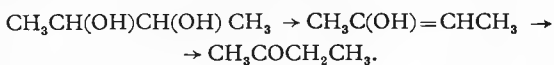


hidrogeniranjem pod 200...300 at, na 40...130 °C, s bakar-acetilidom kao katalizatorom. Dehidracija tog diola provodila se uz pomoć spomenutog fosfatnog katalizatora pod atmosferskim pritiskom na 280 °C uz upotrebu velikog viška pare i dodatak tetrahidrofurana (1,4-epoksisbutana) $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, koji se

dobivao u tekućoj fazi iz butandiola-1,4 dehidracijom nad fosforom kiselinom (280 °C, 100 at). Buten se dobivao s iskorišćenjem 70...75% računato na acilen. (Pri tome nije uzet u obzir dovedeni formaldehid.)

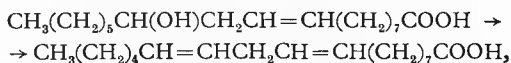
Ovi su se postupci tehnički provodili u velikom mjerilu u Njemačkoj po prilici od 1935 do 1945 i sav sintetski kaučuk dobiven je tamo ovim metodama. Danas su one napuštene jer je sinteza butandiola previše skupa da bi se mogla takmičiti s dehidrogenacijom butana, odn. sa sintezom butadiena po Ostromyslenskom iz etanola i etanala, ili po Lebedevu iz etanola.

Ovdje treba napomenuti da butadiol-2,3, do koga se može doći vrenjem škrobnatih sirovina, dehidracijom ne daje butadien, kako bi se moglo očekivati, već butanon, koji nastaje izomerizacijom intermedijarno nastalog butenola:



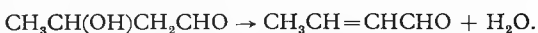
Butadien može se, međutim, dobiti iz butandiola-2,3 ako se ovaj prevede u diacetat i onda podvrgne pirolizi na 475...600 °C. Uz butadien stvara se octena kiselina, koja se vraća u proces. Ova je metoda od općeg interesa kad pri dehidraciji alkohola treba spriječiti pomjeranje dvostruke veze.

Dehidracijom *ricinolne kiseline*, koja se provodi zagrijavanjem ricinusnog ulja s raznim kiselim katalizatorima, dobiva se oktadecildienska kiselina-9,12 (odn. njen glicerid):



a također u manjoj mjeri i kiselina s konjugiranim dvostrukim vezama $-\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}-$. Dehidratirano ricinusovo ulje upotrebljava se katkada kao sušivo ulje u industriji lakova.

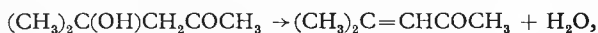
Dehidracijom *aldola* ili *ketola* nastaju nezasićeni aldehidi ili ketoni. Iz acetaldehida dobiveni aldol (butanal-1-ol-3) industrijski se u velikom mjerilu upotrebljava za dobivanje krotonaldehida (butenala). Dehidracija se provodi destilacijom aldola oksiseljena octenom kiselinom:



Krotonaldehid bio je dugo najvažniji međuprodukt za dobivanje butanola-1 (hidrogenacijom). U novije vrijeme se butanol-1 (*n*-butanol) dobiva sve više, uz 2-metil-propanol-1 (*i*-butanol) iz aldehida dobivenih okso-sintezom iz propilena (v. TE 1, str. 190 i 217).

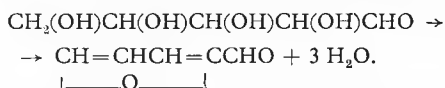
Dehidracija aldola uz postanak krotonaldehida (butenala) i danas je vrlo važna industrijski u velikom mjerilu provedena reakcija, jer se preko ponovne aldolizacije od butenala dolazi do etilheksanala, a ovaj hidrogenacijom daje etilheksanol, koji je — uz ftalni anhidrid — sirovina za najvažniji omekšivač polivinilklorida: dietilheksilftalat.

Iz acetona dobiveni ketol, diacetonalkohol, daje dehidracijom mezitiloksid:



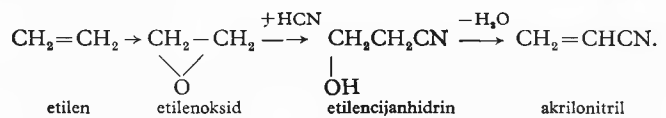
iz kojega se selektivnim hidrogeniranjem dobiva metilizobutilketon $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$, koji je važno otapalo.

