J. of The Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 25, No. 2. June, 2008. 232~239

용액과 용융결정화에 의한 나프탈렌과 2-메틸나프탈렌 혼합물로부터 나프탈렌의 분리에 관한 연구

†김성일* · 정광은** · 채호정** · 정순용** · 김철웅**

* (주)삼전순약공업 중앙연구소
** 한국화학연구원 신화학연구단
(2008년 3월 21일 접수 ; 2008년 5월 26일 채택)

A Study on Separation of Naphthalene from Naphthalene and 2-Methylnaphthalene Mixture by Melt and Solution Crystallization

†Sung-Il Kim* · Kwang-Eun Jeong** · Soon-Yong Jeong** · Chul-Ung Kim**

* *R&D center, Samchun Pure Chemical Ind. Co., LTD, Pyongtack-City, Kyungki-Do 459-040, Korea*
** *New Chemistry Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea*
(Received March 21, 2008 ; Accepted May 26, 2008)

Abstract : Separation of naphthalene from naphthalene and 2-methylnaphthalene mixture has been studied by layered melt and solution crystallization using ethylalcohol. Purity and yield of naphthalene depended mainly on the cooling rate: The effective distribution coefficient (K_{eff}) as the degree of impurity removal was observed to decrease with the decreasing in cooling rate. Purity of naphthalene can be enhanced to 5~7% by melt crystallization using 90% naphthalene and the purity of naphthalene can be obtained to be 99% up by solution crystallization.

Key words : melt crystallization, solution crystallization, naphthalene, 2-methylnaphthalene, ethylalcohol

1. 서 론

나프타분해 잔사유의 한 종류인 열분해가스오일(pyrolysis gas oil)에는 약 30%의 나프탈렌을 비롯하여, 2-메틸나프탈렌 등의 다양한 성분들이 포함되어 있다. 현재는 주로 자체 연료로 사용하고 있으나, 최근 들어 함유된 방향족 성분의 연료화에 따른 환경문제가 대두되며, 정밀화학의 기본 원료로 사용될 수 있는 성분들을 분리하여 사용할 수 있는 관점에서 이에 관한 분리정제의 관심이 고조되고 있다. 따라서 본 연구에서는 열분해가스오일에 가장 많은 양이 포함되어 있는 나프탈렌과 2-메틸나프탈렌의 분리에 관한 연구를 수행하였다. 나프탈렌은 주로 나프탈렌계 콘크리트 혼화제와 폴리비닐클로라이드 고분자의 가소제 원료인 무수 프탈

† 주저자 (E-mail: durtjd@samchun.com)

산(phthalic anhydride), 나프탈렌계 염료와 안료의 중간체 및 좀약등에 널리 사용되고 있다. 또한, 2-메틸나프탈렌은 비타민 K를 제조하는 중간체를 비롯하여 고온 및 고강도의 폴리에스테르로 사용되는 폴리에틸렌계 나프탈렌 수지의 원료로 사용되고 있다[1-4]. 통상, 여러 성분이 복합적으로 포함되어 있는 유기화합물의 정제로는 증류와 추출의 방법이 일반적으로 적용되고 있는데, 이러한 방법은 과다한 에너지의 소모와 높은 고정 투자비등을 요구하며, 정제 순도에도 한계가 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 이러한 관점에서 특정한 불순물의 선택적인 분리 및 고순도 정제가 가능한 결정화기술은 한 대안으로 고려 될 수 있다[5-8].

