

高纯度 2,6-二羟基萘的合成及精制

李彬^{1,2}, 宋良¹, 张天永^{1,2,3*}, 杨冬¹, 袁仲飞³, 黄彩红³

(1. 天津大学化工学院, 天津市应用催化科学与工程重点实验室, 天津 300354;

2. 天津化学化工协同创新中心, 天津 300354; 3. 南通柏盛化工有限公司, 江苏 启东 326000)

摘要:在 2,6-萘二磺酸钠碱熔反应中加入助流剂 X, 合成 2,6-二羟基萘。用甲醇、丙酸、水、碳酸钠的混合溶液对 2,6-二羟基萘粗品进行精制, 得到高纯度、高收率的 2,6-二羟基萘。最佳工艺条件为: 2,6-萘二磺酸钠、NaOH、KOH 的质量比为 1:2.4:2.0, 混合碱与助流剂 X 质量比为 10:1, 通入氮气, 在 340~350℃ 之间反应 1 h, 收率在 90% 左右。2,6-二羟基萘粗品与甲醇、丙酸、水按质量比 1:1.5:1.5:1.5 混合, 2,6-二羟基萘粗品与碳酸钠质量比为 200:3, 经精制提纯产品纯度达到 98% 以上, 收率在 66% 以上。

关键词:碱熔; 2,6-二羟基萘; 助流剂 X; 2,6-萘二磺酸钠

中图分类号: O625.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)02-0102-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.02.023

Synthesis and refining of 2,6-dihydroxynaphthalene with high purity

LI Bin^{1,2}, SONG Liang¹, ZHANG Tian-yong^{1,2,3}, YANG Dong¹,

YUAN Zhong-fei³, HUANG Cai-hong³

(1. Tianjin Key Laboratory of Applied Catalysis Science and Engineering, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300354, China; 2. Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300354, China; 3. Nantong Baisheng Chemical Co., Ltd., Qidong 326000, China)

Abstract: 2,6-Dihydroxynaphthalene is synthesized by adding flow aiding agent X during the alkaline fusion of disodium 2,6-naphthalenedisulfonate. The mixed solvent of methanol, propionic acid, water and sodium carbonate is used to refine the crude product of 2,6-dihydroxynaphthalene. High purity and yield of the product can be obtained under the following alkaline fusion technical conditions: 1:2.4:2.0 mass ratio of 2,6-naphthalenedisulfonate, NaOH and KOH, 10:1 mass ratio of mixed alkaline and flow aiding agent X, 340–350℃ of reaction temperature, 1 hour of reaction time under N₂. The yield of crude 2,6-dihydroxynaphthalene is about 90%. When the ratio of the crude 2,6-dihydroxynaphthalene, methanol, propionic acid and water is 1:1.5:1.5:1.5, the mass ratio of the crude 2,6-dihydroxynaphthalene and sodium carbonate is 200:3, the purity of refined product is up to 98% and the yield is about 66%.

Key words: alkali fusion; 2,6-dihydroxynaphthalene; flow aiding agent X; disodium 2,6-naphthalenedisulfonate

2,6-二羟基萘为灰白色粉末或片状白色晶体, 广泛应用于纤维、电子元件、包装容器、染料及聚酯材料等领域^[1-5]。2,6-二羟基萘的合成主要有碱熔和氧化 2 种方法。碱熔法通常采用 2,6-萘二磺酸盐或 2-萘酚-6-磺酸盐为原料, 经碱熔、酸化、水精制得到产品。文献[6-9]中报道了用碱熔法合成 2,6-二羟基萘, 其中, 文献[6-7]中报道了在碱熔时加入有机溶剂, 如氢化三联苯、二苄基甲苯; 文献[8-9]中报道了是在碱熔时加入阴离子表面活性剂或非离子型表面活性剂。但碱熔法存在搅拌阻力大, 能耗多, 碱熔剂用量大, 物料受热不均, 温控测不准, 腐蚀严重, 设备维修更换周期短等问题。此外,

