

67. Über die Bromierung von Propan

von A. Guyer und A. Rufer.

(I. IV. 40.)

Die Chlorierung der niederen Glieder der Paraffin-Kohlenwasserstoffe wurde durch *Yuster* und *Reyerson*¹⁾, *Hass*, *McBee* und *Weber*²⁾ und andere eingehend untersucht³⁾, während über die Bromierung nur wenige Veröffentlichungen vorliegen. Da Propan heute bei der Verarbeitung des Erdöls wie bei der Benzinsynthese in grossen Mengen anfällt, wurde dessen Bromierung näher untersucht.

In den Versuchen sollten sowohl Temperatur, Mischungsverhältnis von Propan zu Brom, wie auch die Reaktionszeiten variiert werden, weshalb das Arbeiten im statischen System nicht in Frage kam. Zuerst wurde versucht, die Bromierung nach der von *Perelis*⁴⁾ angegebenen Methode durchzuführen. Trockenes Propan wurde durch eine Schicht von flüssigem Brom geleitet und das entstandene Gemisch in einem elektrisch geheizten Rohr umgesetzt. Die Bromderivate wurden durch Kondensation abgeschieden, der Bromwasserstoff mit Natronlauge ausgewaschen und das unverbrauchte Propan im Kreislauf zurückgeführt. Es zeigte sich jedoch bald, dass der Bromgehalt im Kohlenwasserstoff mit der Zeit kleiner wurde, was auf Verunreinigung des Broms durch mehrfach bromierte Kohlenwasserstoffe zurückgeführt werden konnte. Die Methode hat ausserdem den Nachteil, dass sich die Umsetzung im Temperaturbereich von der Zimmertemperatur bis zu der in der Reaktionszone gemessenen Höchsttemperatur abspielt, da ja die beiden Reaktionskomponenten im Gemisch erwärmt werden.

Sollen die Versuche also möglichst eindeutig sein, so müssen sowohl Propan wie auch Brom einzeln auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht und erst in der Reaktionszone selbst gemischt werden. Ausserdem darf im Reaktionsprodukt kein freies Brom erscheinen, damit Einwirkungen in der flüssigen Phase vermieden werden.

Arbeitsmethoden.

Zu den vorliegenden Untersuchungen wurden Propan von über 99% Reinheit und chemisch reines Brom verwendet. Das gleichmässige Einführen von Bromdampf wurde durch die Konstruktion

1) J. Phys. Chem. **39**, 859, 1111 (1935).

2) Ind. Eng. Chem. **27**, 1190 (1935); **28**, 333 (1936).

3) Eingehende Literaturbesprechung siehe Diss. A. Rufer, Zürich, E. T. H. 1940.

4) Ind. Eng. Chem. **25**, 1160 (1933).

eines Bromdampfentwicklers (Fig. 1) erleichtert. Durch ein Wasserbad W wird im Zylinder Z Brom verdampft und das flüssige Brom wird in das Steigrohr S hinaufgedrückt. Aus dem Zylinder kann über einen Strömungsmesser, der ebenfalls im Wasserbad liegt, ständig Bromdampf entnommen werden, denn aus dem Steigrohr wird stets flüssiges Brom in den Zylinder gedrückt, wo es verdampft. Durch den Hahn H wird die Strömungsgeschwindigkeit des Broms reguliert und dasselbe dem Reaktionsgefäß R zugeleitet, welches aus einem U-Rohr besteht und in einem Metallbad erhitzt wird. Im dünnen Schenkel werden zuerst Brom und Propan getrennt auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht und dann gemischt. Nach der Umsetzung im weiten Schenkel des U-Rohrs werden die Gase rasch gekühlt und die Reaktionsprodukte durch Kondensation abgeschieden. Das Propan wird mit Hilfe einer Pumpe aus einem Gasometer angesaugt und durch einen Strömungsmesser in das Reaktionsgefäß geleitet. Der allfällig unveränderte Anteil des Kohlenwasserstoffs wird nach dem Auswaschen des entstandenen Bromwasserstoffs mit Natronlauge in den Gasometer zurückgeführt. Das Volumen des verbrauchten Propans wird im Gasometer ständig durch Wasser ersetzt, damit der Druck in der Apparatur konstant bleibt. Vor jedem Versuch wird die ganze Apparatur mit Stickstoff und dann mit Propan ausgespült.

