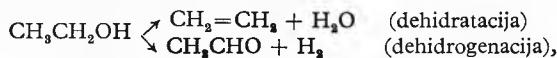


DEHIDRATACIJA (kemijska), kemijski proces koji se sastoji u oduzimanju jedne ili više molekula vode nekom kemijskom spoju. (Fizikalna dehidratacija v. *Sušenje*.) Proces suprotan dehidrataciji jest hidratacija, tj. adicija jedne ili više molekula vode kemijskom spoju. Ovdje će biti govor samo o dehidrataciji kojom nastaju nezasićeni spojevi, kao olefini, keteni i nitrili.

Dehidratacijom se mogu dobiti od jednovalentnih alkohola monoolefini, od dvovalentnih alkohola diolefini, od kiselinskih amida nitrili, od kiselina keteni itd. Mnoge od tih reakcija imaju ili su imale industrijsko značenje. Stoga je poznавanje uslova njihova provođenja od znatnog teorijskog i praktičnog interesa.

Dehidratacija alkohola. Pare etanola vrlo su stabilne sve do dosta visokih temperatura. U odsutnosti katalizatora one se ni na 500°C kemijski ne mijenjaju. U prisutnosti katalizatora, međutim, znatno se snižavaju temperature za moguće reakcije, a ujedno se ove mogu voditi selektivno. Od dviju glavnih reakcija etanola na višim temperaturama, tj.



prva, dehidratacija u etilen i vodu, otkrivena je već koncem XVIII st. God. 1795 otkrio je holandski kemičar Deiman sa svojim suradnicima da pare etanola, prevedene preko užarene gline, daju etilen i vodu. To je ujedno prvi slučaj kontaktne katalize. Kasnije su Sabatier i Senderens našli da je za dehidrogenaciju najbolji katalizator bakar, za dehidrataciju oksid aluminijskog, a mnogi oksidi da paralelno kataliziraju kako dehidrataciju tako i dehidrogenaciju, iako su pojedini oksidi u različitoj mjeri aktivni za jednu i drugu reakciju. Aktivnost bakra, odn. oksida, za obje glavne spomenute reakcije raspada alkohola, na temelju ispitivanja Sabatiera i kasnijih autora, dana je u tablici 1.

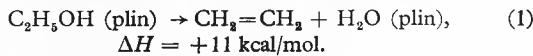
Tablica 1
AKTIVNOST KATALIZATORA ZA DEHIDRATACIJU I DEHIDROGENACIJU ETANOLA NA $\sim 300^{\circ}\text{C}$

Katalizator	Sastav plina u vol. %	
	etilen	vodik
Cu	0	100
CdO	0	100
MnO	0	100
MgO	0	100
ZnO	0..10	90..100
FeO	50	50
TiO ₂	65	35
SiO ₂	85	15
Cr ₂ O ₃	90	10
Fe ₂ O ₃	97	3
Al ₂ O ₃	100	0

Pri prosudivanju oksidnih katalizatora treba uzeti u obzir da selektivnost pojedinih oksida često znatno zavisi od načina pripreave i da među pojedinim katalizatorima postoje vrlo velike razlike u pogledu aktivnosti, tj. u pogledu količine etanola koja može reagirati u jedinici vremena. Bakar je približno sto puta aktivniji od magnezijum-oksida.

Osim gore navedenih tvari, za dehidrataciju alkohola se mogu upotrijebiti i različite kiseline i kisele soli, kao što su sumporna i fosforna kiselina, kiseli fosfati itd. Čvrsti katalizatori jače djeluju pa su stoga općenito važniji nego kiseline. Napose se primarni alkoholi kiselinama teško dehidratiraju, ukoliko atom vodika koji treba otičijepiti nije aktiviran susjednim aldehidnim grupama (v. dalje dehidrataciju aldola). Jake mineralne kiseline mogu pri dehidrataciji jako razgranatih alkohola uzrokovati pregradivanje ili čak cijepanje lanca ugljikovih atoma.

Dehidratacija etanola je endotermna reakcija:

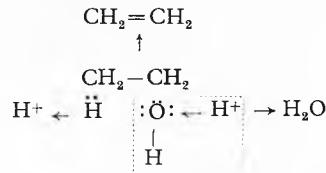


Ipak je, uslijed povećanja entropije, na nešto višim temperaturama u ravnotežnom stanju etanol praktički potpuno disociran. Zavisnost termodinamičkog potencijala od temperature za reakciju (1) dana je približnim izrazom

$$\Delta G = 11\,000 - 33,4\,T,$$

iz čega se razabire da je za temperaturu na kojoj se obično vrši dehidratacija etanola, tj. $\sim 300^{\circ}\text{C} = 573^{\circ}\text{K}$, termodinamički potencijal $\Delta G = -810 \text{ cal/mol}$, što znači da je raspad etanola prema jednačbi (1) na toj temperaturi već znatno favoriziran, te su iskorijenja praktički stopostotna.

