



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0123647
(43) 공개일자 2020년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 23/72 (2006.01) B01J 23/00 (2006.01)
 B01J 35/00 (2006.01) B01J 37/03 (2006.01)
 B01J 37/08 (2006.01) C06D 5/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 B01J 23/72 (2013.01)
 B01J 23/002 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0046791
 (22) 출원일자 2019년04월22일
 심사청구일자 2019년04월22일

(71) 출원인
 국방과학연구소
 대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160 (수남동)

공주대학교 산학협력단
 충청남도 공주시 공주대학교로 56 (신관동)

(72) 발명자
 이정섭
 대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160(수남동)
 전종기
 충청남도 천안시 서북구 불당11로 82, 601동 1301호(불당동, 대원칸타빌아파트)
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
 특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **헥사알루미늄네이트-함유 촉매, 그의 제조방법 및 그를 이용한 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제를 분해하는 방법**

(57) 요약

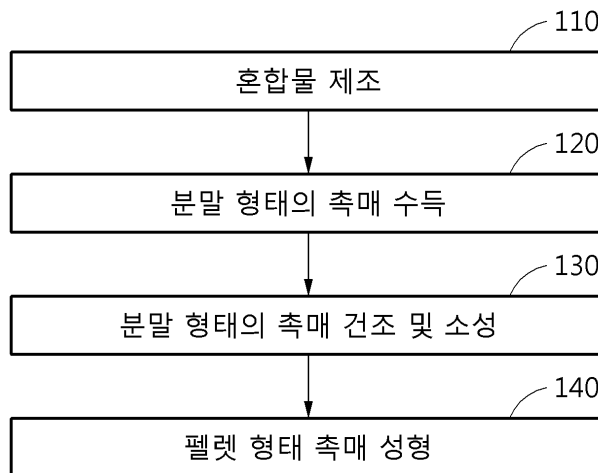
본 발명은, 헥사알루미늄네이트-함유 촉매, 그의 제조방법 및 그를 이용한 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제를 분해하는 방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 헥사알루미늄네이트-함유 촉매는, 하기 화학식 1로 표시된다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M은 Cu, Pt 또는 Ir이고, a는 스트론튬 원자의 몰비, b는 란타넘 원자의 몰비, c는 알루미늄 원자의 몰비에 상응하는 값을 가지고, a/c는 0.1 내지 1.0이고, b/c는 0.01 내지 0.15이고, Cu의 몰비는 c 대비 0.05 내지 1.0이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 35/002 (2013.01)

B01J 37/0009 (2013.01)

B01J 37/031 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

C06D 5/04 (2013.01)

B01J 2523/24 (2013.01)

B01J 2523/31 (2013.01)

B01J 2523/3706 (2013.01)

(72) 발명자

김문정

충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24, 9공학
관 1013호(부대동, 공주대학교 천안공과대학)

허수정

충청남도 천안시 서북구 천안대로 1223-24, 9공학
관 1013호(부대동, 공주대학교 천안공과대학)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 헥사알루미늄네이트-함유 촉매:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M은 Cu, Pt 또는 Ir이고, a는 스트론튬 원자의 몰비, b는 란타넘 원자의 몰비, c는 알루미늄 원자의 몰비에 상응하는 값을 가지고, a/c는 0.1 내지 1.0이고, b/c는 0.01 내지 0.15이고, Cu의 몰비는 c 대비 0.05 내지 1.0이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 M은 상기 헥사알루미늄네이트-함유 촉매 중 5 중량% 내지 40 중량%인 것인,
헥사알루미늄네이트-함유 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 헥사알루미늄네이트-함유 촉매는,

비드, 펠렛 및 과립 형태로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것이고,

1.5 kg/mm² 내지 2.5 kg/mm²의 압축강도를 가지는 것이고,

고내열성 및 저온 분해 활성을 가지는 것인,

헥사알루미늄네이트-함유 촉매.

청구항 4

물에 금속 화합물, 스트론튬 화합물, 란타넘 화합물 및 알루미늄 화합물을 용해하여 혼합물을 제조하는 단계;

상기 혼합물을 침전시키고 숙성시킨 후, 분말 형태의 촉매를 수득하는 단계;

상기 수득한 분말 형태의 촉매를 건조 및 소성하는 단계; 및

상기 소성한 분말 형태의 촉매를 펠렛 형태의 촉매로 성형하는 단계;

를 포함하는,

헥사알루미늄네이트-함유 촉매의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 금속 화합물은, 구리 화합물, 백금 화합물 및 이리듐 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

헥사알루미늄네이트-함유 촉매의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 구리 화합물은, 산화구리, 수산화구리, 황화구리, 염화구리, 질산구리, 브롬화구리 및 요오드화구리로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것이고,

상기 백금 화합물은, 헥사클로로백금산, 디클로로백금, 에틸렌디아민백금, 디클로로비스백금, 트리페닐포스핀백금, 백금 아세틸아세토네이트, 브롬화백금, 염화백금, 산화백금, 질산백금, 황산백금 및 시안화백금으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것이고,

상기 이리듐 화합물은, 질산이리듐, 황산이리듐 및 초산이리듐으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

헥사알루미늄네이트-함유 촉매의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 스트론튬 화합물은, 산화스트론튬, 황화스트론튬, 질산스트론튬 및 수산화스트론튬으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

헥사알루미늄네이트-함유 촉매의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 란타넘 화합물은, 질산란타넘, 염화란타넘, 황화란타넘, 수산화 란타넘 및 아세트산 란타넘으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

헥사알루미늄네이트-함유 촉매의 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 알루미늄 화합물은, 산화알루미늄, 질산알루미늄, 황산알루미늄, 수산화알루미늄, 알루미늄에틸레이트, 인산알루미늄 및 염화알루미늄으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

헥사알루미늄네이트-함유 촉매의 제조방법.

청구항 10

제4항에 있어서,

상기 혼합물의 침전은 염기성 침전제를 포함하여 침전물을 생성하는 것이고,

상기 염기성 침전제는, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄, 암모니아 기체, 탄산수소암모늄,

탄산암모늄, 옥살산나트륨, 옥살산칼륨 및 옥살산암모늄으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

헥사알루미늄네이트-함유 촉매의 제조방법.

청구항 11

제4항에 있어서,

상기 소성 온도는 1000 °C 내지 1400 °C 인 것인,

헥사알루미늄네이트-함유 촉매의 제조방법.

청구항 12

제4항에 있어서,

상기 소성한 분말 형태의 촉매를 펠렛 형태의 촉매로 성형하는 단계는,

상기 소성한 분말 형태의 촉매, 슈도보에마이트 젤, 몬트모릴로나이트, 메틸셀룰로오스 및 카르복시메틸셀룰로오스를 혼합하여 성형하는 것인,

헥사알루미늄네이트-함유 촉매의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 소성한 분말 형태의 촉매에 대한 슈도보에마이트의 중량비는 0.04 내지 0.12인 것이고,

상기 분말 형태의 촉매에 대한 몬트모릴로나이트의 중량비는 0.1 내지 1.5인 것이고,

상기 분말 형태의 촉매에 대한 메틸셀룰로오스의 중량비는 0.01 내지 0.1인 것이고,

상기 분말 형태의 촉매에 대한 카르복시메틸셀룰로오스의 중량비는 0.01 내지 0.05인 것인,

헥사알루미늄네이트-함유 촉매의 제조방법.

