معدنی از مزایا بیشتری برخوردار است. این کاتالیزور از نوع رزین‌های تبادل یونی بوده و در بسیاری از واکنش‌ها استفاده می‌شود و در صنایع نفت و پتروشیمی نیز کاربردهای بسیار زیادی دارد. این کاتالیزور کوپلمیری است از استایرن و دی وینیل بنزن که از بسپارش مخلوط این دو تک پاره در حضور یک آغازگر آدی کالی نظیر بنزوئیل پراکسید و سپس سولفوناسیون مخلوط واکنش حاصل می‌شود (Mukhlyonov & Dobkina 1976). این کاتالیزور بشکل دانه‌ای بوده و بشدت اسیدی می‌باشد و در فاز آلی بکار می‌رود. فعالیت کاتالیتیکی این ماده بستگی به غلظت پروتون عامل اسیدی دارد. اگر چنانچه پروتون‌ها یا یون‌های هیدروژن بوسیله

تجزیه واکنش سنتز TBC

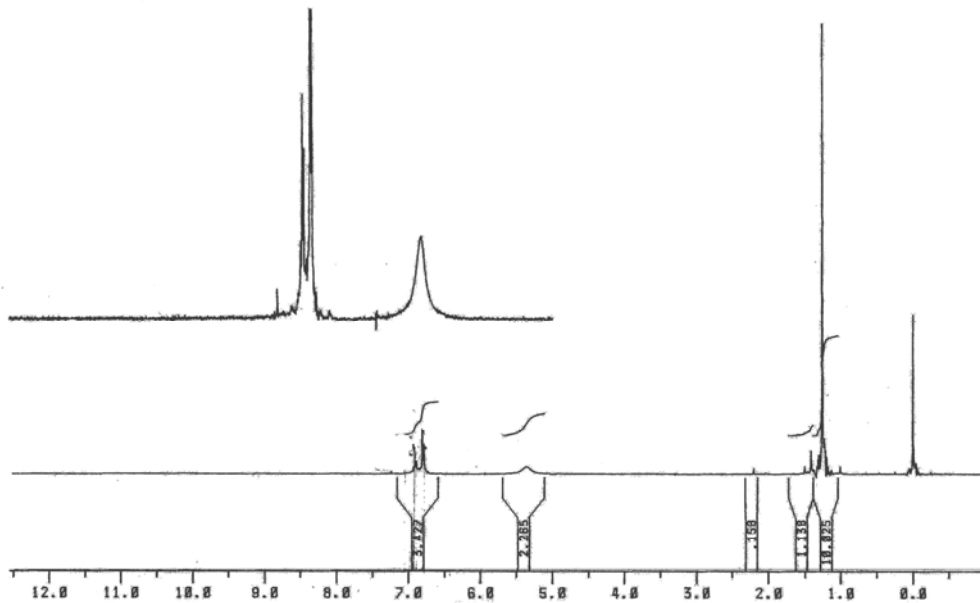
جهت تجزیه و کنترل واکنش سنتز TBC از کروماتوگرافی لایه نازک استفاده گردیده است. نوع جاذب استفاده شده سیلیکاژل می باشد که بصورت لایه نازکی بر روی صفحات پلاستیکی پوشش داده شده است. حلال استفاده شده مخلوطی از هگزان و استن به نسبت ۱:۲ می باشد. جهت کنترل دقیق از مخلوط کتکول و TBC خالص استفاده شده که بصورت لکه کوچکی در کنار لکه ای از مخلوط واکنش، بر روی این صفحه اعمال گردیده است. در اثر پیشرفت واکنش لکه مخلوط واکنش حاوی کتکول به تدریج محو و لکه TBC که بالاتر از آن قرار دارد بتدریج ظاهر می شود طوری که در پایان واکنش مقدار بسیار کمی از کتکول واکنش نداده و مقدار بسیار جزئی که احتمالاً ایزومرهای دیگری از محصولات جانبی یک استخلافه یا دو استخلافه می باشند در بالای لکه TBC ظاهر می گردند.

