

디메틸포름아마이드 용매와 초임계 이산화탄소 역용매를 사용한 RDX 고에너지 물질의 재결정

김창기, 이병철,* 이윤우,[†] 김현수[‡]

한남대학교 생명나노과학대학 나노생명화학공학과
305-811 대전광역시 유성구 전민동 461-6

[†]서울대학교 공과대학 화학생명공학부
151-742 서울시 관악구 신림동 산 56-1

[‡]국방과학연구소
305-150 대전시 유성구 조치원길 462

(2009년 11월 26일 접수; 2009년 12월 22일 수정본 접수; 2009년 12월 24일 채택)

Recrystallization of RDX High Energy Material Using N,N-Dimethylformamide Solvent and Supercritical CO₂ Antisolvent

Chang-Ki Kim, Byung-Chul Lee,* Youn-Woo Lee,[†] and Hyoun-soo Kim[‡]

Department of Chemical Engineering, Hannam University
461-6 Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-811, Korea

[†]School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University
San 56-1 Sillim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea

[‡]Agency for Defense Development
Jochiwon-gil 462, Yuseong-gu, Daejeon 305-150, Korea

(Received for review November 26, 2009; Revision received December 22, 2009; Accepted December 24, 2009)

요 약

초임계유체공정은 고폭화약이나 추진제로 사용되는 고에너지 물질을 미세입자로 제조하기 위한 새롭고 환경친화적인 방법으로 큰 관심을 받아 왔다. 본 연구에서는 고폭화약 대상물질로서 RDX (cyclotrimethylenetrinitramine)을 선정하여 초임계역용매 재결정공정을 이용하여 RDX를 미세입자로 제조하는 연구를 수행하였다. 제조된 입자의 크기와 형상에 미치는 초임계공정 운전변수의 영향을 관찰하였다. 본 연구에서는 RDX를 용해시키기 위한 유기용매로 N,N-dimethylformamide를 사용하였다. 초임계역용매 재결정공정에 의해 RDX 입자들의 크기는 10 μm 이하로 뚜렷하게 감소하였다. 본 연구에서 설정한 공정변수의 범위에서 재결정되는 RDX 입자들의 크기를 관찰한 결과, 313.15K, 150 bar, 그리고 주입용액에서의 RDX의 농도가 15 wt%일 때 가장 작은 RDX 입자가 재결정되었다.

주제어 : 고에너지 물질, 화약, RDX, 초임계유체, 재결정, 미세입자 제조

Abstract : Supercritical fluid processes have gained great attention as a new and environmentally-benign method of preparing the microparticles of energetic materials like explosives and propellants. In this work, RDX (cyclotrimethylenetrinitramine) was selected as a target explosive. The microparticle formation of RDX using supercritical anti-solvent (SAS) recrystallization process was performed and the effect of operating variables on the size and morphology of prepared particles was observed. N,N-Dimethylformamide was used as organic

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bclee@hnu.kr

solvent for dissolving the RDX. The size of the RDX particles decreased remarkably up to less than 10 μm by SAS recrystallization. In the range of operating conditions of the SAS process studied in this work, the finest RDX particles were obtained at 313.15K, 150 bar, and 15 wt% RDX concentration in feed solution.

Keywords : High energy material, Explosive, RDX, Supercritical fluid, Recrystallization, Microparticle formation

1. 서 론

고폭화약이나 추진제와 같은 고에너지 물질은 군수용은 물론 민수용으로도 널리 사용되고 있는데, 고성능의 둔감화약의 개발에 대한 많은 요구가 있어 왔다. 화약입자의 크기, 형상 및 내부 결합은 화약 결정의 매우 중요한 성질이다. 고폭화약이나 추진제의 원료화약으로 사용되는 고에너지 물질은 열이나 충격에 약하고 분쇄하기가 어려워 파쇄, 분쇄, 용액재결정, 또는 분사결정화와 같은 기존의 기술로는 낮은 수율뿐 아니라 크기, 분포도 및 형상 조절의 어려움 등 많은 문제점이 제기되고 있다[1,2]. 최근 이와 같이 재결정이 어려운 폭약 및 추진제 등에 적용될 수 있는 새로운 청정공정으로 초임계유체를 이용한 재결정기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[3-5].