청구항 14

하기 화학식 1로 표시되는 헥사알루미늄네이트-함유 촉매를 이용하여 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제를 분해하는 단계를 포함하는, 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제를 분해하는 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M은 Cu, Pt 또는 Ir이고, a는 스트론튬 원자의 몰비, b는 란타넘 원자의 몰비, c는 알루미늄 원자의 몰비에 상응하는 값을 가지고, a/c는 0.1 내지 1.0이고, b/c는 0.01 내지 0.15이고, Cu의 몰비는 c 대비 0.05 내지 1.0이다.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제의 분해 온도는 100 °C 이하인 것인,

암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제를 분해하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 헥사알루미늄에이트-함유 촉매를 이용하여 반복적으로 열처리한 후에도 상기 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제의 저온 분해 활성이 저하되지 않고, 상기 헥사알루미늄에이트-함유 촉매의 형태가 유지되는 것인,

암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제를 분해하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 헥사알루미늄에이트-함유 촉매, 그의 제조방법 및 그를 이용한 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제를 분해하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 암모늄디니트르아미드는 암모늄이온과 디니트르아미드 이온으로 구성되는 이온성 물질이며, 일반적으로 실온에서 고체 형태로 존재하는 수용성 물질이지만, 물의 비점 이하에서 용융하며, 물에 용해했을 때 매우 강력한 이온간 상호 작용을 나타낸다. 암모늄디니트르아미드를 주성분으로 하는 단일추진제 (이하 '암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제'로 칭함)에 열을 가하면 이산화탄소, 수증기 및 질소로 분해되며 열을 발생시켜서 추진제로 사용된다. 친환경적인 추진제로 분류되는 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제는 추진제 자체로써 독성이 적어 취급이 용이하고 다른 독성 추진제 취급 시 요구되는 특별한 안전장치가 요구되지 않으므로 저렴한 비용으로 취급할 수 있다. 보통 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제는 암모늄디니트르아미드 수용액, 연료 및 용액 안정제로 구성되어 있으며, 고성능 녹색 추진제(High Performance Green Propellant; HPGP) 라고 부른다. 그러나, 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제는 수분 함량이 높기 때문에 점화가 매우 어렵다는 단점이 존재한다. 따라서, 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제를 사용하는 추력기에서 점화를 하기 위해서는 최소 200 ℃ 이상으로 가열해서 단일추진제를 분해해야 한다. 분해 온도를 가능한한 낮추는 것이 유리하기 때문에 촉매를 사용하여 가열 온도를 낮추는 것이 필요하다. 또한, 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제가 분해가 되어 점화가 되면 촉매 베드의 온도가 1,200 ℃ 이상의 고온으로 올라가게 된다. 따라서, 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제 분해 방법이 우주선 및 인공위성 등에서 일련의 간헐적인 분해를 위해 사용되는 경우, 저온에서 촉매 활성을 발현해야 하는 것은 물론이고, 고온에서의 열적 저항을 갖추어야 하는 것이 필수적이다. 이에 따라, 고온에서도 열적, 화학적 안정성을 가지는 촉매 및 보다 간단한 제조방법의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제의 저온 분해 활성과 고온에서의 내열성을 향상시키면서 분해 시 촉매의 형태가 유지되는 헥사알루미늄에이트-함유 촉매, 그의 제조방법 및 그를 이용한 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제를 분해하는 방법을 제공하는 것이다.

[0004] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 측면은, 하기 화학식 1로 표시되는 헥사알루미늄에이트-함유 촉매를 제공한다:

[0006] [화학식 1]