나프탈렌류가 포함된 유기화합물은 나프탈렌이 융점이 높아 결정성이 매우 크기 때문에 결정화에 관한 분리정제가 시도되었으며, 정제시 용매의 사용 여부에 따라 용액상태에서 재결정화하는 용액결정화방법과 용매를 사용하지 않고 정제하는 기술인 용융결정화 방법이 알려져 있다. 전자는 용매를 사용한 재결정화법으로 포함된 용매에 의한 유사성분을 용해도차이에 의해 분리하는 방법으로 미량의 불순물 제거에는 매우 효과적인 분리방법으로 알려져 있지만, 정제시 용매를 과량으로 사용하는 문제점이 있다. 따라서 최근에는 이러한 문제점을 해결하기 위해 용매를 사용하지 않고 결정화하는 단지 용융 상태에서 냉각하는 방법인 용융결정화 방법이 다양한 유기성분의 분리 정제에서 많은 연구가 시도되고 있다[5-10]. 즉, 이 방법은 결정성을 가진 혼합물을 고액상평형의 융점이하로 온도를 낮추면 용융상태로 변하여 상평형이 일어나, 정제하고자 하는 물질로부터 불순물을 제거하는 방법에 기초를 둔다. 따라서 조업 중에 발생될 수 있는 용매에 의한 문제를 원천적으로 해결할 수 있으며, 장치가 간단하여 조업이 단순해지는 장점이 있다. 이러한 용융결정화는 크게 부유 용융결정화와 경막 용융결정화로 구분되는데, 전자는 교반기를 포함한 재킷반응기와 동일한 형태의 결정화기에서 냉각에 의해 결정화하는 방법이고, 후자는 교반기 없이 내부 결정화기의 벽면을 냉각시키면, 결정성 물질이 이 냉각 벽면에 부착되면서 결정화되는 방법이다. 일반적으로 전자의 부유형은 후자의 경막형에 비해 순도와 수율 면에서 효과적이지만, 결정화후 여과기 및 원심분리기등의 별도의 분리 공정이 요구되는 단점이 있다.

알려진 나프탈렌류에 관한 용액결정화에 관한 연구로는 석탄잔사유에 포함한 주요한 불순물인 벤조페논을 제거하기 위해 용매로 알코올계인 에틸알코올을 사용하여 연구가 수행되었다. 나프탈렌의 정제 효율은 냉각속도에 크게 의존하였으며, 냉각속도가 느릴수록 결정이 형성될 때 결정 표면이 조밀해져 불순물의 내포현상이 감소하는 결과가 관찰되었다. 또한 나프탈렌계인 디메틸나프탈렌의 이성질체인 2,6- 혹은 2,4-디메틸나프탈렌의 이성질체를 분리하기 위한 용액결정화가 연구도 수행되었는데, 여기서도 알코올 용매가 적용한 나프탈렌계 이성질체의 분리에 선택도를 나타내는 것을 알 수 있었다[5-7].

본 연구에서는 이러한 관점에서 나프타분해 잔사유에 포함된 유효성분인 나프탈렌을 분리하기 위해 기존에 수행한 연구를 기초로 분리정제에 관한 연구를 수행하였다. 불순물로는 정제하고자 하는 나프탈렌과 유사한 구조로 상온 이상의 융점을 가진 2-메틸나프탈렌을 선정하여 용융결정화 및 용액결정화 실험을 수행하였는데, 주요변수로서 냉각속도와 과냉각정도를 선정하였다. 냉각속도는 0.1 ~ 0.5 K/min 범위이며, 과냉각 정도(초기 온도와 최종 냉각온도차)는 용융결정화에서는 353 ~ 308 K, 용액결정화에서는 용매로 에틸알코올을 사용하여 냉각온도 313 ~ 273 K 였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 재료