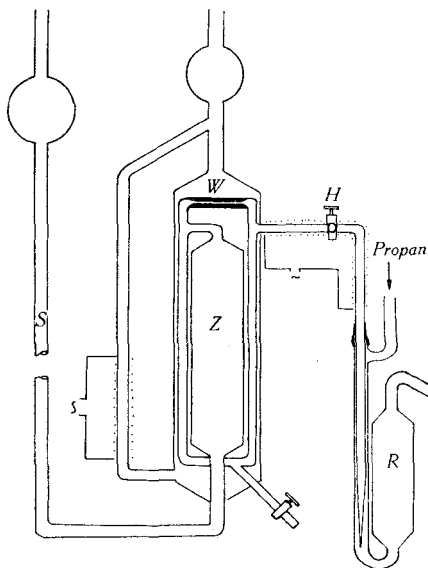


Fig. 1.

Das flüssige Reaktionsprodukt wird volumetrisch gemessen und dann folgendermassen untersucht: Die Reaktionsprodukte sind meist

leicht flüchtige Flüssigkeiten mit Siedepunkten von 60—200°. Für deren Bestimmung ist eine qualitative chemische Analyse meistens nicht nötig, da die Produkte durch das Ausgangsmaterial und einige physikalische Daten, wie Siedepunkt, Brechungsindex, Dichte, hinreichend genau bestimmt werden können. Die Trennung durch fraktionierte Destillation wird durch die Anwesenheit ungesättigter Bromide erschwert, da diese fast gleiche Siedepunkte haben wie die gesättigten. Das Reaktionsprodukt wurde deshalb vorerst so lange mit Brom versetzt, bis die rotbraune Farbe nach einigen Minuten nicht mehr verschwand. Aus der verbrauchten Brommenge kann die Menge der Bromolefine berechnet werden und zwar entspricht 1 cm³ flüssiges Brom 1,8 ± 0,1 cm³ ungesättigten Verbindungen.

Das von ungesättigten Verbindungen befreite Produkt wurde in einer *Podbielniak*-Kolonnen¹⁾ rektifiziert und für jeden cm³ des Destillates der Brechungsindex bestimmt. Wenn die Siedepunkte der zu trennenden Substanzen genügend weit auseinander liegen, so kann durch eine sorgfältige Rektifikation das Reaktionsprodukt in Fraktionen mit höchstens zwei Komponenten zerlegt werden. Das Verhältnis derselben kann sodann aus dem Brechungsexponenten der Fraktion berechnet werden. Von Fraktionen mit konstantem Siedepunkt und Brechungsindex wurde die Dichte bestimmt. Diese liess, zusammen mit dem Siedepunkt und dem Brechungsindex, eine aus einem bestimmten Ausgangsprodukt erhaltene Substanz genau charakterisieren.

Reaktionsverlauf.

Die grösste Schwierigkeit bei der Untersuchung der Bromierungsreaktion bereitete das Einhalten gleichbleibender Versuchsbedingungen. Auch bei sorgfältiger Regulierung von Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit und Mischungsverhältnis und gründlicher Reinigung des Reaktionsgefässes nach jedem Versuch wurden bei Kontrollversuchen leicht gewisse Abweichungen in der Zusammensetzung der Produkte erhalten. Die Ursachen hiefür sind Spuren von Luft, die in den Kreislauf gelangen, kleine Schwankungen von Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit oder Änderungen der Adsorptionsgeschwindigkeit von Polybromiden an der Gefässwand, wodurch im allgemeinen die Reaktion verzögert wird. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass z. B. bei den Monobromiden Differenzen von über 2% auftreten können. Die weitem angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus mehreren Versuchen.