초임계유체를 이용하는 재결정기술은 잔존 용매에 의한 오염에 대한 우려가 거의 없고, 기계적 손상이나 열에 의한 분해의 문제점이 없는 등 많은 장점을 가지고 있어 화약입자의 제조에 적합하다[6]. 무엇보다도 초임계공정의 장점은 압력 또는 온도 등 공정조건을 조절함에 따라 입자 크기, 분포도 및 형상 등을 제어할 수 있다는 것이다. 초임계재결정공정의 핵심기술은 초임계유체의 용해력을 급격하게 변화시킴으로써 초임계유체에 용해되어 있는 고에너지 물질의 과포화도(supersaturation)와 핵생성(nucleation) 속도를 변화시켜 다양한 형상과 크기를 갖는 미세입자를 생성시키는 것으로서, 이는 초임계공정만이 가질 수 있는 독특한 기술이다.

이 기술은 크게 두 가지로 분류될 수 있는데, 첫 번째 방법은 초임계역용매(SAS; supercritical anti-solvent)공정으로 초임계유체를 역용매로 사용하는 방법이다 [7-9]. 이 공정은 고에너지 물질이 초임계유체에 용해되지 않는 경우에 적용될 수 있는 방법으로, 초임계유체와 완전히 혼합될 수 있는 일반 유기용매에 고에너지 물질을 용해시킨 후, 용액을 초임계유체상으로 노즐을 통해 분사시키면, 유기용매는 초임계유체와 혼합되고 고에너지 물질은 과포화되어 침전되면서 미세입자로 만들어진다. 두 번째 방법은 초임계유체를 용매로 사용하여 재결정시키는 초임계용액 급속팽창(RESS; rapid expansion of supercritical solution) 공정으로 고에너지 물질이 초임계유체에 상당량 용해될 수 있는 경우에 적용할 수 있는 방법이다[10,11]. 용질인 고에너지 물질을 먼저 초임계유체에 용해시킨 후, 용액을 초음속으로 노즐을 통해 팽창시킴으로써 용질의 과포화 상태를 유발시켜 작고 균일한 미세입자를 제조한다. 특히 SAS 재결정 기술은 일반 용매보다 확산속도가 매우 높은 초임계유체를 사용하여 용질의 빠른 과포화도와 작은 입자들의 침전을 만들기 때문에 마이

크론 크기로 잔존 용매가 없는 미세입자를 제조할 수 있는 효과적인 기술이다.

연구에서는 군수용뿐만 아니라 산업용으로도 널리 사용되는 고에너지 화약물질인 RDX (cyclotrimethylenetrinitramine)를 대상으로 초임계역용매 재결정 방법으로 미세입자를 제조하는 연구를 수행하였다. RDX 화약은 백색의 결정형 고체로서 물에는 용해되지 않으며 dimethylsulfoxide, *N,N*-dimethylformamide, cyclohexanone 등과 같은 유기용매에는 매우 잘 용해되는 성질을 가지고 있다. 순수한 RDX는 충격이나 마찰에 의한 기폭에 매우 민감하여, 결정을 왁스, 오일 또는 그리스 등과 같은 물질로 코팅시켜 줌으로써 둔감하게 된다. 화약의 민감도는 결정의 크기, 형태 및 결합여부와 같은 성질에 의해 영향을 받는다[12]. 본 연구에서는 *N,N*-dimethylformamide (DMF)를 용매로 사용하고 이산화탄소를 역용매로 사용하는 초임계역용매 방법을 이용하여 고압용기에서 RDX 미세입자를 제조하였으며, 제조되는 입자의 크기 및 형상에 미치는 공정 변수의 영향을 관찰하였다.