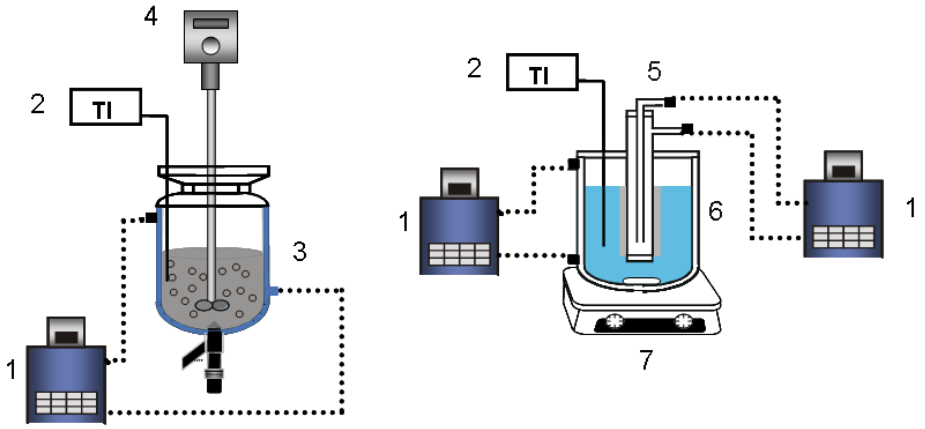
실험에 사용한 나프탈렌은 진화학(Jin chemical)의 99.8%의 고순도 정제시약을 별다른 정제없이 그대로 사용하였으며, 2-메틸나프탈렌은 97%의 순도를 가진 알드리치사 제품으로 에틸알코올을 용매로 사용하여 재결정화에 의해 99.9% 이상으로 정제하여 사용하였다. Table 1에는 순도 분석을 위한 가스크로마토그래피(GC)의 분석조건을 제시하였다.

2.2. 실험 장치 및 방법

용액 및 용융결정화 실험장치는 Fig. 1에 제시하였는데, 먼저 용액결정화 장치(Fig. 1의 (1) 참조)는 테프론 재질의 교반기와 재킷형 유리반

Table 1. GC Conditions for Analysis of Naphthalene and 2-Methylnaphthalene Mixture

Column	25 m x 0.53 mm ID, BP20 1.0 UM (SGE)
Carrier gas	6 cc-He/min
Injector temperature	473 K
Detector, temperature	FID, 523 K
Column temperature	333 K ~ 523 K (10 K/min)



1. Themostated bath, 2. Temperature indicator, 3. Solution crystallizer,
4. Mechanical stirrer, 5 and 6. Column crystallizer, 7. Hot plate/stirrer

Fig. 1. Experimental apparatuses for solution and melt crystallization.
(1) Solution crystallizer (2) Layer melt crystallizer

응기(500 cc)로 구성되었다. 용매인 에틸알코올 280g과 나프탈렌 혼합물 40g을 주입하고, 잘 혼합한 후, 용해도 이상으로 온도로 올려 균일한 용액상태로 유지한 후, 이어서 원하는 온도까지 일정한 냉각속도로 온도를 낮추면서 결정을 형성시키는 방법을 사용하였다[5-7]. 또한 결정화 후, 생성된 결정은 여과기를 사용하여 잔여액으로 부터 분리하여 수율을 계산하였고, GC를 사용한 순도 분석을 수행하였다.

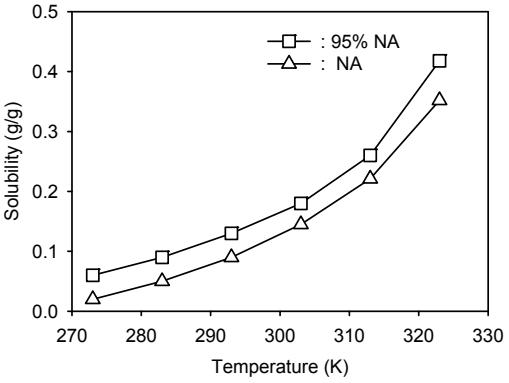
또한 용융결정화는 봉형 결정화 장치(Fig. 1의 (2) 참조)를 사용하였는데, 실험방법은 나프탈렌에 2-메틸나프탈렌의 일정량씩 혼합하여 원료를 제조하여 결정화기에 주입한 후, 교반기를 사용하여 일정하게 교반하면서 내부 온도를 혼합물의 융점보다 약간 높은 온도로 외부 재킷용기와 내부 봉의 온도를 조절하여 용융시킨다. 외부 재킷용기의 온도는 일정하게 유지시킨 후, 내부 봉에 항온순환장치를 연결하여 결정화기내에 설치한 열전대와 온도조절에 의해 일정한 냉각속도로 봉의 표면을 냉각시킨다. 이때 봉의 온도는 실험조건에 따라 적절한 과냉각 온도까지 낮추게 되는 데, 봉의 표면에는 결정이 서서히 형성되어 성장하면서 결정의 두께는 증가하게 되며, 원하는 과냉각 온도에 도달하면 생성된 결정을 외부 용기로부터 꺼내어 잔여액으로 분리하였다. 이어서 이 잔여액을 일정하게 교반하여 균일한 농도로 유지한 후, GC 분석에 의해 순도를 측정하였으며, 수율은 주입한 초기 양을 기준으로 결정과 잔여액의 양으로부터 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

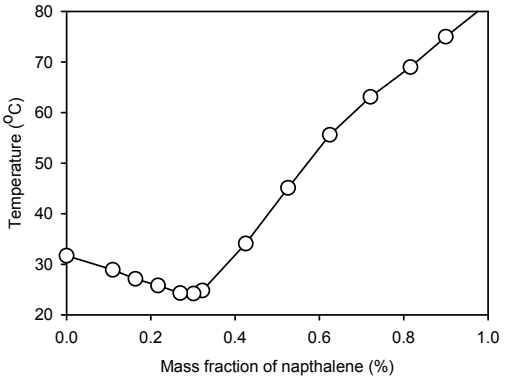
3.1. 나프탈렌과 2-메틸나프탈렌의 고액 상평형

용액결정화와 용융결정화의 분리정제에 앞서 상평형의 연구를 수행하였다. 전자는 사용한 용매에 관한 각 혼합물의 용해도를 측정하였으며, 후자는 혼합물을 사용하여 고-액 상평형을 측정하였다. 먼저 용액결정화를 위한 용해도를 측정 할 때 용매의 선정은 매우 중요한 데, 나프탈렌 계열이 포함된 혼합물의 용액결정화시 용매로는 알코올 계를 사용할 때 매우 선택적인 분리특성을 나타내는 것으로 알려져 있다[5]. 따라서 본 연구에서는 에틸알코올을 용매로 사용하여 용해도 실험을 실시하였다. Fig. 2의 (1)에는 용매로 에틸알코올을 사용하여 나프탈렌(NA) 단독 및 2-메탈나프탈렌을 나프탈렌에 5% 혼합한 95% 나프탈렌에 관해 용해도를 측정한 결과를 나타내었다. 이 Fig. 2(1)에서 알 수 있듯이, 각 경우에 용매에 관한 용해도는 온도가 증가함에 따라 급격히 증가하는 경향을 나타내었으며, 동일한 온도에서는 2-메틸나프탈렌을 혼합한 95% 나프탈렌이 나프탈렌 단독에 비해 용해도 값이 약간 큰 값을 나타내었다. 즉, 나프탈렌에 불순물인 2-메틸나프탈렌이 첨가됨에 따라 에틸알코올에 관한 용해도를 증가시키는 것으로 온도 변화에 따라 용해도 차이가 크기 때문에 용액결정화에 의해 원하는 온도로 냉각시키면 분리가 쉽게 이루질 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2의 (2)에는 용매를 첨가하지 않고 나프탈렌과 2-메틸나프탈렌의 2성분계에 관한 고액 상평형을 측정한 결과를 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있듯이, 고-액 상평형도는 열역학적 불순물(thermodynamic impurity)이 존재하지 않는 단순 공융계(simple eutectic system)를 형성하였으며, 공융점은 나프탈렌의 무게분율(x) 0.3에서 297.3 K이었다. 즉, 나프탈렌에 불순물인 2-메틸나프탈렌을 첨가함에 따라 불순물의 분배계수가 1 보다 작아져 혼합물의 융점이 내려가는 것을 알 수 있었다. 따라서 공융점 이외의 어느 지점에서 온도를 낮추어 결정화를 수행하면, 이론적으로는 순수한 물질과 혼합물 조성으로 분리가 이루어짐을 의미하며, 이는 용매를 사용하지 않는 용융결정화 방법에 의해 정제가 가능함을 알 수 있었으나, 실제조작에서는 결정화에 의한 분리가 평형상태가 아닌 동적인 상태이기 때문에 조업변수를 최적화하는 실험이 필요하다.