碱熔过程存在着相变, 由固相变成黏稠的泥浆状, 有发泡现象。氧化法由烷基苯氧化制备苯酚衍生而来^[10], 氧化法分氧化、酸解两步, 氧化法通常以 2,6-二异丙基萘为原料, 在碱性溶液里, 用 H₂O₂ 作氧化剂, 用烷基萘的氢过氧化物作引发剂, 用重金属或重金属有机酸盐作催化剂^[11-12]。烷基萘氧化后除了主产物烷基萘氢过氧化物外还有大量副产物, 导致氧化法后处理复杂, 收率低。此外, 6-溴-2-萘酚合成 2,6-二羟基萘的收率只有 58%^[13]。

无论碱熔法还是氧化法合成的 2,6-二羟基萘纯度都只有 80% 左右, 无法满足工业要求^[14]。在本课题组已有研究基础上, 用甲醇、丙酸、水的混合

收稿日期: 2016-07-30

基金项目: 国家自然科学基金(21276187); 天津市自然科学基金(16JCYBJC20800); 天津市科技创新平台计划(14TXGCCX00017)

作者简介: 李彬(1982-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为精细化工产品合成, libin@tju.edu.cn; 张天永(1966-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为精细化工产品合成及纳米催化反应等, 通讯联系人, tyzhang@tju.edu.cn。

溶剂并加入少量碳酸钠进行一步精制,可得高纯度、高收率的2,6-二羟基萘。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

2,6-萘二磺酸钠、NaOH(质量分数为96%)、KOH(质量分数为96%)、粉末状活性炭、氮气、甲醇、助流剂X、助流剂Y、助流剂M、助流剂Z,均为工业品;丙酸、碳酸钠,均为分析纯试剂。

碱熔釜、离心机、调压器、数显调节仪及岛津LC-10AT型高效液相色谱仪。

1.2 检测方法

利用岛津LC-10AT型高效液相色谱检测产物中组分的含量,使用面积归一法定量。检测条件C₁₈色谱柱(150 mm×4.6 mm,4.6 μm),流动相为乙腈和0.1%的醋酸水溶液混合物(体积比为30:70),流速为1.0 mL/min,进样量为10 μL,SPD-10AVP Plus紫外-可见检测器(日本岛津生产),检测波长为226 nm,柱温为35℃。

1.3 合成

称取一定量的2,6-萘二磺酸钠、NaOH、KOH倒入反应釜中,再加入一定量的助流剂,加热搅拌,在250℃时通入氮气。反应结束后,在250℃停止通入

氮气,缓慢加入1 000 mL水,冷却至80℃左右倒料,再加入1 000 mL水稀释。用稀硫酸酸化至pH=1~2,离心,将离心的滤饼加入2 000~2 500 mL水中进行精制,精制水温为89℃。加入8~12 g活性炭进行脱色,保温0.5 h,抽滤,滤液静置后抽滤,滤饼于80℃烘干。

1.4 精制

将2,6-二羟基萘粗品与甲醇、丙酸、水按一定质量比例混合,并加入一定量的弱碱,加热搅拌回流,完全溶解温度在69℃左右,然后加入粗品质量20%的活性炭,保温0.5~1 h,趁热抽滤,滤饼用少量水洗涤,滤液用保鲜膜密封保存,静置24 h,抽滤,滤饼用少量水洗涤,于80℃烘干。

2 结果与讨论

2.1 2,6-萘二磺酸钠中无机盐质量分数对碱熔的影响

2,6-萘二磺酸钠为生产2,7-萘二磺酸钠的副产物。萘磺化后产生2,7-萘二磺酸和2,6-萘二磺酸,为将两者分离,盐析时加入无机盐Na₂SO₄和NaCl,导致分离后的粗品中含有无机盐。无机盐在碱熔温度下呈晶体状,造成碱熔时传热不均,局部过热,产物焦化等现象,无机盐的存在增加了产品精制

(上接第101页)

- [2] Zhang G, Lü F, Li M, *et al.* Synthesis of nanometer Bi₂WO₆ synthesized by sol-gel method and its visible-light photocatalytic activity for degradation of 4BS[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71(4): 579-582.
- [3] Zhang L S, Wong K H, Chen Z G, *et al.* AgBr-Ag-Bi₂WO₆ nanojunction system: A novel and efficient photocatalyst with double visible-light active components[J]. *Applied Catalysis A*, 2009, 363: 221-229.
- [4] Li Z Q, Chen X T, Xue Z L, *et al.* Microwave-assisted synthesis and photocatalytic properties of flower-like Bi₂WO₆ and Bi₂O₃-Bi₂WO₆ composite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 394: 69-77.
- [5] Wang D J, Xue G L, Zhen Y Z, *et al.* Monodispersed Ag nanoparticles loaded on the surface of spherical Bi₂WO₆ nanoarchitectures with enhanced photocatalytic activities[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22: 4751-4758.
- [6] Ge L, Liu J. Synthesis and photocatalytic performance of novel CdS quantum dots sensitized Bi₂WO₆ photocatalysts[J]. *Materials Letters*, 2011, 65: 1828-1831.
- [7] Li Y Y, Liu J P, Huang X T, *et al.* Carbon-modified Bi₂WO₆ nanostructures with improved photocatalytic activity under visible light[J]. *Dalton Transactions*, 2010, 39(14): 3420-3425.

- [8] Wang M, Qiao Z Y, Fang M H, *et al.* Synthesis of Er-doped Bi₂WO₆ and enhancement in photocatalytic activity induced by visible light[J]. *RSC Advances*, 2015, 10: 1-9.
- [9] 余长林, 杨凯, YU Jimmy C, 等. 水热合成 Bi₂WO₆/ZnO 异质结型光催化剂及其光催化性能[J]. *无机材料学报*, 2011, 26(11): 1157-1163.
- [10] Guo H, Guo Y Y, Liu L X, *et al.* Designed hierarchical synthesis of ring-shaped Bi₂WO₆@CeO₂ hybrid nanoparticle aggregates for photocatalytic detoxification of cyanide[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16: 2539-2545.
- [11] Shenawi-Khalil S, Uvarov V, Menes E, *et al.* New efficient visible light photocatalyst based on heterojunction of BiOCl-Bismuth oxyhydrate[J]. *Applied Catalysis A*, 2012, (413/414): 1-9.
- [12] Li J D, Yu C L, Fang W, *et al.* Preparation, characterization and photocatalytic performance of heterostructured AgCl/Bi₂WO₆ microspheres[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36: 987-993.
- [13] Yue D, Chen D M, Wang Z H, *et al.* Enhancement of visible photocatalytic performances of a Bi₂MoO₆-BiOCl nanocomposite with plate-on-plate heterojunction structure[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16: 26314-26321.
- [14] Zhang L, Zou Y, Song J, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of Bi₂₅FeO₄₀-Bi₂WO₆ heterostructures based on the rational design of heterojunction interface[J]. *RSC Advances*, 2016, 3: 1-20. ■

表 1 无机盐的质量分数对碱熔的影响

序号	w(无机盐)/%	w(2,6-二羟基萘)/%	w(二聚物)/%	w(2-萘酚)/%	收率/%
1	3.68	82.06	1.21	12.50	89.94
2	6.48	76.35	1.18	20.31	79.51
3	10.34	56.37	3.45	37.89	70.34

提纯难度。由表 1 可知,2,6-萘二磺酸钠中无机盐质量分数较高时,收率和纯度降低,2-萘酚质量分数升高。因此要尽可能降低 2,6-萘二磺酸钠中无机盐的质量分数,使碱熔有较高的收率和纯度,从而降低后处理难度。

2.2 助流剂对碱熔反应的影响

塑料行业中助流剂用于增加聚物流动性。助流剂物化性质不同,有的可以降低碱熔物料黏度,提高流动性,从而提高碱熔收率和纯度,有的则不利于碱熔反应。选取含有相同有机结构,不同金属离子的 4 种助流剂进行试验。助流剂 Y 为白色粉末,加热至 400℃ 时缓慢分解,遇强酸分解;助流剂 X 为白色细粉,具有良好的流动性和附着性,有滑润感,易与颗粒混匀;助流剂 M 和 Z 都为白色粉末,遇微量酸则分解。由表 2 可知,加入助流剂 M 和 Z 不但没提高碱熔收率和纯度,反而降低。这是由于助流剂 M 和 Z 中含有的金属离子为惰性金属离子,抑制游离羟基的活性,导致收率和纯度降低。加入助流剂 Y,虽然产物纯度没有显著变化,但收率降低。加入助流剂 X,纯度只有小幅度增加,收率提高了 35% 左右,并且二聚物的质量分数明显减小,降低了后处理时精制提纯难度。

表 2 助流剂对碱熔的影响

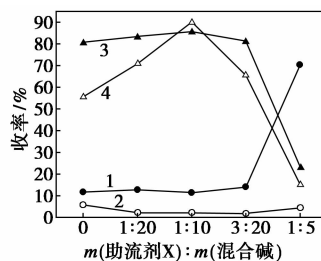
序号	助流剂	w(2,6-二羟基萘)/%	w(二聚物)/%	w(2-萘酚)/%	收率/%
1	助流剂 Y	84.02	1.44	12.08	40.44
2	助流剂 X	83.22	1.09	12.45	90.03
3	助流剂 M	60.46	8.04	24.59	49.07
4	助流剂 Z	62.19	8.5	24.06	50.63

注:不添加助流剂时,2,6-二羟基萘、二聚物、2-萘酚的质量分数分别为 80.75%、5.85%、11.68%,收率为 55.56%。

2.3 助流剂 X 与混合碱之比对碱熔反应的影响

助流剂 X 与混合碱之比对碱熔反应的影响如图 1 所示。由图 1 可知,助流剂 X 与混合碱之比小于 1:10 时,收率随着助流剂 X 用量的增加而增大,质量分数小幅增加;助流剂 X 与混合碱之比大于 1:

10 时,收率和质量分数开始逐渐下降。助流剂 X 与混合碱之比小于 1:10 时,由于用量较少,不能有效降低碱熔物料黏度,增加物料流动性,物料焦化、结块等问题依然严重;当助流剂 X 与混合碱之比大于 1:10 时,助流剂 X 良好的附着性开始突显,由于碱熔物料呈黏稠的泥浆状,附着在碱熔物料上,不利于游离羟基进攻萘环上的碳正离子,造成收率和质量分数降低。因此当助流剂 X 与混合碱之比为 1:5 时,2-萘酚的质量分数急剧升高,高达 70%。综上所述,助流剂 X 与混合碱之比为 1:10 时效果最佳。

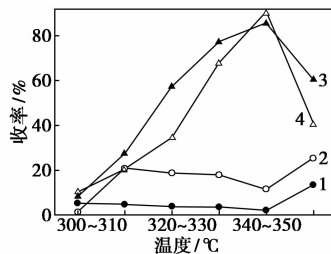


1—2-萘酚;2—二聚物;3—2,6-二羟基萘;4—收率

图 1 助流剂 X 与混合碱之比对碱熔的影响

2.4 温度对碱熔反应的影响

温度对碱熔反应的影响如图 2 所示。由图 2 可知,在温度低于 340℃ 时,随着温度的升高,收率和质量分数都逐渐增加;在温度高于 350℃ 时,随着温度升高,收率和质量分数急剧下降。温度小于 340℃ 时,由于温度较低,不能提供足够的活化能,导致 2,6-萘二磺酸钠不能完全转化成 2,6-萘二酚钠,有一部分要转化成薛弗氏酸,不同反应温度时薛弗氏酸的质量分数如图 3 所示。由图 3 可知,温度在 300~310℃ 时,大约 80% 的原料转化成为薛弗氏酸,随着温度逐渐升高,薛弗氏酸的质量分数随之降低。温度在 330~340℃ 时,薛弗氏酸的质量分数基本为零;温度大于 350℃ 时,由于较高的温度,过氧化等现象突出,大部分产物焦化,生成大量焦油,并且二聚物、2-萘酚的质量分数升高,造成产物收率