از نمونه خالص شده با روش تقطیر در فشار کاهش یافته طیف FT-IR (شکل ۱) و طیف $^1\text{H-NMR}$ (شکل ۲) تهیه گردیده است. در طیف $^1\text{H-NMR}$ پیک مربوط در ناحیه ۱/۲ppm مربوط به پروتونهای سه گروه متیل می باشد که از طریق اتم کربن به حلقه بنزنی متصل شده اند. پیک موجود در ناحیه ۶/۷۵، ۶/۸۰، ۶/۹۰، ۶/۹۵ و ۷/۱ppm مربوط به پروتونهای حلقه بنزنی می باشند. پیک موجود در ناحیه ۷/۱ppm بسیار ضعیف ظاهر شده است. سطح زیر منحنی پیک مربوط به پروتونهای گروه ترشیری و دو گروه هیدروکسی و حلقه آروماتیک به ترتیب ۹، ۲/۰۳ و ۳/۰۷ می باشد که در ملکول TBC این نسبت ۹، ۳۰۲ می باشد که تعداد پروتونها را به درستی به تصویر کشیده است.

تولون وارد آن نموده و به مدت ۵ ساعت در دما 110°C و سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه حرارت داده می شود. لازم به توضیح است که زمان فوق جهت متورم و آماده سازی کاتالیزور در نظر گرفته شده است و برای استفاده بعدی (ده بار) دیگر نیازی به صرف این زمان نمی باشد. گاز ایزوبوتیلن به کمک یک جریان سنج درجه بندی شده و با سرعت ۲۳ ml/min داخل بالن می شود. پس از اتمام واکنش، مخلوط را از واکنشگاه خارج کرده و به صورت گرم صاف نموده تا کاتالیزور جداسازی شود. سپس محلول صاف شده که به رنگ قهوه ای می باشد جهت جدا سازی حلال وارد دستگاه تبخیر کننده جریان (فشار ۲۲mmHg) می گردد. محلول باقیمانده در ظرف تقطیر ریخته و به کمک یک پمپ قوی و در فشار ۲ mmHg تقطیر می گردد. جهت جداسازی بهتر و افزایش خلوص محصول، از یک ستون لانه کبوتری استفاده شده است. مقطره اول شامل مقدار جزئی حلال باقیمانده می باشد که در دمای 50°C خارج می شود. در دمای $90-80^\circ\text{C}$ مقطره دوم که کتکول واکنش نداده می باشد جدا می گردد. در دمای 140°C ماده TBC جدا می گردد. این ماده ویسکوز، شفاف و بیرنگ می باشد که با وارد کردن یک ذره کوچک از TBC در داخل آن، کریستالیزاسیون تسریع گشته و تبدیل به یک توده جامد سفید رنگ می گردد. در غیر این صورت پس از یک روز به توده جامد تبدیل می شود. وزن محصول پس از خشک شدن در گرمخانه ۳/۳۶ گرم و نقطه ذوب آن ۵۳/۰-۵۱/۵ درجه سانتیگراد گردید. جهت حذف رطوبت، می توان از لوله جاذب حاوی کلرور کلسیم خشک که در مسیر گاز ایزوبوتیلن قرار می گیرد استفاده نمود. بهره واکنش سنتز TBC، ۸۵/۹ درصد و خلوص آن بالاتر از ۹۵٪ می باشد.



شکل ۱ - طیف FT-IR ترکیب TBC سنتز شده



شکل ۲- طیف FT-NMR ترکیب سنتز شده TBC

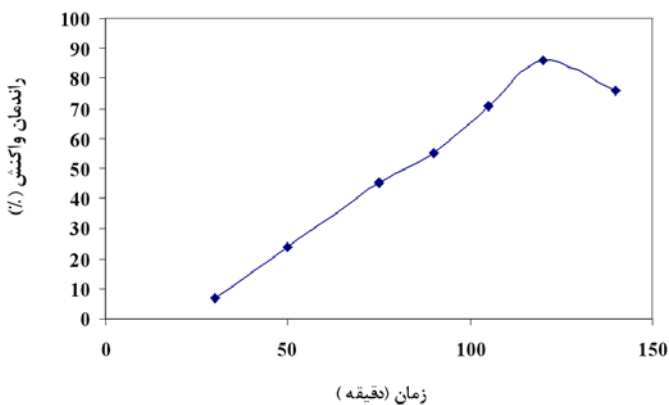
بهینه سازی زمان واکنش

جهت دست یابی به زمان دقیق واکنش اقدام به ساخت TBC در بهترین شرایط واکنشی و بدون محدودیت زمانی گردید. از مخلوط واکنش در زمانهای ۳۰، ۵۰، ۷۵، ۹۰، ۱۰۵، ۱۲۰ و ۱۴۰ دقیقه نمونه برداری گردید. درصد TBC در هر یک از این نمونه‌ها توسط کروماتوگرافی گازی اندازه‌گیری شد. جدول ۱ بهره واکنش سنتز TBC در زمانهای مختلف را نشان می‌دهد.