(1) Solubility curve using ethylalcohol



(2) Solid-liquid phase diagram

Fig. 2. Solid-liquid phase diagram and solubility curve using ethylalcohol in Naphthalene and 2-methylnaphthalene system (95% NA : 95% Naphthalene, NA : naphthalene).

3.2. 나프탈렌의 순도 및 결정의 수율에 관한 냉각속도의 영향

Fig. 3에는 용융결정화에서 냉각속도에 따른 결정에서 나프탈렌의 순도와 수율과의 관계를 나타내었다. 여기서 초기나프탈렌의 농도는 90%를 사용하였으며, 최종냉각온도인 308 K이다. 냉각속도가 증가함에 따라 수율은 급격하게 감소하였는데, 이는 외부재킷의 벽면온도가 높아 결정 성장을 방해하여 오히려 결정이 생성

되는 시간에 영향을 미친것으로 생각되며, 생성되는 결정의 수율은 나프탈렌의 순도와 유사한 경향을 나타내었다. 따라서 결정의 수율과 나프탈렌의 순도를 증가시키기 위해서는 냉각속도를 가능하면 낮게 유지시키면 유리하나, 너무 낮은 경우에는 조업시간이 상대적으로 길어지는 문제점이 있기 때문에 이를 잘 고려해야 함을 알 수 있었다. 따라서 이러한 관점에서 볼 때, 90%의 초기 나프탈렌 농도를 사용하여 0.1 K/min이하의 냉각속도에서 결정화 실험을 수행하는 경우에는 나프탈렌의 순도를 95% 이상으로 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다.

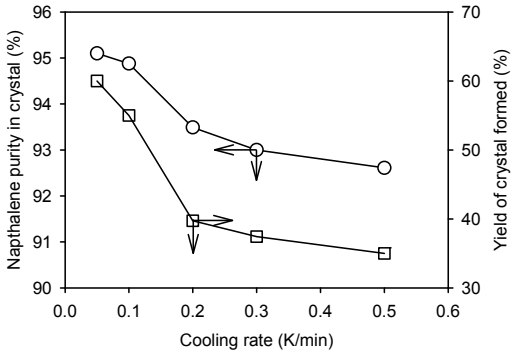


Fig. 3. Naphthalene purity in crystal and crystal yield against cooling rate in melt crystallization (initial naphthalene conc. = 90%, interval operating temperature=353 to 308 K, jacket wall temperature = 349 K).

Fig. 4에는 용융결정화에서 냉각속도를 달리하여 결정화 두께에 따른 유효분배계수(effective distribution coefficient, K_{eff})의 영향을 나타내었다. 유효분배계수는 결정화에서 분리효율을 나타내는 척도로 다음과 같이 나타내고 있다[12-13].

$$K_{eff} = \frac{X_{ic}}{X_{il}}$$

여기서, X_{ic}는 형성된 결정내의 불순물의 질량분율이며, X_{il}은 결정과 분리된 잔여용액의 불순물의 질량 분율이다. 즉, K_{eff}가 1인 경우에는 결정으로부터 불순물이 전혀 분리되지 않은 경우이며, K_{eff}가 0일 때에는 결정으로부터 불순물이 완전히 제거되는 경우이다. 이러한 유효분배계수는 평형상태의 분배계수를 의미하는 것은 아니며, 실질적으로 분리조작에서 얻어지는 분배계수를 의미한다. 본 연구에서 나프탈렌으로 2-메틸나프탈렌의 제거에 관한 실험결과에서는 결정두께에 따른 유효분배계수가 초기 0.7~0.9에서 시작하여 냉각속도와 관계없이 거의 선형적으로 0.35~0.6까지 감소하는 경향을 나타내었으며, 냉각속도가 낮은 경우 유효분배계수의 값은 상대적으로 작은 값을 나타내었다. 즉, 봉의 경막에 결정이 형성되는 초기에는 나프탈렌에 불순물인 2-메틸나프탈렌이 많이 포함되어 있으나, 결정이 점차 생성되면 이러한 불순물의 농도는 점차 낮아지는 것을 알 수 있었다.