1—2-萘酚;2—二聚物;3—2,6-二羟基萘;4—收率

图 2 温度对碱熔反应的影响

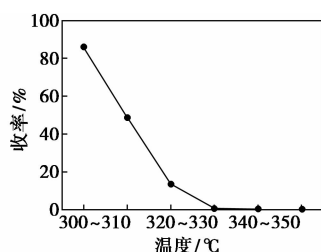
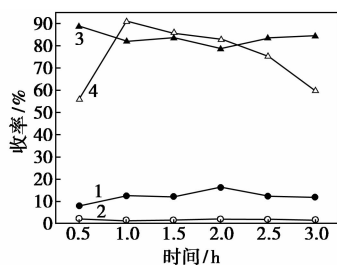


图3 反应温度对薛弗氏酸质量分数的影响

和质量分数急剧下降。因此最佳反应温度为340~350℃。

2.5 反应时间对碱熔的影响

反应时间对碱熔的影响如图4所示。由图4可知,反应时间小于1 h时,由于反应时间较短,产物过氧化等现象不明显,产物质量分数较高,同时由于原料未能完全反应,导致收率较低;反应时间大于1 h时,较长的反应时间导致过氧化现象突出,产生大量焦油,收率和质量分数开始下降。反应时间大于等于1 h时,2-萘酚的质量分数都大于11%,是由其反应机理决定的^[15]。第2个磺酸基脱落,游离羟基进攻萘环属于慢反应,黏稠的物料在一定程度上又阻碍了游离羟基的进攻,导致2-萘酚的质量分数维持在一定的水平。此外,反应快结束时,游离羟基的数目减少也会导致生成一定量的2-萘酚。较长的反应时间意味着物料对反应釜的腐蚀加剧,对反应釜的材质提出更高的要求,同时也增加反应能耗。



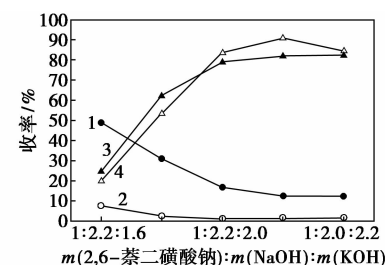
1—2-萘酚;2—二聚物;3—2,6-二羟基萘;4—收率

图4 反应时间对碱熔的影响

2.6 碱熔剂用量对碱熔反应的影响

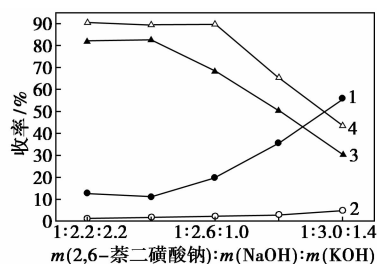
碱熔剂中NaOH价格便宜,熔点低,活性低;KOH价格高,碱性强,熔点高,活性高。利用混合碱熔剂调节2,6-萘二磺酸钠、NaOH、KOH的质量比和保持混合碱总量一定,调节NaOH和KOH两者之间的质量比。2,6-萘二磺酸钠、NaOH、KOH质量比对碱熔的影响如图5所示。由图5可知,2,6-萘二磺酸钠、NaOH、KOH质量比为1:2.2:2.2时,收率和质量分数都取得最佳值,此时二聚物和2-萘酚的质

