

Достоинство перечисленных сульфатирующих агентов состоит в необратимости реакции, что снижает их расход и делает их особенно пригодными для сульфатирования спиртов, отличающихся малой реакционной способностью, или менее выгодными условиями равновесия при взаимодействии с серной кислотой. Тем не менее в промышленности применяют главным образом серную кислоту как более дешевый реагент. Но её нужно использовать в возможно более концентрированном виде (обычно 98-100 %-ную) и в избытке по отношению к спирту, достигающем на практике 70-80 %. Реакционная масса содержит непревращенные кислоту и спирт, моноалкилсульфат и небольшое количество диалкилсульфата. Процесс с серной кислотой оказывается более длительным, чем с другими агентами. При периодическом оформлении его ведут в реакторе с мешалкой при 30-50 °С, постепенно добавляя спирт к кислоте. Операция продолжается несколько часов и заканчивается, когда реакционная масса становится полностью растворимой в воде.

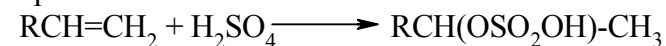
Предложен непрерывный способ получения алкилсульфата путём кратковременного контакта (2 мин) спирта и серной кислоты в реакционных устройствах, обеспечивающих сильное перемешивание и турбулизацию потока с саморазогреванием массы до 70-75 °С, например, смешение в насосе и пропускание через реакционный змеевик. Непременным условием при этом является моментальная «закалка» реакционной массы по выходе из реактора путем охлаждения ее водой или нейтрализации щелочью. Побочные реакции протекают в меньшей степени, чем при периодическом методе, но в сульфомассе содержится больше непрореагировавшего спирта, который можно, однако, регенерировать путём сепарации или экстракции из нейтрализованного раствора.

Описанными методами можно синтезировать алкилсульфаты из смеси вторичных спиртов, получаемых окислением мягкого парафина. Однако вторичные спирты, как

известно, сульфатируются значительно труднее первичных, поэтому сульфатирование серной кислотой связано с определенными затруднениями и идет с более значительным образованием побочных веществ.

Получение алкилсульфатов из олефинов

При синтезе алкилсульфатов из α -олефинов применяют менее концентрированную серную кислоту (92-95 %-ную) и притом в меньшем избытке (15-20 %), чем при использовании спиртов.



Это обусловлено необратимостью реакции с олефинами при низкой температуре и малым влиянием воды, вносимой с кислотой. В данном случае предотвращение побочных реакций путем сокращения времени контакта и понижения температуры имеет еще большее значение, чем при синтезе алкилсульфатов из спиртов. Обычно рекомендуется температура 5-10 °С (но не выше 20 °С) при времени контакта 5 мин и меньше.

Реакция между высшими α -олефинами и концентрированной серной кислотой протекает практически моментально, и процесс лимитируется скоростью диффузии олефина в кислотную фазу и интенсивностью отвода тепла. Оба эти фактора зависят, в свою очередь, от степени перемешивания и турбулизации реакционной массы.

Эмульгирование реагентов обычно осуществляется в центробежном насосе, после которого смесь поступает в реактор с внутренним или выносным охлаждением (хладоагент — кипящий пропан, хлористый метил). По выходе из реактора сульфомассу немедленно нейтрализуют едким натром, чтобы избежать дальнейшего развития побочных реакций. При этом нейтрализуется и избыточная серная кислота, переходящая в сульфат натрия.

Следующая стадия — гидролиз побочнообразовавшегося диалкилсульфата — осуществляется при нагревании: