

Bol. inst. quím. univ. nal. autón. Méx. XVII, págs. 61-67 (1965).

## CONTROL POR CROMATOGRAFIA EN FASE VAPOR DE LA PRODUCCION DE ANHIDRIDO FTALICO

*A. Manjarrez y V. Mendoza\**

Contribución No. 197 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Recibido, junio 9, 1965.

Debido al incremento de la producción de anhídrido ftálico, se ha hecho necesario contar con métodos analíticos lo suficientemente rápidos para identificar los compuestos formados en los reactores, controlar sus concentraciones durante los tratamientos de purificación y determinar la pureza del producto final. En la actualidad el anhídrido ftálico se prepara por oxidación catalítica en fase de vapor de naftaleno u o-xileno. En el primer caso, los compuestos formados, aparte del anhídrido, son el ácido ftálico, el ácido maléico (1), el naftaleno, el ácido benzóico y la naftoquinona (2). En el segundo caso, se encuentran como impurezas o-xileno, ftalida, ácido benzóico y ácido tolúico (3). En vista de que el anhídrido ftálico se emplea en la elaboración de polímeros, es de vital importancia que no tenga impurezas de carácter ácido, ya que éstas inhiben la polimerización. Así pues, la mayoría de los métodos analíticos reportados se basan en el análisis de impurezas de carácter ácido. Kappelmeier (4), determina el ácido ftálico gravimétricamente, como ftalato de potasio con una molécula de etanol de cristalización. Smith (5), hidroliza el anhídrido por medio de un exceso de agua, en presencia de piridina y yoduro de sodio como catalizador. La titulación del agua residual con el reac-

\* Tomado en parte de una tesis que presentará V. Mendoza a la Escuela de Química de la Universidad de Michoacán, para obtener el título de Químico Farmacobiólogo.

tivo de Karl Fischer, da el resultado deseado. Oschmann (6) determina el ácido ftálico en presencia de otros ácidos por medio de su reacción con fenol o resorcinol. Siggia y Florano (7), describen un método para titular directamente los ácidos ftálico y maléico, usando una amina terciaria como base. Yurko y Volkova (8) determinan el anhídrido ftálico por medio de la coloración obtenida al tratar la sal monosódica con resorcinol y amoníaco.

Entre los métodos espectrográficos se encuentran el desarrollado por Peters (9) quien, por medio del espectro en el ultravioleta, determina anhídrido ftálico, naftaleno y 1-naftoquinona. Gonter y Petty (10), determinan espectrofotométricamente la 1-4 naftoquinona en anhídrido ftálico.

El método polarográfico ha sido también aplicado a este problema y así Simek y Majer (11), desarrollaron un método para analizar ácido benzóico y anhídrido ftálico. Shimada e Ishikawa (12), determinaron también polarográficamente, 1-4 naftoquinona y ácido ftálico.

Hemos pensado que un método analítico tan preciso como la cromatografía en fase vapor (cfv) puede aplicarse al análisis del anhídrido ftálico y hasta donde nosotros sabemos, dicho método sólo ha sido utilizado por Moore y Meinstein (3). Sin embargo, estos autores no analizan ni ácido ftálico ni ácido maléico.

El análisis de anhídrido ftálico por cfv presenta algunas dificultades, ya que se encuentran como impurezas el ácido ftálico y el ácido maléico que pueden convertirse en sus anhídridos a la temperatura en que se efectúa la cromatografía. Además, los picos obtenidos al analizar ácidos como el benzóico, ftálico y maléico son asimétricos, dificultando su integración y, por ende, su cuantificación.

El mejor método consiste en la esterificación previa con diazometano, de los distintos ácidos que impurifican el anhídrido ftálico y se demostró, por medio de cromatografía en placa delgada que, además de ser cuantitativa, es instantánea y en esas condiciones, no se produce la pirazolina del ácido maléico.

Se utilizó Silicon SE-30 al 30% como líquido de partición, programando la temperatura de 80 a 200°, utilizando xileno como marcador interno, con lo que se obtuvo en 8 minutos una separación adecuada (Fig. 1); los datos cuantitativos se obtuvieron por medio de gráficas de calibración.