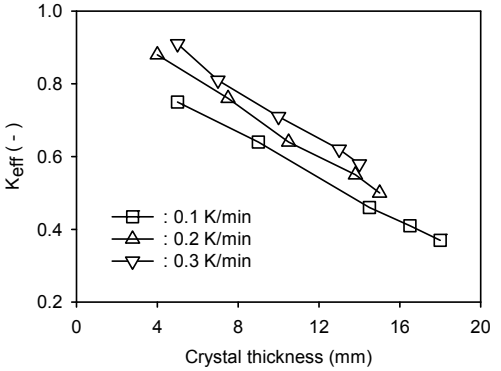


Fig. 4. K_{eff} against crystalline layer thickness with different cooling rate in melt crystallization (initial naphthalene conc. = 90%, interval operating temperature = 353 to 308 K, jacket wall temperature = 349 K).

Fig. 5에는 에틸알코올을 사용한 용액결정화에서 냉각속도의 변화가 나프탈렌의 순도와 수율에 미치는 영향을 나타내었다. 여기서 용매/초기 나프탈렌 혼합물의 비는 7(g/g)로 고정하였으며, 냉각속도는 0.1 ~ 1.0 K/min의 범위에서 실험을 수행하였다. 냉각속도를 증가시키면, 나프탈렌의 순도는 감소하는 경향을 나타내었으며, 고순도인 99% 이상을 유지하기 위해서는 0.5 K/min 이하로 유지해야 함을 알 수 있었다. 반면에, 수율은 냉각속도를 증가시킴에 따라 실험범위 내에서 58%에서 43%정도까지 감소하는 경향을 나타내었으며, 목표로 하는 나프탈렌의

순도를 99%이상 얻기 위해서는 결정의 수율이 48%이하로 수득되어야 됨을 알 수 있다.

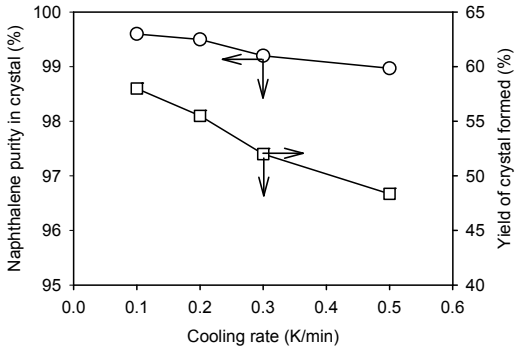


Fig. 5. Purity and yield of naphthalene crystal with cooling rate in solution crystallization (cooling rate = 0.1 K/min, initial naphthalene mixture = 95%, operating temperature = 313 K to 283 K, ethyl alcohol/initial naphthalene mixture = 7/1(g/g)).

3.2. 나프탈렌의 순도 및 결정의 수율에 관한 초기농도의 영향

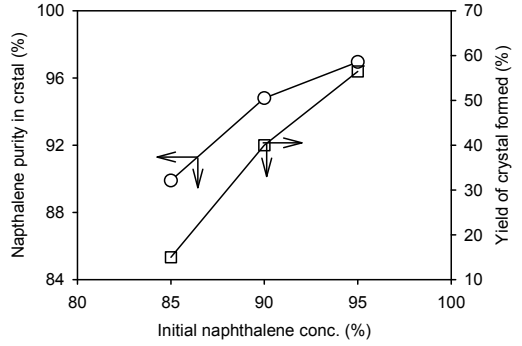


Fig. 6. Naphthalene purity in crystal and crystal yield against initial naphthalene concentration at 308K of final operating temperature in melt crystallization (cooling rate = 0.1 K/min, interval operating temperature = 353 to 308 K, jacket wall temperature = 351 K).