Pri razmatranju mehanizma djelovanja katalizatora treba uzeti u obzir da kao katalizatori djeluju tvari na prvi pogled tako različite kao što su, recimo, aluminijum-oksid i sumporna kiselina i da taloženi aluminijum-oksid gubi svoje katalitičko djelovanje ako je žaren preko 400°C . Time on gubi svoju kemijsku vezanu vodu, te je prema tome vjerojatno da katalitičko djelovanje na reakciju dehidratacije počiva na protonima H^+ , koji se nalaze kako u aluminijum-oksidu i drugim oksidima tako i u kiselinama i kiselim solima. U prilog tog shvaćanja govori i činjenica da se aluminijum-oksid za praktičnu upotrebu kao katalizator nakon uklanjanja topljivih soli i alkalija kiselo aktivira. I kiselo aktivirani bentoniti upotrebljavaju se za tu svrhu kao katalizatori. Mehanizam katalitičke dehidratacije prikazuje se, stoga, prema današnjim nazorima nauke prijelazom protona s katalizatora na reaktant i natrag, dakle u slučaju dehidratacije etanola prema shemci:



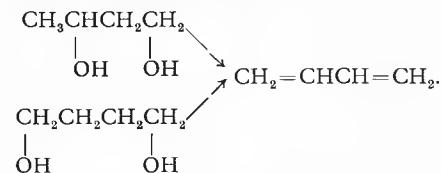
Žele li se, dakle, dobiti olefini iz odgovarajućih alkohola, prevode se njihove pare na 350°C preko katalizatora sa dehidratirajućim svojstvima (taloženog aluminijum-oksida, specijalnih vrsta boksite i sl.). Industrijski se, međutim, ova metoda u novije doba primjenjuje sve rijede, tj. samo tamo gdje ima mnogo jeftinog etanola ili kad se radi o dobivanju manjih količina etilena na mjestima udaljenim od velikih centara za preradu nafte. Cijena etilena u posljednjih deset godina pala je za otprilike 75%, dok se cijena alkohola nije ni izdaleka toliko promjenila. Stoga dobivanje etilena iz alkohola danas u normalnim prilikama nije ekonomično. Etilen se pretežno dobiva dehidrogeniranjem etana, propana ili lakog benzina.

Prevede li se pare etanola preko dehidratirajućih katalizatora na nižim temperaturama ($200\text{--}260^{\circ}\text{C}$) dobiva se, mjesto etilena, dietileter u dosta dobrom iskorijenju:



U nekim industrijskim pogonima se upotrebljava za proizvodnju etera ovaj proces dehidratacije na bazi heterogene katalize, namjesto starijeg u kojem za dehidrataciju služi sumporna kiselina na $\sim 127^{\circ}\text{C}$.

Interesantna je dehidratacija diolâ, koja je također svojevremeno imala veće industrijsko značenje jer je predstavljala stepenicu pri sintezi kaučuka iz acetilena. Dehidratacijom kako butandiola-1,3 tako i butandiola-1,4 dobiva se važni ugljikovodik butadien:



Butandiol-1,3 dobivao se hidrogenacijom aldola v. TE 1, str. 194) u tekućoj fazi pod 300 atm i na $50\text{--}150^{\circ}\text{C}$, uz upotrebu kromom aktiviranog bakra kao katalizatora. Dehidratacija tog diola obavljala se u plinovitoj fazi uz upotrebu fosfatnog katalizatora koji se dobivao grijanjem smjese natrijum-fosfata, butilamin-fosfata i fosforne kiseline. Butadien se dobiva s iskorijenjem 80% računato na butandiol, 60% računato na acetilen.

Butandiol-1,4 dobivao se iz butin-2-diola-1,4, koji se pripravlja po Reppeu iz acetilena i formaldehida (5 atm, $90\text{--}110^{\circ}\text{C}$):

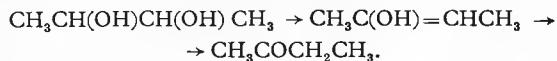


hidrogeniranjem pod 200–300 at, na 40–130 °C, s bakar-acetilidom kao katalizatorom. Dehidratacija tog diola provodila se uz pomoć spomenutog fosfatnog katalizatora pod atmosferskim pritiskom na 280 °C uz upotrebu velikog viška pare i dodatak tetrahidrofurana (1,4-epoksibutana) $OCH_2CH_2CH_2CH_2$, koji se