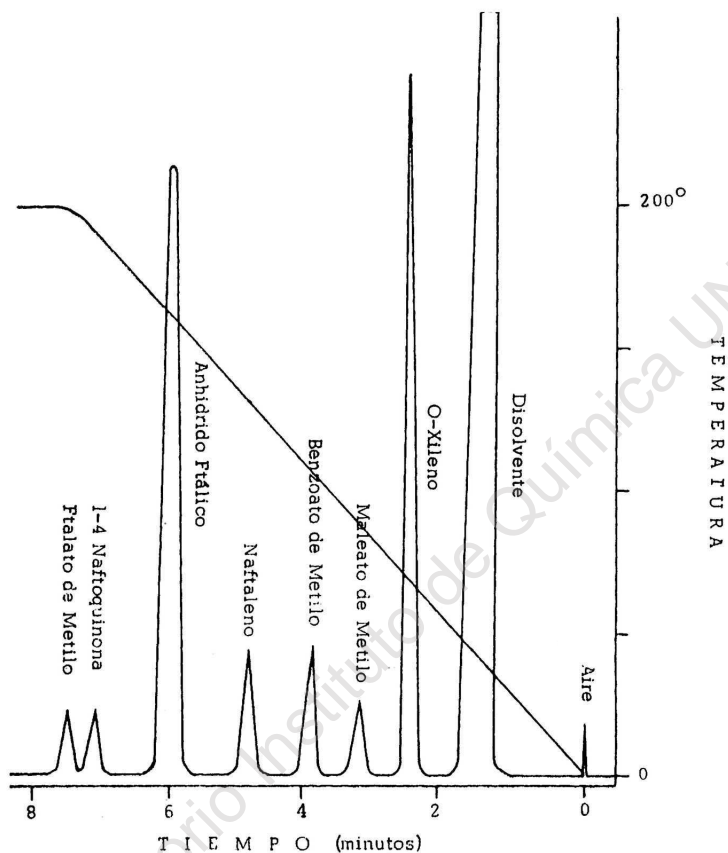


Fig. 1

## PARTE EXPERIMENTAL

*Esteres metílicos.* Se metilaron con diazometano los ácidos benzóico, maléico y ftálico, que se emplearon para hacer mezclas que se analizaron en un cromatógrafo Perkin Elmer modelo 820, con detectores de conductividad térmica y acoplado a un registrador Leeds-Northrup (1 mv). El flujo del gas acarreador (helio) se mantuvo constante mediante un regulador de flujo Perkin Elmer. Las columnas dual fueron

hechas de tubo de cobre de 2 m x 3 mm, empacadas con Chromosorb W 60/80, con silicónSE-30 (Wilkins Instruments) al 30%.

Las condiciones para efectuar el análisis fueron las siguientes:

Temperatura programada de la columna	80-200°; 12 °/min
Temperatura del inyector	175°
Temperatura del detector	260°
Flujo del helio	100 ml/min
Corriente de los filamentos de los detectores	200 ma

Una vez determinados los tiempos de retención de cada uno de los componentes, se determinó la altura o el área de cada pico en función de la cantidad presente. Relacionando las alturas o las áreas de los picos de los diferentes componentes con aquellas del pico del o-xileno, se obtuvieron las gráficas de calibración (Tabla I).

Análisis de las muestras de producción.

En un matraz Erlenmeyer de 50 ml se disolvieron 500 mg de la muestra en 20 ml de benceno. Se añaden 15 ml de solución etérea de diazometano (0.028 g por ml), se deja reposar cinco minutos y después de eliminar el éter y el exceso de diazometano en baño vapor, el residuo se transfiere a un matraz aforado de 25 ml. Después de agregar 300 mg de o-xileno se afora con benceno y de esta solución se toman 5 microlitros (jeringa Beckman No. 22400) y se corre el cromatograma en las condiciones ya anotadas. Después de identificar los diferentes componentes, por medio de sus respectivos tiempos de retención, se relacionan las áreas o alturas de cada uno de los diferentes picos obtenidos, con el área o altura del pico del xileno y, por medio de las gráficas de calibración, se obtiene la cantidad presente de cada componente.

El resultado del análisis de cinco muestras de anhídrido ftálico de composición conocida se encuentra resumido en la tabla II.