Arabinoza, koja je sastavni dio pentozana, daje dehidracijom (kuhanjem sa solnom ili sumpornom kiselinom) furfural:

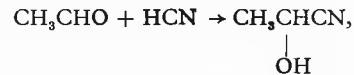


Na toj se dehidraciji bazira dobivanje furfurala iz raznih vegetabilnih sirovina koje sadrže pentozane, npr. iz kukuruznih klipova, ljasaka žitarica, drvnih otpadaka.

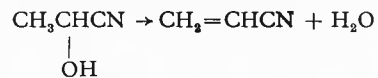
Dehidracija etilencijanhidrina jedna je faza u dobivanju akrilonitrila iz etilena:



To se radi tako da se etilencijanhidrin u plinovitom stanju prevodi preko aktivnog ugljena ili preko aluminijum-oksida, ili da se u tekućem stanju zagrijava sa MgO itd. Nitril mliječne kiseline (laktionitril), lako pristupačan iz acetaldehida i cijanovodika:



može se također prevodenjem njegovih para na 600 °C preko fosforne kiseline dehidratirati u akrilonitril:

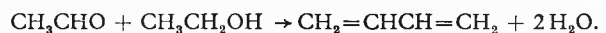


Dvije trećine laktionitrila prelaze pri tom u akrilonitril, a jedna trećina se raspada u acetaldehid i cijanovodik, koji se vraćaju u proces. Ovaj način dobivanja akrilonitrila ima pred direktnom sintezom iz acetilena prema jednadžbi



tu prednost što daje čišći produkt. Akrilonitril je monomerna sirovina za vrlo važna potpuno sintetska akrilna vlakna (npr. Orlon, Dralon).

Dehidracijski procesi pri dobivanju butadiena iz C₂-oksispojeva. Godine 1915 našao je ruski kemičar Ostromyslenski da se prevodenjem para acetaldehida i etanola preko aluminijum-oksida dobiva butadien u iskorišćenju od 4...5%:

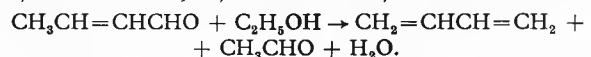


1930-tih godina usavršio je Lebedev taj postupak i osim toga uspio da upotrebom miješanih katalizatora (MgO + SiO₂), koji istovremeno dehidrogeniraju i dehidratiraju, iz samoga etanola dobije butadien:



Na bazi Lebedevljeva procesa izgrađena je u SSSR značajna industrija sintetskog kaučuka.

Kad su USA ušle u drugi svjetski rat (1941) našla se njihova ekonomika odmah pred akutnim problemom kaučuka, budući da su indonezijske plantaže u kratkom roku pale u ruke Japancima. Osim dobivanja butadiena dehidrogenacijom butana i butena (v. *Dehidrogenacija*) u USA su, paralelno, industrijski ostvarili i njegovu sintezu iz etanola, te su na toj bazi uspjeli proizvesti prve značajne količine butadiena. Upotrijebljen je bio postupak Ostromyslenskog, ali sa usavršenim katalizatorom: SiO₂ s malim količinama tantal-oksida (Ta₂O₅), koji je na 325...350 °C davao konverzije u jednom prolazu od 30...35%, a konačno iskorišćenje od 60...64%, računato na ulaznu smjesu koja se sastojala od 69% etanola, 24% acetaldehida i 7% vode. Dobivalo se i 15% iskoristivih nusprodukata, kao etilena, butena, dietiletera, butilalkohola. Mehanizam ove sinteze, a analogno i Lebedevljeva postupka, vjerojatno je takav da iz acetaldehida nastaje krotonaldehid, koji s etanolom daje butadien:



To je potvrđeno time što je propuštanjem pare krotonaldehida i etanola preko spomenutog katalizatora postignuto iskorišćenje butadiena sve do 80%, računajući na krotonaldehid.

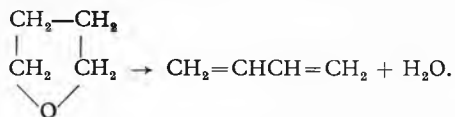
Pri dobivanju butadiena iz etanola, odn. iz smjese etanol-acetaldehid, nastaju i različni nusprodukti (etilen, butilen, etil-eter itd.), tako da je dobivanje čistog butadiena iz reakcijskog produkta spojeno s dosta velikim teškoćama.

Izgleda da je proizvodnja butadiena na bazi etanola u USA potpuno obustavljena u korist prerade butana. U SSSR se zasada još dobrim dijelom primjenjuje Lebedevljeva postupak. U Ravenni (Italija) je 1958 pušteno u pogon postrojenje kapaciteta 30 000 t/a butadiena za preradu zemnog plina u acilen i ace-

taldehid, od kojega se jedan dio hidrogenira u etanol i onda po postupku Ostromyslenskog prevodi u butadien. Otpadni plinovi prerade metana iskorišćuju se za sintezu amonijaka.