量分数最低。在此质量比以外,无论减少KOH还是NaOH的用量,收率和质量分数都会降低。由图6可知,在混合碱总质量一定,2,6-萘二磺酸钠、NaOH、KOH质量比为1:2.2:2.2和1:2.4:2.0时,收率和质量分数都取得最佳值;质量比为1:2.6:1.8时,虽然收率较之前未显著变化,但纯度却急剧下降,2-萘酚质量分数增大,表明虽然增加NaOH用量,由于其活性较低,造成游离羟基的亲核能力降低,导致产物质量分数下降。之后再降低KOH用量,增加NaOH用量,收率和质量分数都下降。综上所述,在2,6-萘二磺酸钠、NaOH、KOH质量比为1:2.4:2.0时效果最佳,此时,质量分数在80%以上,收率在90%左右。



1—2-萘酚;2—二聚物;3—2,6-二羟基萘;4—收率

图5 2,6-萘二磺酸钠、NaOH、KOH质量比对碱熔的影响



1—2-萘酚;2—二聚物;3—2,6-二羟基萘;4—收率

图6 2,6-萘二磺酸钠、NaOH、KOH质量比对碱熔的影响

2.7 混合溶剂质量比及弱碱量对精制的影响

本课题组前期的精制研究发现,单一溶剂精制效果不佳,因此试用混合溶剂。由表3可知,随着混合溶剂质量比的逐渐增大,混合溶剂对2,6-二羟基萘的溶解度也随之增大,收率呈递减趋势,在粗品与甲醇、丙酸、水的质量比为1:2.5:2.5:2.5时,质量分数达到最大,收率最低。由于溶剂极性相互作用导致在不同溶剂质量比时混合溶剂对2,6-二羟基萘、二聚物、2-萘酚的溶解度也各不相同,导致质量分数随溶剂质量比的增大并非呈线性增加。在粗品

表 3 粗品与混合溶剂质量比对精制的影响

序号	$m(\text{粗品}):m(\text{甲醇}):m(\text{丙酸}):m(\text{水})$	$w(2,6\text{-二羟基萘})/\%$	$w(\text{二聚物})/\%$	$w(2\text{-萘酚})/\%$	收率/ %
1	1:1.5:1.5:1.5	95.43	2.00	2.25	50.33
2	1:1.75:1.75:1.75	94.84	2.58	1.65	48.30
3	1:2:2:2	95.86	1.58	1.65	37.00
4	1:2.25:2.25:2.25	97.69	0.60	1.09	25.67
5	1:2.5:2.5:2.5	98.34	0.37	0.88	14.00

注:粗品中 2,6-二羟基萘、二聚物、2-萘酚的质量分数分别为 83.72%、5.11%、9.06%。

与甲醇、丙酸、水质量比为 1:1.5:1.5:1.5 时,收率和质量分数为最优值。

碳酸钠质量分数对精制的影响如表 4 所示。由表 4 可知,在 2,6-二羟基萘粗品与溶剂质量比为 1:1.5:1.5:1.5 时,向其中加入弱碱碳酸钠可以显著提高收率和质量分数。由于 2,6-二羟基萘、2-萘酚、二聚物酸碱性差异,在呈酸性的混合溶剂中加入弱碱调节混合溶剂的 pH,从而实现将三者分离提纯。碳酸钠的质量分数为 1.5% 时,收率和质量分数最佳。当碳酸钠的质量分数大于 1.5% 时,质量分数只有小幅度下降,收率降低 16% 左右;当碳酸钠的质量分数小于 1.5% 时,精制产品中二聚物和 2-萘酚的质量分数依然较高。

表 4 碳酸钠质量分数对精制的影响

序号	$w(\text{碳酸钠})/\%$	$m(\text{粗品}):m(\text{甲醇}):m(\text{丙酸}):m(\text{水})$	$w(2,6\text{-二羟基萘})/\%$	$w(\text{二聚物})/\%$	$w(2\text{-萘酚})/\%$	收率/ %
1	0.0	1:1.5:1.5:1.5	95.43	2.00	2.25	50.33
2	0.5	1:1.5:1.5:1.5	93.10	5.03	1.42	52.38
3	1.0	1:1.5:1.5:1.5	95.23	2.40	1.79	67.00
4	1.5	1:1.5:1.5:1.5	98.11	0.85	0.84	66.67
5	2.0	1:1.5:1.5:1.5	95.67	2.10	1.00	48.89