Fig. 6에는 용융결정화에서 나프탈렌의 초기농도에 따른 최종온도(308 K)에 도달하는 온도에서 결정의 나프탈렌 농도와 결정의 수율과의 관계를 나타내었다. 결정의 수율은 나프탈렌 농도가 높을 수 록 증가하는 경향을 나타내었으며, 나프탈렌 순도는 나프탈렌의 초기농도가 85%인 경우에는 약 5% 증가하였으나, 95%인 경우에는 약 2% 정도 증가하는 경향이었다. 이러한 이유는 85% 나프탈렌 농도의 경우가 95%에 비해 동일한 조건에서 수율이 상대적으로 증가하는데 기인한 것으로 생각된다.

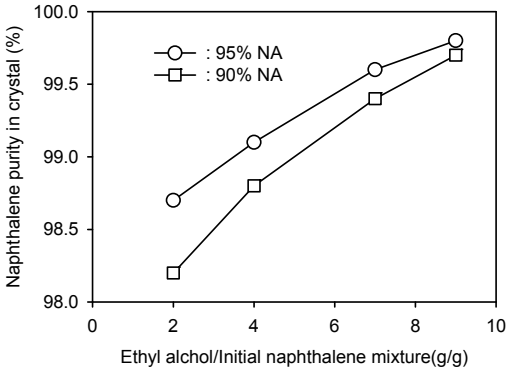


Fig. 7. Naphthalene purity in crystal with ethylalcohol/initial naphthalene mixture in solution crystallization (cooling rate = 0.1 K/min, operating temperature = 313 K to 283 K).

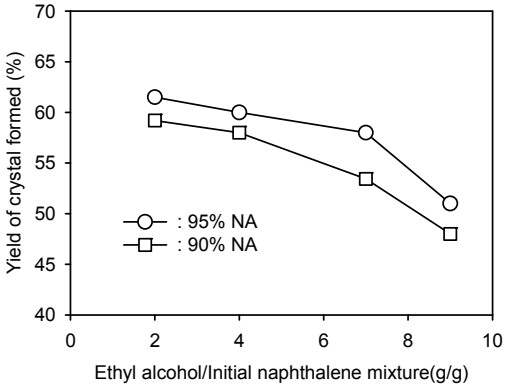


Fig. 8. Naphthalene yield with ethylalcohol/ initial naphthalene mixture in solution crystallization (cooling rate = 0.1 K/min, operating temperature = 313 K to 283 K).

또한 Fig. 7과 8에는 초기 나프탈렌 혼합물의 농도를 각각 90%, 95%로 고정하고, 용액결정화 후 나프탈렌의 순도와 수율에 관한 에틸알코올/초기 나프탈렌 혼합물의 무게비에 관한 영향을 나타내었다. 결정화 조작온도는 초기의 용액상태인 313 K로부터 283 K까지 냉각시켰다. 초기 나프탈렌 혼합물의 농도에 관계없이, 용매의 사용량을 증가시킬수록 나프탈렌의 순도는 증가하였으며, 수율은 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 초기 나프탈렌 혼합물의 농도가 90%인 경우에는 99% 이상으로 나프탈렌을 정제하기 위해서는 용매/초기나프탈렌의 비율을 6 이상으로 유지해야 하며, 95%인 경우에는 4 이상으로 유지하는 것이 적절함을 알 수 있었다. 즉, 초기 나프탈렌 혼합물의 농도가 높으면, 동일한 순도를 올리기 위해 용매는 더 적은 양이 필요함을 알 수 있었다. 그러나 용매의 사용에 따른 수율의 감소는 피할 수 없어 99% 순도를 얻기 위해선 결정의 수율은 약 55% 정도를 나타내었다. 결론적으로, 용매를 사용함에 따라 결정화 후 용매를 분리해야 하는 문제는 있지만 99%이상의 고순도 나프탈렌을 얻기 위해서는 적절한 양의 용매를 사용해야 하며, 냉각속도와 과냉각도를 최적화하는 것이 필요함을 알 수 있었다. 나프탈렌이 불순물로 내포되어 순도를 떨어뜨리게 되기 때문으로 생각된다. 따라서 목표로 하는 고순도 나프탈렌의 순도인 99%를 얻기 위해선 과냉각도는 15.6 K 이하로 유지해야 함을 알 수 있었다.