2. 실 험

2.1. 재료

본 연구에서 사용한 RDX화약 실험재료는 국방과학연구소로부터 제공받았으며, 용매로 사용된 DMF (순도 99.9%)와 역용매로 사용된 이산화탄소는 각각 Aldrich Chemical과 세보에너지로부터 구입하였다. RDX 화약에 대한 일반적인 화학정보와 물성을 Table 1[13]에 수록하였으며, 화약구조를 Figure 1에 나타내었다. 화약과 시약 및 가스는 더 이상의 정제 없이 그대로 사용하였다.

Table 1. Physical properties of RDX[13]

Property	Data value
Molecular weight	222.1
Melting temperature (K)	
Type A RDX	475.15 - 477.15
Type B RDX	465.15 - 466.15
Decomposition temperature (K)	486.15
Thermal ignition temperature (K)	533.15
Crystal density at 293.15K (kg/m^3)	1,820
Energy of formation (kJ/kg)	+417
Enthalpy of formation (kJ/kg)	+318

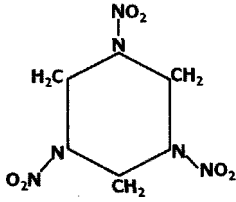


Figure 1. Chemical structure of RDX.

2.2. 실험장치 및 방법

초임계역용매 재결정법을 이용하여 RDX를 재결정시켜 미세 입자로 제조하기 위한 실험장치를 Figure 2에 나타내었다[14]. 이 장치 중에서 가장 핵심이 되는 부분은 재결정기(recrystallizer)로서 RDX를 DMF 용매에 녹인 용액과 고압의 이산화탄소를 분사하는 노즐이 내부에 설치되어 있고 압력계와 온도계가 연결되어 있는 실린더 모양의 고압용기이다. 재결정기의 부피는 약 250 mL이며, 재결정기의 하부에 배출구가 설치되어 있고 재결정되는 입자들을 포집하기 위하여 재결정기 내벽에 thimble filter를 삽입하였다. 재결정기의 상부 주입부에 설치되어 있는 노즐은 화약용액과 이산화탄소를 동시에 분사(co-current injection)시킬 수 있도록 이중관 형태의 구조로 되어 있으며, 내부관(1.588 mm O.D. × 0.762 mm I.D.)을 통하여 화약용액이 분사되고 외부관(0.635 mm O.D. standard stainless steel tubing)을 통해 고압 상태의 이산화탄소가 분사된다. 압력은 재결정기의 상부에 부착되어 있는 piezoresistive pressure transmitter (Keller Druckmesstechnik, type PA-21R, 최대 압력 60 MPa)를 사용하여 측정하였다. 재결정기의 온도는 용기 내부로 삽입되어 있는

RTD에 의해 감지되며, 재결정기의 하부에 설치되어 있는 전기 히터에 의해 가열된다. 초임계재결정 실험장치는 재결정기 외에도 액체상태의 이산화탄소를 재결정기로 정량적으로 주입하고 원하는 압력까지 가압할 수 있는 syringe-type 고압펌프(ISCO model 260D), 화약이 용해된 용액을 주입하기 위한 고압펌프, 재결정기의 압력을 일정하게 유지시켜 주는 back-pressure regulator (Tescom model 26-1722-24), 그리고 이산화탄소의 유량을 측정할 수 있는 장치 등으로 구성되어 있다.