注:粗品中 2,6-二羟基萘、二聚物、2-萘酚质量分数分别为 83.72%、5.11%、9.06%。

3 结论

在 2,6-萘二磺酸钠碱熔反应中加入助流剂 X,可降低碱熔物料黏度,增加流动性,从而减少混合碱中 KOH 用量,降低搅拌能耗,缩短反应时间,有效抑制高温条件下局部过热、物料焦化、结块等现象,显著降低产物中二聚物的质量分数,提高碱熔收率和

质量分数,降低精制提纯难度,减少生产成本。在 2,6-萘二磺酸钠、NaOH、KOH 质量比为 1:2.4:2.0,助流剂 X 与混合碱质量比为 1:10 时,氮气保护氛围下,在 340~350℃ 反应 1 h,碱熔收率在 90% 左右,质量分数在 80% 左右。2,6-二羟基萘粗品与甲醇、丙酸、水按质量比 1:1.5:1.5:1.5 混合,加入 2,6-二羟基萘粗品质量 1.5% 的弱碱碳酸钠,精制提纯,产品质量分数达到 98% 以上,收率在 66% 以上,达到工业应用要求。

参考文献

- [1] Chang S H, Kang S M, Kim D Y. Method for preparing wholly aromatic liquid crystalline polyester amide resin and method for preparing wholly aromatic liquid crystalline polyester amide resin compound; US, 13884723 [P]. 2011-10-21.
- [2] Uchida H, Tsuchiya H. Liquid-crystalline polymer composition; US, 13559191 [P]. 2012-7-26.
- [3] Asahara M, Kato H, Terada H. Wholly aromatic liquid-crystalline polyester; US, 804415 [P]. 2010-10-25.
- [4] Mikko P, Mikko M, Juha V, *et al.* Demethylation of aromatic methyl ethers using ionic liquids under microwave irradiation [J]. *Letters in Organic Chemistry*, 2011, 8(1): 48-52.
- [5] Iwasawa H, Uno T, Nakamura T. Polymers having aryl-based silyl ether structures, their compositions and moldings using them; JP, 2016037506 [P]. 2016-03-22.
- [6] Ryuzo U, Kazuyuki S, Yoshiyuki N, *et al.* Aromatic hydroxyl compound; EP, 092772A1 [P]. 1983-11-02.
- [7] Ueno R, Sakota K, Naito Y, *et al.* Process for producing aromatic hydroxyl compound; US, 4633024 [P]. 1986-12-30.
- [8] Takagi M, Naruse Y, Matsuura A, *et al.* Process for producing aromatic hydroxy compound; EP, 0479292A1 [P]. 1992-08-04.
- [9] Takagi M, Naruse Y, Matsuura A, *et al.* Process for producing aromatic hydroxy compound; US, 5322946 [P]. 1993-01-08.
- [10] Kenji S, Hiroshi F, Hisaya M, *et al.* Process for the preparation of dihydroxynaphthalene; JP, 6330438A [P]. 1988-02-09.
- [11] Massaaki Y, Hisaya M. Process for preparing dihydroxynaphthalene; EP, 0318591B1 [P]. 1993-08-18.
- [12] Clausen M, Rys P. Process of the preparation of 2,6-dihydroxynaphthalene; US, 4861920A [P]. 1989-08-29.
- [13] Cui J H, Li S S. A convenient and efficient synthesis of 2,6-dihydroxynaphthalene [J]. *Journal of Chemical Research*, 2012, 36(11): 675-677.
- [14] Kenji S, Hiroshi F, Hisaya M, *et al.* Purification of dihydroxynaphthalene by crystallization; JP, 63039831A [P]. 1988-02-20.
- [15] 张天永, 李淑宁, 李彬, 等. 高纯度 2,6-二羟基萘的制备工艺 [J]. *应用化学*, 2015, 32(2): 166-170. ■