جدول ۱- نتایج بهینه سازی زمان واکنش سنتز TBC با روش GC.

ردیف	شماره نمونه	زمان (دقیقه)	بهره واکنش (%wt)
۱	TS MB9-30	۳۰	۶/۹
۲	TS MB9-50	۵۰	۲۳/۷
۳	TS MB9-75	۷۵	۴۵/۵
۴	TS MB9-90	۹۰	۵۵/۲
۵	TS MB9-105	۱۰۵	۷۰/۹
۶	TS MB9-120	۱۲۰	۸۵/۹
۷	TS MB9-140	۱۴۰	۷۶/۲

منحنی بهره واکنش سنتز TBC بر حسب زمان رسم گردید. شکل ۳ منحنی این تغییرات را بر حسب زمان نشان می‌دهد. از بررسی این منحنی نتیجه گرفته می‌شود که زمان بهینه برای این واکنش که در بهترین شرایط انجام شده است کمی بیشتر از ۱۲۰ دقیقه می‌باشد.



شکل ۳. منحنی تغییرات بهره واکنش بر حسب زمان

بحث و نتایج

جهت سنتز TBC آزمایشات متعددی با بکارگیری پارامترهای زیاد نظیر زمان، دما، جریان گاز، نسبت‌های مولی واکنش دهنده‌ها و نوع کاتالیزور انجام شد. در این آزمایشات زمان در چهار سطح ۹۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۴۰ دقیقه و دما در دو سطح ۹۰ و ۱۱۰ درجه سانتیگراد و یکبار هم در ۷۵°C برای زمانهای ۶۵ و ۷۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج این آزمایشات در جدول ۲ آمده است.

دمای واکنش از ۷۵°C تا ۱۱۰°C و نسبت‌های مولی گاز ایزوبوتیلن به کتکول از ۱:۱ تا ۱:۲ و زمان واکنش از ۱ تا ۲/۵ ساعت مورد بررسی قرار گرفتند.

نیز تولید می‌گردد. در این واکنش‌ها نسبت مولی گاز ایزوبوتیلن به کتکول ۱:۱ و میزان کاتالیزور مصرفی نیز حدود ۴۰-۳۵٪ در صد می‌باشد.

در انجام سنتز TBC علاوه بر استفاده از کاتالیزور Amberlyst-x، از اسید سولفوریک غلیظ و سیلیکاژل پوشش داده شده با اسید سولفوریک نیز استفاده گردید. از دو کاتالیزور اخیر در شرایط واکنشی مختلف استفاده گردید لیکن راندمان واکنش از ۵۱٪ تجاوز نکرد و هدایت مسیر واکنش در جهت تشکیل بیشتر محصول TBC میسر نگردید و منجر به تشکیل ایزومرهای یک استخلافه و دو استخلافه شد. کاتالیزور اصلی استفاده شده در این واکنش Amberlyst-x می‌باشد که بعلاوه مزایای قابل توجهی که نسبت به کاتالیزورهای نظیر اسید سولفوریک دارد می‌تواند جایگزین خوبی برای آن باشد. از نکات قابل ذکر برای کاتالیزور مورد استفاده عبارتند از:

- ۱- به آسانی فیلتر گشته و از مخلوط واکنش جدا می‌شود
 - ۲- واکنشهای جانبی ناخواسته را حذف می‌نماید
 - ۳- مانند اسیدهای معدنی هیچگونه خوردگی برای ظروف و تجهیزات ندارد
 - ۴- از نظر زیست محیطی هیچگونه آلودگی بوجود نمی‌آورد زیرا قابل استفاده مجدد می‌باشد.
 - ۵- ناخالصی‌های آلی بر جا مانده بر روی سطوح آن به آسانی با شستشو با آب و استن حذف می‌گردند و در آب و حلالهای آلی نامحلول هستند.
- برای سنتز TBC علاوه بر اینکه از گاز ایزوبوتیلن خالص می‌توان استفاده نمود از برش C4 پتروشیمی اراک نیز به عنوان خوراک اولیه می‌توان استفاده کرد. این برش دارای خلوص ۵۲٪ از گاز ایزوبوتیلن می‌باشد. برای ساخت TBC با این برش نیاز به فرصت کافی برای بررسی بیشتر و همچنین انتخاب شرایط مناسب می‌باشد.
- لازم به ذکر است این پروژه به درخواست شرکت طراحی مهندسی و تامین قطعات و مواد شیمیایی پتروشیمی (اسپک) توسط پژوهشگاه صنعت نفت انجام شده است و دانش فنی حاصل از آن در اختیار شرکت مذکور می‌باشد.