¹⁾ Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 3, 177 (1931); 5, 172 (1933).

Tabelle 1.

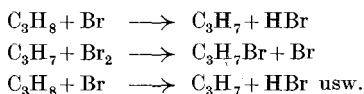
Temperatur 300°
 Verhältnis Propan zu Brom . . . 2:1
 Reaktionszeit 4,2 sek.

	Ungesättigte Verbindungen	Polybromide	Monobromide
1.	18,9 Vol.-%	2,0 Vol.-%	79,1 Vol.-%
2.	16,2 „	2,6 „	81,2 „
3.	20,2 „	1,7 „	78,1 „

Gleich wie bei der Photo- und thermischen Chlorierung von Kohlenwasserstoffen verläuft auch die thermische Bromierung von Propan über Reaktionsketten, was aus den folgenden Tatsachen geschlossen werden kann:

1. Die Reaktion wird durch Luft (Sauerstoff) verzögert.
2. Es kann eine Induktionsperiode festgestellt werden.
3. Eine Änderung des Verhältnisses zwischen Reaktionsvolumen und Wandoberfläche bewirkt eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Primärprozess zur Auslösung von Reaktionsketten ist die Dissoziation des Broms. Der Reaktionsverlauf selbst kann dann wie folgt formuliert werden:

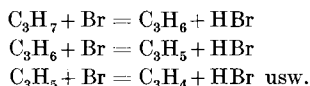


Da in der Literatur keine thermischen Daten über die einzelnen Teilprozesse der Bromierung von Propan zu finden sind, wurde durch die Berechnung der Wärmetönung der Bromierungs- resp. Chlorierungsreaktion von Propan festgestellt, in welchem Umfang sich die Bromierungsreaktion vom Chlorierungsprozess unterscheiden würde. Aus den Bildungswärmen der Einzelkomponenten ergibt sich für die Bromierung von Propan zu Normal-Propylbromid ein Wert von + 7 Cal/Mol, für die entsprechende Chlorierung hingegen ein solcher von + 3,6 Cal/Mol.

Daraus darf geschlossen werden, dass die Bromierungsreaktion bedeutend weniger leicht verläuft. Ferner wird dadurch auch die Tatsache erklärt, dass bei keinem der ausgeführten Bromierungsversuche Explosionen auftraten, während sie bei der Chlorierung recht häufig sind.

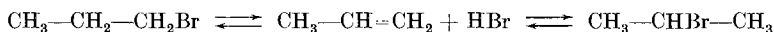
Bei einigen Versuchen, vor allem bei hohen Temperaturen, konnte eine schwache Abscheidung von Kohlenstoff festgestellt werden, was mit einer fortgesetzten Abbaureaktion erklärt werden muss, ähnlich

wie sie von *Coehn* und *Cordes*¹⁾ für die Bildung von Kohlenstoff bei der Chlorierung von Methan formuliert wurde:



Bei diesem Abbau können jedoch auch C-C-Bindungen gesprengt und einfachere Produkte gebildet werden.

Auffallend ist bei allen Versuchen die Bildung grosser Mengen von Isopropylbromid, welches stets den Hauptbestandteil des Reaktionsproduktes bildet (vgl. Tab. 2), während eigentlich erwartet wurde, dass entsprechend den 6 primären und 2 sekundären Wasserstoffatomen in der Propanmolekel mehr Normal-Propylbromid entstehen sollte. Es scheint die Annahme berechtigt, dass das Isopropylbromid durch Umlagerung aus dem zuerst sich bildenden primären Substitutionsprodukt entsteht. Diese Umlagerung kann wohl sehr rasch erfolgen, da Propylbromid bei 260° bereits zu 30% dissoziiert ist²⁾.



Die Bildung von Dibromiden kann durch fortgesetzte Substitution oder durch Anlagerung von Brom an die durch Dissoziation der Monobromide primär entstandenen Olefine geschehen. Die relativ grosse Menge von entstandenem 1,2-Dibromid macht die Zersetzungs-Anlagerungs-Reaktion wahrscheinlicher. Die gleichzeitige Entstehung von 2,2- und 1,3-Dibromid zeigt aber, dass auch eine Substitution an Monobromiden eintritt.