4. 결 론

나프탈렌으로부터 불순물인 2-메틸나프탈렌을 분리하기 위해, 봉형결정화기를 사용한 경막용융결정화 실험과, 에틸알코올을 용매로 사용한 용액결정화 실험을 수행하여, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 먼저 용융결정화 단계에서 나프탈렌 결정의 순도와 수율은 냉각속도에 크게 영향을 받았는 데, 냉각속도가 감소함에 따라 결정의 순도와 수율은 증가하는 경향을 나타내었으며, 불순물 제거 정도를 나타내는 유효 분배계수 값(K_{eff})은 냉각속도가 낮을 수록 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 용액결정화에서 나프탈렌의 순도는 냉각속도가 낮거나 용매의 양이 증가 할수록 증가하였으며, 초기 나프탈렌 혼합물의 순도 95%를 사용할 때 냉각속도 0.5 K/min 이하에서 고순도인 99% 이상으로 정제가 가능함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. K. J. Kim, J. W. Kim, J. K. Kim, and Y. H. Cheon, "Separation of Naphthalene from Solid Solution Mixture by Melt Crystallization," *J. Korean Ind. Eng. Chem.,* **13(1)**, 63 (2002).
2. J. Y. Koh, C. U. Kim, and S. J. Park, "Purification of Naphthalene from Naphthalene and 2-methylnaphthalene System by Layer Melt Crystallization." *Clean Technology,* **13(3)**, 157 (2006).
3. L. Zuber, and J. Lazecky, "Conserve Heat Consumption in Naphthalene Distillation," *Hydrocarbon Processing*, 55 (2005).
4. Tatsuya Nobusawa., Toshihide Suzuki., and Akinori Mastsuura, "Process for Producing 2-Methylnaphthalene." U. S. patent 5, 276, 234 (1994).
5. G. Wellinghoff, and K. Wintermantel, "Melt Crystallization: Theoretical Premises and Technical Limitations." *International Chemical Engineering,* **35(1)**, 17 (1994).
6. Nicholas P. Wynn, "Separate Organics by Melt Crystallization," *Chemical engineering Progress*, 52 (1992).
7. K. J. Kim, J. W. Kim, J. M. Lee, and S. J. Park, "Separation of Naphthalene from Naphthalene-Benzothiophene-Methanol System by Solution Crystallization." *J. Korean Ind. Eng. Chem.,* **37**(5), 692 (1999).
8. M. Matsuoka, T. Fukuda, Y. Takagi, and H. Takiyama, "Purification of Organic Solid Solutions by Melt Crystallization: Comparison between Layer and Suspension Crystallization," *J. of Crystal Growth,* **166**, 1035 (1996).
9. K. J. Kim, and J. Ulrich, "Impurity Distribution in a Solid-Liquid Interface during Static Layer Crystallization." *J of*

Colloid and Interface Science., **252**, 161 (2002).
10. K. J. Kim, and J. Ulrich, "A Quantitative Estimation of Purity and Yield of Crystalline Layers concerning Sweating operations." *J. of Crystal Growth.,* **234**, 551 (2002).
11. A. Chianese, P. Cipriani, and M. Parisi, "Purification of ε-Caprolactam by Means of a New Dry-Sweating Technique." *Chem. Eng. J.,* **87**, 187 (2002).
12. S. L. Kim, J. Y. Koh, C. U. Kim. J. C. Koh, S. J. Park, Y, J. Seo, and B. R. Choi, "Study on the Selection of Solvent for Purification of *p*-Dioxanone by Crystallization Method." *J. Korean. Ind. Eng. Chem.,* **16(4)**, 581 (2005).