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

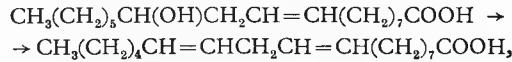
Ovi su se postupci tehnički provodili u velikom mjerilu u Njemačkoj po prilici od 1935 do 1945 i sav sintetski kaučuk dobiven je tamo ovim metodama. Danas su one napuštene jer je sinteza butandiola previše skupa da bi se mogla takmičiti s dehidrogenacijom butana, odn. sa sintezom butadiena po Ostromyslenskom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

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



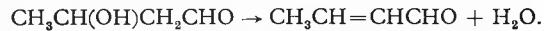
Butadien može se, međutim, dobiti iz butandiola-2,3 ako se ovaj prevede u diacetat i onda podvrgne pirolizi na 475–600 °C. Uz butadien stvara se octena kiselina, koja se vraća u proces. Ova je metodika od općeg interesa kad pri dehidrataciji alkohola treba spriječiti pomjeranje dvostrukih veza.

Dehidratacijom *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 ---CH=CHCH=CH--- . Dehidratirano ricinusovo ulje upotrebljava se katkada kao sušivo ulje u industriji lakova.

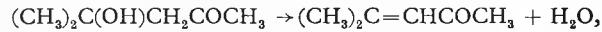
Dehidratacijom *aldola* ili *ketola* nastaju nezasićeni aldehidi ili ketoni. Iz acetaldehida dobiveni aldol (butanal-1-ol-3) industrijski se u velikom mjerilu upotrebljava za dobivanje krotonaldehida (butenala). Dehidratacija se provodi destilacijom aldola okiseljena octenom kiselinom:



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

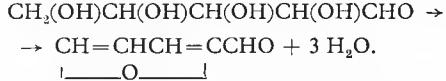
Dehidratacija aldola uz postanak krotonaldehida (butenala) i danas je vrlo važna industrijski u velikom mjerilu provedena reakcija, jer se preko ponovne aldolizacije od butenala dolazi do etilheksenalâ, a ovaj hidrogenacijom daje etilheksanol, koji je — uz ftalni anhidrid — sirovina za najvažniji omekšivač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

Iz acetona dobiveni ketol, diacetonalkohol, daje dehidratacijom mezitilosid:



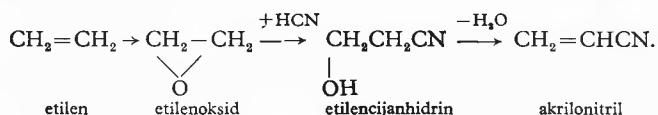
iz kojega se selektivnim hidrogeniranjem dobiva metilizobutilketon $(CH_3)_2CHCH_2COCH_3$, koji je važno otapalo.

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

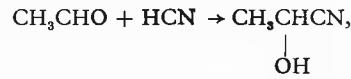


Na toj se dehidrataciji bazira dobivanje furfurala iz raznih vegetabilnih sirovina koje sadrže pentozane, npr. iz kukuruznih klipova, ljušaka žitarica, drvnih otpadaka.

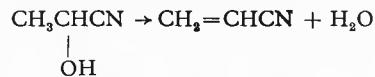
Dehidratacija etilencijanhidrina jedna je faza u dobivanju akrlonitrila iz etilena:



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



može se također prevedenjem njegovih para na 600 °C preko fosforne kiseline dehidratirati u akrlonitril:



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



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

Dehidratačijski procesi pri dobivanju butadiena iz C_2 -oksispojeva. Godine 1915 našao je ruski kemičar Ostromyslenski da se prevedenjem para acetaldehida i etanola preko aluminijskog oksida dobiva butadien u iskorišćenju od 4–5%:



1930-tih godina usavršio je Lebedev taj postupak i osim toga uspio da upotrebom miješanih katalizatora ($MgO + SiO_2$), koji istovremeno dehidrogeniraju i dehidratiraju, iz samoga etanola dobije butadien:



Na bazi Lebedevljeva procesa izgradena 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: SiO_2 s malim količinama tantal-oksida (Ta_2O_5), koji je na 325–350 °C davao konverziju 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, butenâ, dietiletera, butilalkohola. Mechanizam 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.

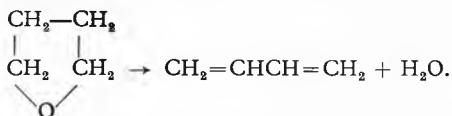
Pri dobivanju butadiena iz etanola, odn. iz smjese etanol-acetaldehid, nastaju i različni nusprodukti (etilen, butilen, etil-eter itd.), tako da je dobivanje čistog butadiena iz reakcijskog produkta spojeno s dosta velikim teškoćama.