Über die Zusammensetzung der bei einem unter Durchschnittsbedingungen durchgeführten Bromierungsversuch erhaltenen Produkte gibt Tabelle 2 Aufschluss:

Tabelle 2.

Zusammensetzung der Reaktionsprodukte.
 Temperatur 330°
 Verhältnis Propan zu Brom . . . 8 : 1
 Reaktionszeit 3,5 sek.

1-Brompropan	7,8 Vol.-%
2-Brompropan	82,2 „
2,2-Dibrompropan	1,5 „
1,2-Dibrompropan	3,0 „
1,3-Dibrompropan	0,5 „
Tri- und Tetrabromide	2,5 „
Ungesättigte Bromide	2,5 „

¹⁾ Z. physikal. Ch. [B] **9**, 1 (1930).

²⁾ *Aronstein*, R. **1**, 134 (1882).

Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte hängt, wie zu erwarten war, sowohl von der Temperatur, wie vom Mischungsverhältnis der reagierenden Stoffe und der Reaktionszeit ab.

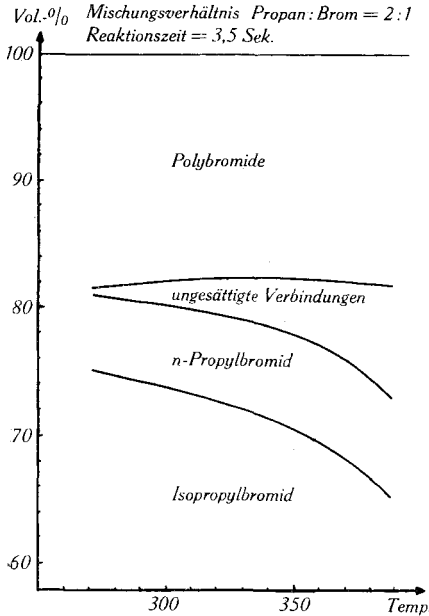


Fig. 2.

Bromierung von Propan bei verschiedenen Temperaturen.

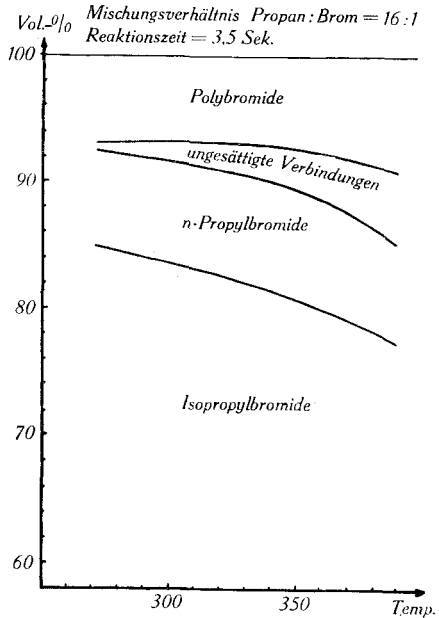


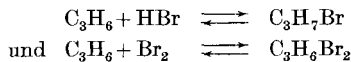
Fig. 3.

Bromierung von Propan bei verschiedenen Temperaturen.

Einfluss der Temperatur.

Wie aus den Figuren 2 und 3 ersichtlich ist, werden mit steigender Temperatur bei gleichbleibender Strömungsgeschwindigkeit relativ mehr primär substituierte Monobromide gebildet. Es ist dies wohl auf eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen Normal- und Iso-propylbromid zu Gunsten des erstern zurückzuführen. Diese Annahme wird auch durch die Energie-Inhalte der beiden Isomeren bestätigt.

Die Menge der Polybromide nimmt mit steigender Temperatur nur sehr langsam zu. Da nach *Aronstein*¹⁾ bei 237° 20% und bei 262° 30% des Propylbromids dissoziiert sind, muss sich bei den Reaktionstemperaturen von 270—390° ein Gleichgewicht zwischen Propylen, Bromwasserstoff und Brom einstellen:



¹⁾ R. I, 134 (1882).