T A B L A I

	O-Xileno	Maleato	Benzoato	Naftaleno	Anh. Ftalico	Nafto- quinona	Ftalato
Gramos	0.30005	0.0210	0.0249	0.0250	0.500	0.0250	0.0250
„	0.30005	0.0420	0.0498	0.0500	0.375	0.0500	0.0500
„	0.30005	0.0630	0.0737	0.0750	0.250	0.0750	0.0750
„	0.30015	0.0840	0.0996	0.1000	0.125	0.1000	0.1000
„	0.30020	0.1050	0.1245	0.1250		0.1250	0.1250
Areas	0.7200	0.0042	0.1125	0.1125	0.9030	0.0937	0.0812
„	0.7350	0.0037	0.1762	0.2100	0.7050	0.1750	0.1712
„	0.7050	0.0125	0.3300	0.3375	0.4800	0.2750	0.2625
„	0.7500	0.0165	0.4650	0.4200	0.2325	0.3812	0.3500
„	0.7350	0.0210	0.5662	0.5625		0.4687	0.4375
Alturas	14.5	0.85	1.5	1.5	6.02	0.75	0.65
„	14.7	1.67	2.35	2.8	4.7	1.4	1.37
„	14.1	2.35	4.4	4.5	3.2	2.2	2.1
„	15.0	3.3	6.2	5.6	1.55	3.05	2.8
„	14.7	4.13	7.55	7.5		3.75	3.5
Altura del Comp.							
Altura de xileno		0.057	0.103	0.103	0.415	0.051	0.0448
„		0.117	0.160	0.190	0.320	0.095	0.0931
„		0.167	0.312	0.306	0.206	0.156	0.1480
„		0.220	0.413	0.373	0.103	0.203	0.1860
„		0.281	0.513	0.510		0.255	0.2380
Area del Comp.							
Area del xileno		169.3	6.4	6.4	.797	7.68	8.88
„		83.9	4.17	3.5	1.04	4.2	4.29
„		56.3	2.13	2.08	1.46	2.56	2.69
„		46.6	1.61	1.78	3.22	1.96	2.14
„		34.88	1.29	1.30		1.56	1.68

T A B L A II

Componentes en %

Mezcla	Acido Malítico	Acido Benzóico	Naftaleno	Anhídrido Ftálico	Naftoquinona	Acido Ftálico
1	0	0	0	100	0	0
2	2	2	2	90	2	2
3	5	5	5	75	5	5
4	10	10	10	50	10	10
5	20	20	5	45	5	5

Componentes en peso

1	0	0	0	500	0	0
2	10	10	10	450	10	10
3	25	25	25	375	25	25
4	50	50	50	250	50	50
5	100	100	25	225	25	25

Altura del pico del componente

Altura del pico del xileno

1	0	0	0	.408	0	0
2	.035	.044	.039	.369	.020	.021
3	.085	.117	.096	.318	.046	.054
4	.174	.235	.171	.206	.098	.109
5	.348	.469	.096	.189	.047	.055

Resultados obtenidos en %

1	0	0	0	98.3	0	0
2	2.07	1.84	2.0	89.0	1.8	1.6
3	5.02	4.2	4.8	76.5	4.4	4.4
4	10.4	9.4	8.8	50.0	9.4	8.8
5	20.8	18.8	4.8	45.5	4.6	4.6

## CONCLUSIONES

1.—Por medio de la Figura 3, se puede observar que la separación de los distintos componentes de la mezcla de anhídrido ftálico e impurezas es excelente, lo cual permite identificar fácilmente cada una de ellas.



2.—La cuantificación por medio de las distintas gráficas de calibración, tiene un error inferior al 2%.

3.—El tratamiento previo de las muestras con diazometano, es instantáneo y cuantitativo; además, no produce subproductos.

Por todo lo anteriormente expuesto, se puede concluir que el método propuesto da resultados muy aceptables y tomando en cuenta su rapidez, puede ser usado en la industria para controlar el proceso, así como la calidad del producto terminado.

### SUMMARY

A rapid method for the determination and control of the phthalic anhydride content of crude and refined samples has been achieved. The method also permits the simultaneous estimation of the most likely impurities such as naphthalene, benzoic, maleic and phthalic acids and 1,4 naphthoquinone.

### BIBLIOGRAFÍA

1. F. de Maria, J. E. Longfield y G. Butler. *Ind. Eng. Chem*, **53**, 259 (1961).
2. J. A. Allen, *Chem. and Ind.*, 1225 (1963).
3. C. E. Moore y S. Meinsteis. *Anal. Chem.*, **34**, 1503 (1962).
4. C. P. A. Kappelmeier. *C. A.* **30**, 785<sup>s</sup> (1936).
5. D. M. Smith, W. M. D. Bryant y J. Mitchell Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1700 (1941).
6. F. Oschmann. *C. A.* **40**, 7082<sup>z</sup> (1946).
7. S. Siggia y N. A. Floramo. *Anal. Chem.*, **25**, 797 (1953).
8. N. A. Yurko y Z. A. Volkova. *C. A.* **62**, 2612 c (1965).
9. H. Peters. *Anal. Chem.*, **31**, 1326 (1959).
10. C. F. Gonter y J. J. Petty. *Anal. Chem.*, **35**, 663 (1963).
11. B. G. Simek, F. Majer y G. Sebor. *C. A.* **46**, 11040 h (1952).
12. Y. Shimada, S. Ishikawa y M. Morita. *C. A.* **47**, 2088 c (1953).