جدول ۲- نتایج آزمایشات انجام شده برای تعیین شرایط بهینه سنتز TBC

ردیف	شماره نمونه	جریان گاز (ML/min)	دما (°C)	زمان واکنش (min)	بهره واکنش (wt%)
۱	TMB3	۳۵/۷	۹۰	۹۰	۶۱/۵
۲	TMB4	۳۵/۷	۱۱۰	۹۰	۶۸/۴
۳	TMB6	۲۷/۹	۹۰	۱۰۰	۷۹/۴
۴	TMB7	۲۷/۹	۱۱۰	۱۰۰	۸۰/۰
۵	TMB14	۲۳	۹۰	۱۲۰	۸۰/۹
۶	TMB9	۲۳	۱۱۰	۱۲۰	۸۵/۹
۷	TMB5	۱۸/۳	۹۰	۱۴۰	۶۹/۵
۸	TMB10	۱۸/۳	۱۱۰	۱۴۰	۷۶/۲
۹	TMB11	۳۵/۷	۷۵	۹۰	۵۶/۲
۱۰	TMB12	۲۳	۷۵	۱۲۰	۶۶/۲

در تمامی این آزمایشات سرعت همزن ۳۰۰ دور در دقیقه تنظیم گردید. افزایش نسبت گاز ایزوبوتیلن به کتکول از میزان ۱:۱ به ۱:۲، تاثیر محسوسی بر روی بهره واکنش نداشته و حتی بر اثر افزایش این نسبت و اشباع شدن محیط واکنش از گاز ایزوبوتیلن سرعت تبدیل کتکول به ناخالصی‌های دو استخلافه که در بررسی صفحات TLC کاملا مشهود بوده است بیشتر می‌ود. در واکنش سنتز TBC راندمان واکنش در محدوده زمانی و دمایی پایین‌تر و بالا تر کاهش پیدا کرده و بین این دو محدوده به حداکثر می‌رسد. در زمانها و دماهای پایین‌تر از ۹۰ دقیقه و ۹۰ درجه سانتیگراد بهره واکنش بسیار کاهش پیدا کرده و کمتر از ۶۲ درصد می‌رود. علت این امر افزایش فلوی گاز ورودی می‌باشد که سبب می‌گردد گاز بطور کامل جذب محیط واکنش نگشته و از سیستم خارج گردد. از طرف دیگر با کاهش دما انجام واکنش به کندی صورت گرفته و بهره واکنش کاهش می‌یابد. با توجه به جدول ۲ مشاهده می‌گردد که در هر سطح از زمان با افزایش دما بهره سنتز TBC افزایش می‌یابد و با افزایش زمان از ۹۰ تا ۱۲۰ دقیقه این میزان زیاد شده و سپس کاهش می‌یابد. علت این امر افزوده شدن تعداد بیشتری از گروه ترشیری بوتیل در ملکول کتکول بوده که علاوه بر تشکیل ایزومرهای یک استخلافه، ترکیبات متعدد دو استخلافه دیگری

منابع:

- Ancillotti, Francesco, Terzoni 1983: Tertbutylating hydroxyaromatic compounds. U.S. patent no. 4370506.
- Hongsheng L. 2001: Method for synthesizing p-tert-butylcatechol. CN. patent no. 1303843.
- Isagulyants V. I., Tishkoa. V. N., Boltova G. I., Kirichenko L. P. 1964: Synthesis of alkyl derivatives of dihydroxybenzenes, *Zh. Prikl. Khim.* **37(12)**, 2729-2733.
- Larson R. A. 1997: Naturally occurring antioxidants. Lewis publishers, New York. pp.25-46.
- Mukhlyonov I. P., Dobkina I. 1976: Catalyst technology. Mir publishers, Moscow, pp. 190-192 .
- Patwardhan A. A. Sharma M. M. 1990: Alkylation of phenol with 1-dodecene and diisobutylene. *Ind. Eng. Res.* **29(1)**: 29-34.
- Rohm & Hass 1978: Amberlyst 15-synthetic resin catalyst, Technical bulletin fluid process chemicals. pp. 1-15
- Ruetgerswerke A. G. 1963: Process for transalkylation of polytert-butylphenols. Ger. Patent no. 1,159,961.