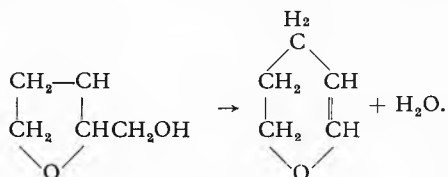
Dehidratacija epoksida. Epoksidi (ciklički eteri) u nekim se slučajevima podvrgavaju dehidrataciji radi dobivanja nezasićenih spojeva.

Dehidratacijom *tetrahidrofurana* (1,4-epoksibutana) nastaje butadien, kako je već spomenuto;

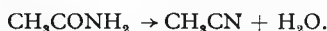


Tetrahidrofurani je osim iz butandiol-1,4 lako pristupačan iz furfurala, ali dobivanje butadiena iz furfurala nije ekonomično prema sadanjim cijenama.

Tetrahidrofurfurilalkohol, također pristupačan iz furfurala, daje dehidratacijom (prevodenjem para na 375 °C preko Al_2O_3) dihidropiran:

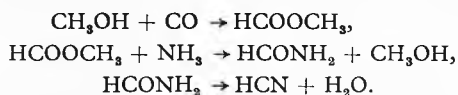


Dobivanje nitrila dehidratacijom. Nitrili se mogu dobiti u dobrom iskorišćenju ako se pare *amida* prevode na ~ 420 °C preko katalizatora za dehidrataciju, kao što su npr. Al_2O_3 ili plovčac. Acetamid npr. daje tako acetonitril u iskorišćenju od ~ 90%:



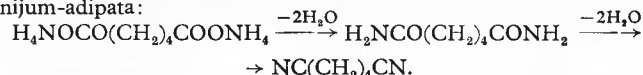
Nije, međutim, potrebno početi od gotovog amida; pare octene kiseline i amonijaka daju, prevodne na ~ 500 °C preko silikagela, acetonitril u iskorišćenju od 85%.

Iz formamida se i u industrijskom mjerilu na ovaj način dobiva cijanovodik (nitril mravlje kiseline). Proces počinje u stvari tako da se najprije od metanola i ugljik-monoksida pripravi metilformij, reakcijom na 100 °C i 10 at u prisutnosti natrijum-metilata kao katalizatora. Metilformij daje s amonijakom onda formamid i metanol, a formamid se prevodenjem u parnom stanju na 400 °C preko aluminijum-oksida kao katalizatora dehidratira u cijanovodik. Ove se reakcije mogu prikazati jednadžbama:



Ovaj interesantni proces za dobivanje cijanovodika ustupa u novije doba mjesto drugom, ekonomičnijem, u kojem se smjesa metana i amonijaka podvrgava oksidaciji ili dehidrogenaciji (v. *Dehidrogenacija, Oksidacija*). Cijanovodik ima u novije vrijeme značajnu ulogu u sintezi nekih sintetskih vlakana.

Dinitril adipinske kiseline, adipodinitril, $\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$, može se pripraviti dehidratacijom diamida adipinske kiseline ili amonijum-adipata:

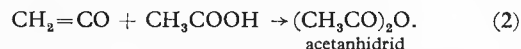
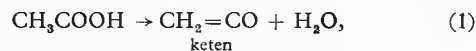


U industrijskom mjerilu postupa se još jednostavnije: polazi se od adipinske kiseline i amonijaka, koji se u dinitril preraduju na dva načina. Prema jednom se kroz rastaljenu adipinsku kiselinu na 200...300 °C provodi amonijak u prisutnosti katalizatora kao što su fosforna kiselina ili njeni esteri. Amonijak se provodi u suvišku, tako da on odnosi sobom i reakcijsku vodu. Prolazeći kroz povratno hladilo koje se drži na 100 °C zadržavaju se svi lakše hlapljivi spojevi adipinske kiseline. Kad je sva voda odstranjena, izdestilirala se iz reakcijske posude nitril. Prema drugom se postupku dehidratacija provodi u plinskoj fazi tako da se na 320...350 °C pare adipinske kiseline i amonijaka prevode preko dehidratirajućih katalizatora kao što su gel kremene kiseline (silika-gel), borfosfat i slični. Iskorišćenje je blizu 90%.