초임계재결정 실험장치를 사용하여 RDX 미세입자를 제조하는 실험방법을 간략하게 기술하면 다음과 같다. 먼저 ISCO 펌프를 작동시켜 액체 이산화탄소를 재결정기로 연속 주입시키면서 back-pressure regulator를 조정하여 재결정기의 압력을 원하는 압력으로 맞추어 준다. 재결정기로 공급되는 이산화탄소의 유량과 재결정기의 압력 및 온도, 교반기의 속도가 일정하게 유지되는 정상상태에 도달하면 DMF 용매에 용해된 RDX 용액을 일정한 유속으로 재결정기로 주입시켜 노즐을 통해 분사시킨다. RDX 용액은 노즐을 통하여 초임계 상태의 이산화탄소 역용매 상으로 분사된 직후, 용매는 이산화탄소와 혼합되어 추출되고 RDX는 과포화 상태가 되어 미세입자로 재결정된다. 이렇게 생성된 미세입자는 재결정기 내부에 삽입된 thimble filter에서 수거된다. 원하는 실험시간 동안 용액을 분사시켜 충분한 양의 미세입자를 얻은 후, 용액의 주입을 중단하고 재결정기의 압력을 실험 압력으로 계속 유지시키면서 충분한 시간 동안 이산화탄소만을 계속 흘려 보내 화약 입자에 잔존할 수 있는 용매를 제거해 준다. 실험 종료 후 재결정기의 압력을 상압으로 내려 주고 재결정기를 해체하여 화약 입자를 포집한 후 입자의 크기와 형태 등을 분석한다.

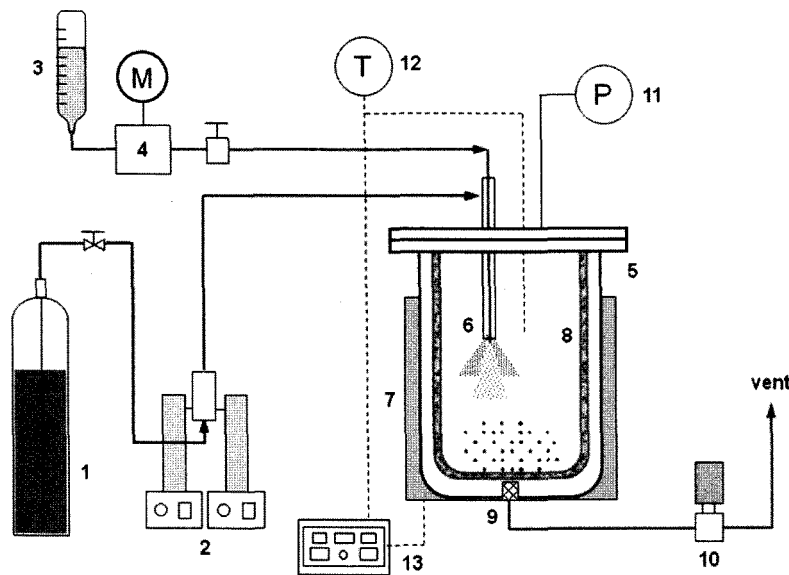


Figure 2. A schematic diagram of the experimental apparatus for SAS recrystallization.

- | | | |
|---------------------------------|-------------------|-----------------------------|
| 1. CO ₂ cylinder | 6. Nozzle | 10. Back pressure regulator |
| 2. CO ₂ feeding pump | 7. Heater | 11. Pressure gauge |
| 3. RDX + solvent solution | 8. Thimble filter | 12. Temperature indicator |
| 4. RDX solution feeding pump | 9. Metal filter | 13. Controller |
| 5. Recrystallizer | | |

Table 2. Experimental conditions for preparing RDX particles by SAS recrystallization

Operating variable	Experimental condition
Temperature (K)	303.15, 313.15, 323.15
Pressure (MPa)	10, 15, 20
CO ₂ flow rate (ml/min)	15 (at 15 MPa and 285.15K)
RDX solution feed rate (ml/min)	2
RDX solution concentration (wt%)	5, 10, 15

2.3. 미세입자의 분석 방법

제조된 RDX 입자를 평가하기 위하여 scanning electron microscopy (SEM: 일본 Hitachi 사의 model S-3000N)를 사용하여 입자의 크기 및 형태를 정성적으로 관찰하였으며, 이미지 분석 소프트웨어가 장착된 현미경(일본 Nikon 사의 model E100)을 사용하여 입자의 평균크기 및 크기 분포를 정량적으로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

초임계 역용매 재결정 방법을 이용하여 여러 가지 공정조건을 변화시켜 가면서 RDX를 미세입자로 재결정시키는 연구를 수행하였으며, 본 연구에서 수행한 실험 조건은 Table 2에 나타내었다. Figure 3은 초임계재결정공정으로 재결정시키기 전 RDX 입자의 SEM 사진이다. 재결정 전 RDX 입자는 50~200 μm 크기의 자갈 모양을 보이고 있다.