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

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

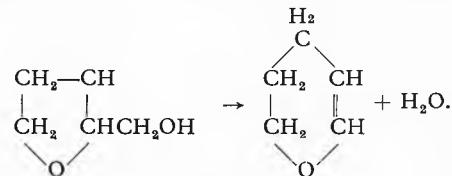
Dehidratacija epoksida. Epoksi (ciklički eteri) u nekim se slučajevima podvrgavaju dehidrataciji radi dobivanja nezasićenih spojeva.

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

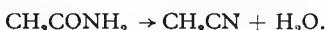


Tetrahidrofuran je osim iz butandiola-1,4 lako pristupačan iz furfurala, ali dobivanje butadiena iz furfurala nije ekonomično prema sadanjim cijenama.

Tetrahidrofurfurilalkohol, također pristupačan iz furfurala, daje dehidratacijom (prevodenjem para na 375 °C preko Al₂O₃) dihidropiran:

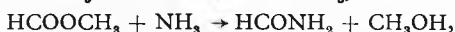


Dobivanje nitrila dehidratacijom. Nitrili se mogu dobiti u dobrom iskorisćenju ako se pare *amida* prevode na ~ 420 °C preko katalizatora za dehidrataciju, kao što su npr. Al₂O₃ ili plovučac. Acetamid npr. daje tako acetonitril u iskorisćenju od ~ 90%:



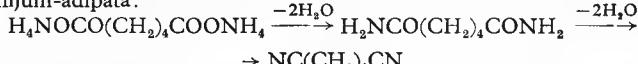
Nije, međutim, potrebno poći od gotovog amida; pare octene kiseline i amonijaka daju, prevođene na ~ 500 °C preko silikagela, acetonitril u iskorisćenju od 85%.

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 metilformijat, reakcijom na 100 °C i 10 at u prisutnosti natrijum-metilata kao katalizatora. Metilformijat 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, ekonomičnjem, 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, NC(CH₂)₄CN, može se pripraviti dehidratacijom diamida adipinske kiseline ili amonijum-adipata:

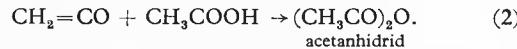
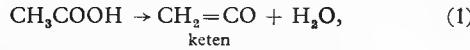


U industrijskom mjerilu postupa se još jednostavnije: polazi se od adipinske kiseline i amonijaka, koji se u dinitril preraduju na dva načina. Prema jednom se kroz rastaljenu adipinsku kiselinu na 200–300 °C provodi amonijak u prisutnosti katalizatora kao što su fosforna kiselina ili njeni esteri. Amonijak 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 lakši hlapljivi spojevi adipinske kiseline. Kad je sva voda odstranjena, izdestilira 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. Iskorisćenje je blizu 90%.

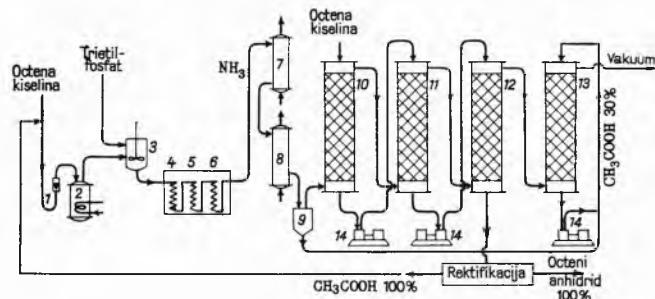
Dinitril adipinske kiseline se hidrogeniranjem prevodi u heksametilendiamin H₂N(CH₂)₆NH₂, koji je važan meduprodukt za dobivanje sintetskog vlakna Nylon i heksametilendiizocijanata-1,6, OCN(CH₂)₆NCO, koji je važna polazna tvar za niz poliuretana i drugih polimerizata.

Nitrili viših masnih kiselina mogu se dobiti slično kao i adipodinitril, tj. prevodenjem amonijaka kroz stearinski ili oleinski kiselini 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% trietylfosfata 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 Rotameter, 2 isparivač octene kiseline, 3 mješanje trietylfosfata 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 hlađena na 20 °C, 11 kolona hlađena na 10 °C, 12 i 13 kolone hlađene 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 nepromjenjene 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%tni octenu kiselinu. Glavnina ketena se vodi kao plin u apsorpcijskom sistemu, gdje se apsorbira u ledenoj octenoj kiselini, te se prema (2) dobiva anhidrid (90%ne čistoće). Ovaj se potom rektifikacijom pročisti na 100%tni anhidrid i leduoctenu kiselinu, koja se vraća u proces. Iskorisćenje je preko 90%. Ovaj proces proizvodnje acetanhidrida obično se upotrebljava pri regeneraciji octene kiseline koja se u velikim količinama dobiva kao nusproduktni acetiliranju 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 kemiiji, te se s pomoću dehidrogenacije dobivaju mnogi meduprodukti 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 acetilen, olefini, diolefini i aromati. Od interesa je također dobivanje