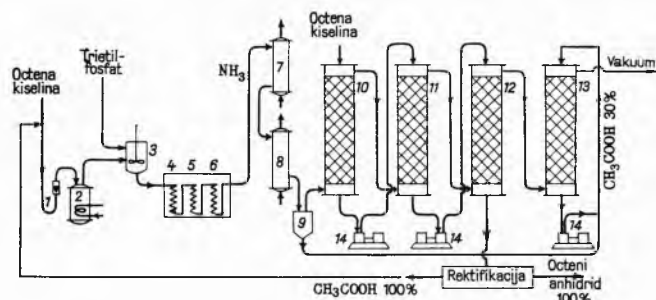
Dinitril adipinske kiseline se hidrogeniranjem prevodi u heksametilendiamin $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$, koji je važan međuprodukt za dobivanje sintetskog vlakna Nylon i heksametilendiizocijanata-1,6, $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$, koji je važna polazna tvar za niz poliuretana i drugih polimerizata.

Nitrili viših masnih kiseline mogu se dobiti slično kao i adipodinitril, tj. prevodenjem amonijaka kroz stearinsku ili oleinsku kiselinu na 300...350 °C u prisutnosti fosforne kiseline.

Dehidratacija octene kiseline u keten. Ova metoda ima veliko industrijsko značenje u jednom postupku dobivanja anhidrida octene kiseline (acetanhidrida). Postupa se prema ovim reakcijama:



Pare ledene octene kiseline, kojima je primiješano 0,2% tricetilfosfata kao katalizatora, provode se pod sniženim pritiskom od ~ 300 mm Hg kroz cijevi od specijalnih čelika, u kojima se temperatura postepeno penje sve do ~ 700 °C (vidi sliku).



Dobivanje anhidrida octene kiseline pirolizom octene kiseline. 1 Rotametar, 2 isparivač octene kiseline, 3 miješanje tricetilfosfata i octene kiseline, 4 cijevi za predgrijavanje na 250 °C, 5 cijevi za predgrijavanje na 600 °C, 6 cijevi za pirolizu (710 °C), 7 hlađenje vodom na 15 °C, 8 hlađenje rashladnom tekućinom na -5 °C, 9 odjeljivač razrijeđene octene kiseline od plinovitog ketena, 10...13 apsorpcija ketena: 10 kolona hladena na 20 °C, 11 kolona hladena na 10 °C, 12 i 13 kolone hladene na 1 °C; 14 pumpa

Zbiva se reakcija (1). Po izlasku iz reaktora, u reaktante, koji se sastoje od ketena (vrelišta -41 °C), vodene pare i nešto nepromijenjene octene kiseline, uštrcava se malo amonijaka, koji sprečava reakciju ketena s vodenom parom, dakle reverziju reakcije (1). Plinovi se nakon toga naglo ohlade sve do -5 °C, te se postiže da voda nastala reakcijom (1) prilikom kondenziranja reagira s malom količinom ketena, dajući ~ 30% tnu octenu kiselinu. Glavnina ketena se vodi kao plin u apsorpcijski sistem, gdje se apsorbira u ledenoj octenoj kiselini, te se prema (2) dobiva anhidrid (90% tne čistoće). Ovaj se potom rektifikacijom pročišti na 100% tni anhidrid i ledenu octenu kiselinu, koja se vraća u proces. Iskorišćenje je preko 90%. Ovaj proces proizvodnje acetanhidrida obično se upotrebljava pri regeneraciji octene kiseline koja se u velikim količinama dobiva kao nusprodukt acetiliranja celuloze acetanhidridom radi dobivanja celuloznog acetata.

I. Brihta

DEHIDROGENACIJA (dehidriranje), kemijski proces oduzimanja vodika (hidrogena) kemijskom spoju ili smjesi spojeva. Primjenjuje se najviše u organskoj kemiji, te se s pomoću dehidrogenacije dobivaju mnogi međuprodukti za izradu elastomera, plastičnih masa, otapala, sintetskih vlakana, sredstava za pranje itd. Po količini kemikalija koje se dehidrogenacijom proizvode, ona spada među najznačajnije procese današnje velike kemijske industrije.

Sve dehidrogenacije su endotermni procesi. Najveće količine produkata dehidrogenacije dobivaju se čisto termičkim procesima, ali većina postupaka služi se katalizatorima koji ubrzavaju proces dehidrogenacije i svojim selektivnim djelovanjem smanjuju količinu nepoželjnih nusprodukata. Dehidrogenacijom se iz alkohola dobivaju aldehidi i ketoni, a iz alifatskih zasićenih ugljikovodika, što je industrijski mnogo značajnije i karakteristično za savremenu naftokemiju (petrokemiju), dobivaju se acilen, olefini, diolefini i aromati. Od interesa je također dobivanje