Figure 4는 DMF를 용매로 사용하고 초임계이산화탄소를 역용매로 사용하는 초임계역용매 재결정공정으로 RDX 미세입자를 제조하였을 때, 재결정 온도가 입자의 크기 및 형상에 미치는 영향을 SEM 사진을 통해 관찰한 것이다. 다른 실험 조건들은 15 MPa, 15 wt%의 용액농도, 15 ml/min의 CO₂ 공급속도, 2 ml/min의 용액 주입 속도에서 일정하게 유지되었다. 초임계역용매 재결정에 의해 둥글고 긴 형태의 RDX 입자가 제조되었으며, 본 연구에서 수행한 실험온도 범위에서는 제조된 입자들의 형상은 온도에 의해 크게 영향을 받지 않았다. 또한 303.15 K와 313.5 K에서 재결정된 입자들은 비슷한 크기를 보였으나 323.15 K에서 재결정된 입자들의 크기는 다소 커지는 것으로 나타났다. 이는 온도가 감소함에 따라 공기역학적 힘과 파괴(break up)을 증가시키는 높은 기체 밀도에 기인하여

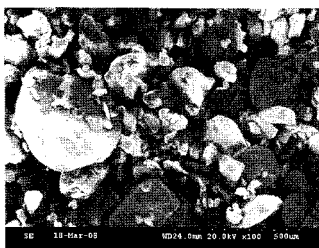


Figure 3. SEM image of unprocessed RDX particles.

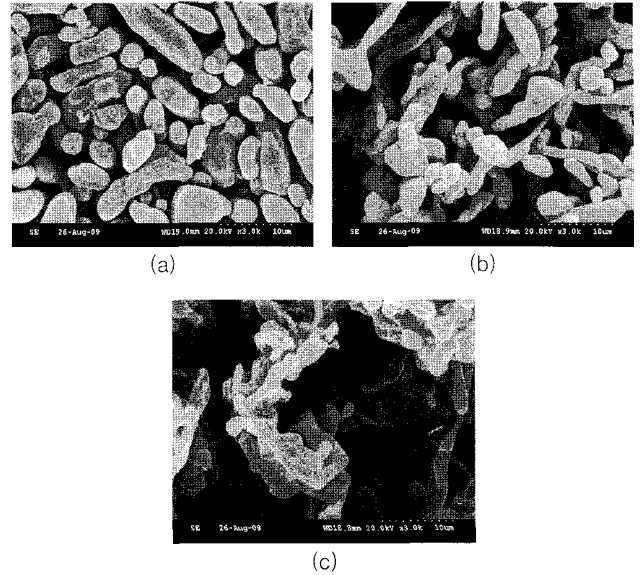


Figure 4. SEM images of SAS-processed RDX particles. The effect of recrystallization temperature on the size and shape of particles is given at (a) 303.15 K (b) 313.15 K and (c) 323.15 K. Other experimental conditions of the SAS process for preparing RDX particles are as follows: pressure of 15 MPa, RDX concentration of 15 wt% in feed solution, CO₂ feed rate of 15 ml/min at 285.15 K and system pressure, and solution feed rate of 2 ml/min.