Beim Abkühlen der Gase nach der Reaktionszone verschieben sich die Gleichgewichte nach rechts. Ferner wird die Erhöhung der Bromkonzentration auch die Bildung von Dibromiden begünstigen.

Die Menge der ungesättigten Verbindungen nimmt mit steigender Temperatur vor allem bei grossen Bromkonzentrationen stark zu, was sich daraus erklärt, dass ein grosser Bromgehalt im Reaktionsgas die Bildung grösserer Mengen von Polybromiden begünstigt, die ihrerseits bei hohen Temperaturen leicht in Bromwasserstoff und Bromolefine zerfallen können.

Einfluss des Mischungsverhältnisses.

Die Figuren 4 und 5 zeigen, dass die Bildung von mehrfach substituiertem Propan mit der Bromkonzentration stark zunimmt, was die oben gemachte Annahme, dass Polybromide hauptsächlich durch Anlagerung von Brom an Doppelbindungen gebildet werden, bestätigt.

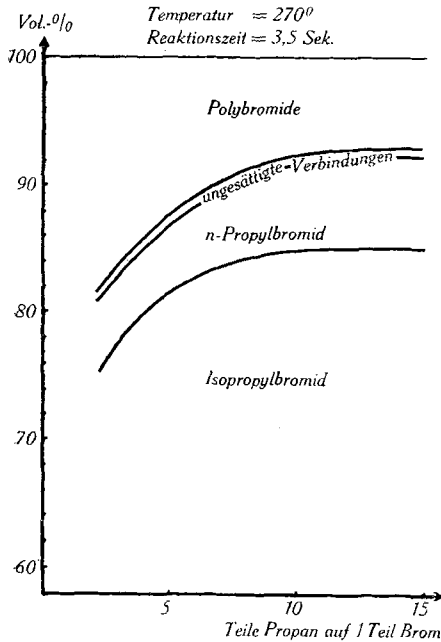


Fig. 4.

Einfluss des Verhältnisses $\frac{C_3H_6}{Br}$
auf die Bromierung.

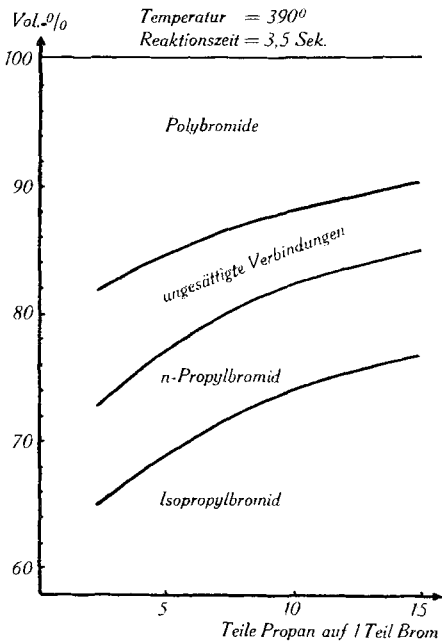


Fig. 5.

Einfluss des Verhältnisses $\frac{C_3H_8}{Br}$
auf die Bromierung.

Die Menge der ungesättigten Verbindungen ist von der Bromkonzentration fast unabhängig und wird zur Hauptsache durch die Temperatur bestimmt.

Das Verhältnis der beiden Monobromide wird durch die Bromkonzentration nicht wesentlich beeinflusst.

Einfluss der Reaktionszeit.