비교적 작은 액적이 생성되기 때문인 것으로 사료된다. 또한 온도 증가는 점도의 감소와 확산성의 증가를 야기시키기 때문에 원자화(atomization)에 의해 생성되는 작은 액적(droplet)과 그 주위를 둘러싸고 있는 CO₂ 사이의 물질전달은 RDX 입자들에 효과적인 영향을 준다. 다시 말해, 더 작은 액적과 그 주위의 CO₂ 간의 향상된 물질전달 때문에 온도를 감소시켜 이산화탄소의 밀도를 증가시킴으로써 더 작은 RDX 입자들이 얻어질 수 있다.

Figure 5는 DMF를 용매로 사용하고 초임계 CO₂를 역용매로 사용하는 SAS 공정으로 RDX 미세입자를 제조하였을 때 재결정 압력이 입자의 크기 및 형상에 미치는 영향을 보여준 것으로서, 역시 둥글고 긴 형태의 RDX 입자가 형성되었다. 313.15 K의 일정한 온도에서 압력이 10 MPa에서 15 MPa로 증가함에 따라 RDX 입자의 크기가 다소 감소하였는데, 이는

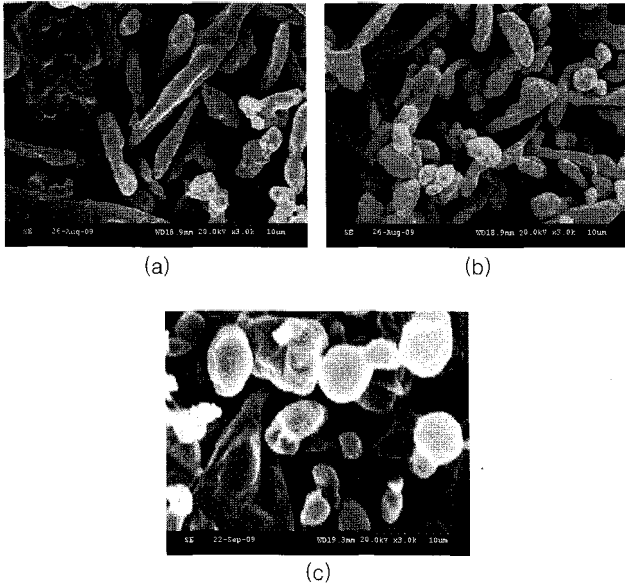


Figure 5. SEM images of SAS-processed RDX particles. The effect of recrystallization pressure on the size and shape of particles is given: (a) 10 MPa, (b) 15 MPa and (c) 20 MPa. Other experimental conditions of the SAS process for preparing RDX particles are as follows: temperature of 313.15 K, RDX concentration of 15 wt% in feed solution, CO₂ feed rate of 15 ml/min at 285.15 K and the system pressure, and solution feed rate of 2 ml/min.

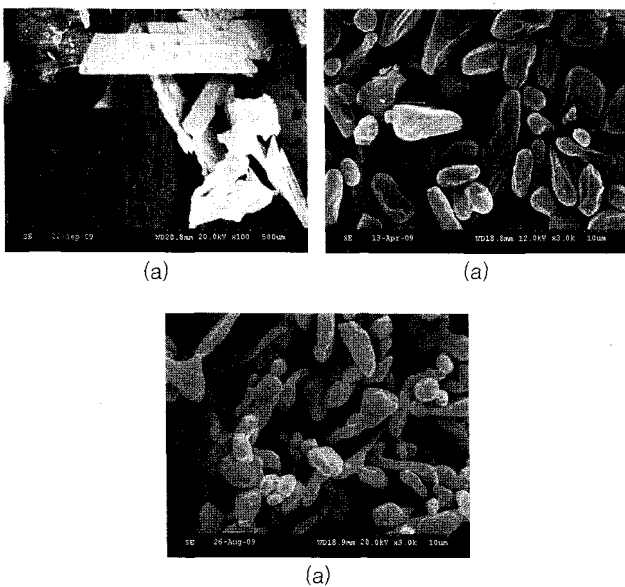


Figure 6. SEM images of SAS-processed RDX particles. The effect of RDX concentration in the feed solution on the size and shape of particles is given at (a) 5 wt%, (b) 10 wt% and (c) 15 wt%. Other experimental conditions of the SAS process for preparing RDX particles are as follows: temperature of 313.15 K, pressure of 15 MPa, CO₂ feed rate of 15 ml/min at 285.15 K and the system pressure, and solution feed rate of 2 ml/min.

Table 3. Mean particle sizes of the SAS processed RDX particles

Operating conditions in SAS			Mean particle size (μm)
Pressure (MPa)	Temperature (K)	RDX concentration in feed solution (wt%)	
15	303.15	15	3.6
15	313.15	15	3.3
15	323.15	15	6.6
10	313.15	15	4.2
20	313.15	15	3.6
15	313.15	10	3.9

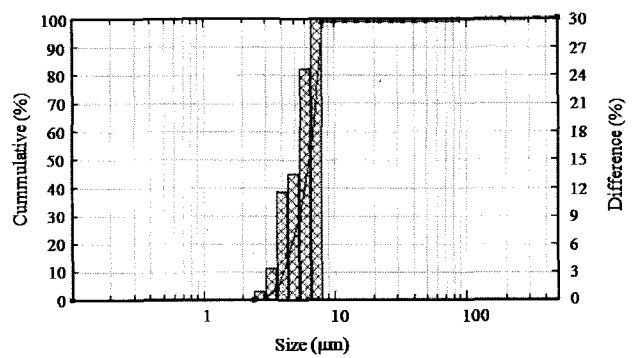


Figure 7. Particle size distribution of the RDX particles prepared at the following SAS conditions: pressure of 15 MPa, temperature of 313.15 K, RDX concentration in the feed solution of 15 wt%, CO₂ feed rate of 15 ml/min, and solution feed rate of 2 ml/min.

온도의 영향에서와 같이 일정한 온도에서 압력의 증가로 인해 CO₂의 밀도가 증가함으로써 생성되는 RDX 액적과 주변 CO₂ 사이의 물질전달이 향상되기 때문인 것으로 판단된다.

DMF 용매를 사용하여 SAS 공정으로 RDX 미세입자를 제조하였을 때, 재결정기로 도입되는 RDX 용액의 농도가 입자의 크기 및 형상에 미치는 영향을 Figure 6에 나타내었다. DMF에 녹인 RDX의 농도가 5 wt%인 경우에는 수백 μm 의 크고 긴 판상형의 입자가 제조되었으며, 10 wt%와 15 wt%의 농도에서는 작고 둥근 형태의 입자가 제조되었다. 10 wt%의 농도보다 15 wt%의 농도에서 더 작은 크기의 RDX 입자가 제조되었다. 이상과 같이 초임계역용매 재결정공정으로 제조한 RDX 입자의 형태는 재결정시키기 전의 입자의 형태와 매우 다르다는 것을 알 수 있었으며, 입자의 평균 크기도 재결정시키기 전 수십 내지는 수백 μm 크기였으나, 초임계 방법으로 재결정시킨 결과 수 μm 크기로 크게 감소하였다.

Figure 7은 DMF를 용매로 사용하여 초임계역용매 방법으로 제조된 RDX 입자의 크기 및 크기분포를 분석한 결과의 한 예로서, 한 가지 공정조건에 대한 분석결과만을 대표적으로 보여주었다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 2~10 μm 사이 크기의

입자가 제조되었다는 것을 알 수 있다. 또한 여러 가지 초임계 공정 조건에 따라 재결정된 RDX 입자들에 대한 평균 입자크기를 Table 3에 수록하였다. 표에서 볼 수 있듯이 공정조건에 따라 평균 직경이 작게는 3.3 μm 에서 크게는 6.6 μm 의 입자가 형성된 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