Wie aus Fig. 6 hervorgeht, werden die relativen Mengen der Polybromide und ungesättigten Verbindungen mit sinkender Reaktionszeit kleiner. Die Zersetzungsgeschwindigkeit sowohl der Mono- wie auch der Polybromide ist für eine bestimmte Temperatur gegeben

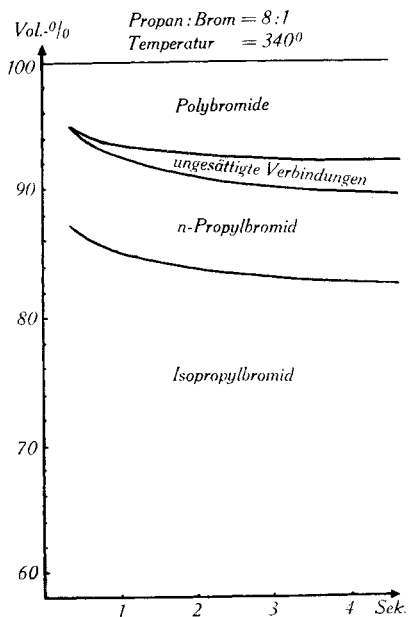


Fig. 6.

Einfluss der Reaktionszeit auf die Bromierung von Propan.

und die Menge der gebildeten Zersetzungsprodukte ist bei gleicher Bromkonzentration und Temperatur von der Reaktionsdauer abhängig; wenn diese also kurz ist, müssen weniger Polybromide und ungesättigte Verbindungen entstehen. Das Verhältnis von Normal- zu Iso-propylbromid wird in dem untersuchten Intervall von der Reaktionsdauer nicht beeinflusst.

Einfluss von Katalysatoren.

Es wurde die Wirkung der Bromide von Eisen, Kupfer, Thallium und Zink auf Bimstein als Katalysatorträger untersucht. Die Resultate sind in Fig. 7 zusammengestellt und zeigen, dass die untersuchten Katalysatoren mehr oder weniger die Bildung grösserer Mengen Polybromide begünstigen. Diese Tatsache kann nicht mit einer stark gesteigerten Umsetzungsgeschwindigkeit erklärt werden, da sonst bei tiefen Temperaturen, bei denen die Geschwindigkeit kleiner wäre, Produkte mit ähnlicher Zusammensetzung wie bei der homogenen

Reaktion erhalten werden müssten. Diesbezügliche Versuche zeigten jedoch, dass schon bei einer Erniedrigung der Temperatur um 30° das Brom nicht mehr vollständig aufgenommen wurde. Die grosse Menge des bei allen Versuchen gebildeten 1,2-Dibrompropans lässt vielmehr darauf schliessen, dass die Katalysatoren die Zersetzung

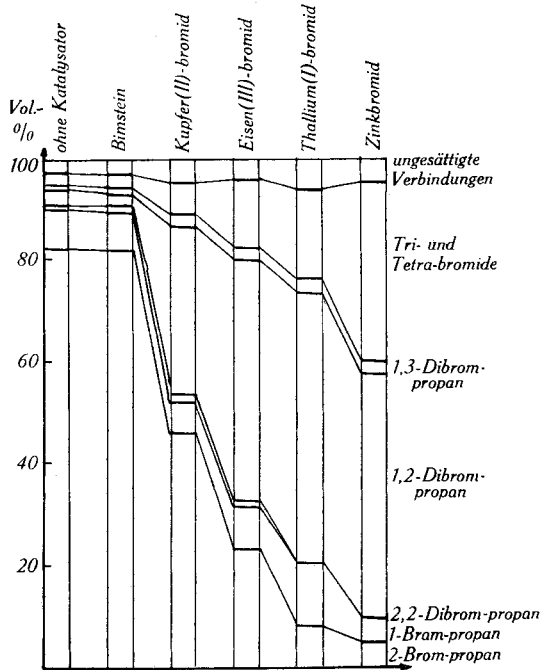


Fig. 7.

Wirkung von Katalysatoren auf die Bromierung von Propan.

der zuerst gebildeten Alkylbromide in Propylen und Bromwasserstoff begünstigen; das entstandene Propylen kann dann in normaler Weise in das Dibromid übergehen. Die Bildung ungesättigter Bromide wird durch die Katalysatoren nicht stark beeinflusst, dagegen begünstigen diese die Entstehung von Tri- und Tetrabromiden.

Techn.-Chem. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule,
Zürich.