DMF를 용매로 사용하고 초임계 이산화탄소를 역용매로 사용하는 초임계역용매 재결정 방법을 이용하여 RDX 미세입자를 제조하는 연구를 수행하였다. 여러 가지 초임계공정 조건들, 즉, 재결정 온도 및 압력, 그리고 주입 용액에서의 RDX의 농도를 변화시켜 가면서 재결정되는 RDX 입자들의 크기 및 형상에 미치는 공정 변수들의 영향을 관찰하였다. 재결정 전 수십 내지는 수백 μm 크기의 자갈 모양을 보이는 RDX 입자들을 초임계공정으로 재결정시켰을 때, 10 μm 이하의 둥근 모양의 RDX 입자들로 재결정되었다. 따라서 초임계공정으로 RDX를 재결정시키는 경우 상당한 정도로 입자 크기가 감소한다는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서 설정한 공정변수의 범위에서 재결정되는 RDX 입자들의 크기를 관찰한 결과, 313.15 K, 15 MPa, 그리고 주입용액에서의 RDX의 농도가 15 wt%일 때 가장 작은 RDX 입자가 재결정되었다.

감 사

연구는 한남대학교 2009학년도 교비학술연구비의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Teipel, U., "Production of Particles of Explosives," *Propell. Explos. Pyrot.*, **24**, 134-139 (1999).
2. Teipel, U., and Mikonsaari, I., "Size Reduction of Particulate Energetic Material," *Propell. Explos. Pyrot.*, **27**, 168-174 (2002).
3. Teipel, U., Förter-Barth, U., Gerber, P., and Krause, H. H., "Formation of Particles of Explosives with Supercritical Fluids," *Propell. Explos. Pyrot.*, **22**, 165-169 (1997).
4. Pourmortazavi, S. M., and Hajimirsadeghi, S. S., "Application of Supercritical Carbon Dioxide in Energetic Materials," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 6523-6533 (2005).
5. Teipel, U., Kröber, H., and Krause, H. H., "Formation of Energetic Materials Using Supercritical Fluids," *Propell. Explos. Pyrot.*, **26**, 168-173 (2001).
6. Beckman, E. J., "Supercritical and Near-critical CO₂ in Green Chemical Synthesis and Processing," *J. Supercrit. Fluids*, **28**, 121-191 (2004).
7. Teipel, U., Förter-Barth, U., and Krause, H. H., "Crystallization of HMX-Particles by Using the Gas Anti-Solvent-Process," *Propell. Explos. Pyrot.*, **24**, 195-198 (1999).
8. Lee, S., Kim, M.-S., Kim, J. S., Park, H. J., Woo, J. S., Lee, B.-C., and Hwang, S.-J., "Controlled Delivery of a Hydrophilic Drug from a Biodegradable Microsphere System by Supercritical Anti-Solvent Precipitation Technique," *J. Microencapsul.*, **23**, 741-749 (2006).
9. Park, S.-J., and Yeo, S.-D., "Recrystallization of Phenylbutazone Using Supercritical Fluid Antisolvent Process," *Korean J. Chem. Eng.*, **25**, 575-580 (2008).
10. Stepanov, V., Krasnoperov, L. N., Elkina, I. B., and Zhang, X., "Production of Nanocrystalline RDX by Rapid Expansion of Supercritical Solutions," *Propell. Explos. Pyrot.*, **30**, 178-183 (2005).
11. Thakur, R., and Gupta, R. B., "Formation of Phenytoin Nanoparticles Using Rapid Expansion of Supercritical Solution with Solid Cosolvent (RESS-SC) Process," *Int. J. Pharm.*, **308**, 190 (2006).
12. Teipel, U., *Energetic Materials*, Chapter 3, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
13. Akhavan, J., *The Chemistry of Explosives*, 2nd ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2004.
14. Kim, C.-K., Lee, B.-C., Lee, Y.-W., and Kim, H. S., "Solvent Effect on Particle Morphology in Recrystallization of HMX (Cyclotetramethylenetetranitramine) Using Supercritical Carbon Dioxide as Antisolvent," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**, 1125-1129 (2009).