[0007] $M-Sr_aLa_bAl_cO$

- [0008] 상기 화학식 1에서, M은 Cu, Pt 또는 Ir이고, a는 스트론튬 원자의 몰비, b는 란타넘 원자의 몰비, c는 알루미늄 원자의 몰비에 상응하는 값을 가지고, a/c는 0.1 내지 1.0이고, b/c는 0.01 내지 0.15이고, Cu의 몰비는 c 대비 0.05 내지 1.0이다.
- [0009] 일 실시형태에 있어서, 상기 M은 상기 헥사알루미늄네이트-함유 촉매 중 5 중량% 내지 40 중량%인 것일 수 있다.
- [0010] 일 실시형태에 있어서, 상기 헥사알루미늄네이트-함유 촉매는, 비드, 펠렛 및 과립 형태로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0011] 일 실시형태에 있어서, 상기 헥사알루미늄네이트-함유 촉매는, 1.5 kg/mm² 내지 2.5 kg/mm²의 압축강도를 가지는 것일 수 있다.
- [0012] 일 실시형태에 있어서, 상기 헥사알루미늄네이트-함유 촉매는, 고내열성 및 저온 분해 활성을 가지는 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 측면은, 물에 금속 화합물, 스트론튬 화합물, 란타넘 화합물 및 알루미늄 화합물을 용해하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 침전시키고 숙성시킨 후, 분말 형태의 촉매를 수득하는 단계; 상기 수득한 분말 형태의 촉매를 건조 및 소성하는 단계; 및 상기 소성한 분말 형태의 촉매를 펠렛 형태의 촉매로 성형하는 단계;를 포함하는, 헥사알루미늄네이트-함유 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속 화합물은, 구리 화합물, 백금 화합물 및 이리듐 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 일 실시형태에 있어서, 상기 구리 화합물은 산화구리, 수산화구리, 황화구리, 염화구리, 질산구리, 브롬화구리 및 요오드화구리로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 일 실시형태에 있어서, 상기 백금 화합물은 헥사클로로백금산, 디클로로백금, 에틸렌디아민백금, 디클로로비스백금, 트리페닐포스핀백금, 백금 아세틸아세토네이트, 브롬화백금, 염화백금, 산화백금, 질산백금, 황산백금 및 시안화백금으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 일 실시형태에 있어서, 상기 이리듐 화합물은 질산이리듐, 황산이리듐 및 초산이리듐으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 일 실시형태에 있어서, 상기 스트론튬 화합물은 산화스트론튬, 황화스트론튬, 질산스트론튬 및 수산화스트론튬으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 있어서, 상기 란타넘 화합물은 질산란타넘, 염화란타넘, 황화란타넘, 수산화 란타넘 및 아세트산 란타넘으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시형태에 있어서, 상기 알루미늄 화합물은, 산화알루미늄, 질산알루미늄, 황산알루미늄, 수산화알루미늄, 알루미늄에틸레이트, 인산알루미늄 및 염화알루미늄으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0021] 일 실시형태에 있어서, 상기 혼합물의 침전은 염기성 침전제를 포함하여 침전물을 생성하는 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시형태에 있어서, 상기 염기성 침전제는, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄, 암모니아 기체, 탄산수소암모늄, 탄산암모늄, 옥살산나트륨, 옥살산칼륨 및 옥살산암모늄으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시형태에 있어서, 상기 소성 온도는 1000 °C 내지 1400 °C인 것일 수 있다.
- [0024] 일 실시형태에 있어서, 상기 소성한 분말 형태의 촉매를 펠렛 형태의 촉매로 성형하는 단계는, 상기 소성한 분말 형태의 촉매, 슈도보에마이트 젤, 몬트모릴로나이트, 메틸셀룰로오스 및 카르복시메틸셀룰로오스를 혼합하여 성형하는 것일 수 있다.
- [0025] 일 실시형태에 있어서, 상기 분말 형태의 촉매에 대한 슈도보에마이트의 중량비는 0.04 내지 0.12인 것일 수 있다.
- [0026] 일 실시형태에 있어서, 상기 분말 형태의 촉매에 대한 몬트모릴로나이트의 중량비는 0.1 내지 1.5인 것일 수 있다.

- [0027] 일 실시형태에 있어서, 상기 분말 형태의 촉매에 대한 메틸셀룰로오스의 중량비는 0.01 내지 0.1인 것일 수 있다.
- [0028] 일 실시형태에 있어서, 상기 분말 형태의 촉매에 대한 카르복시메틸셀룰로오스의 중량비는 0.01 내지 0.05인 것일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 또 다른 측면은, 하기 화학식 1로 표시되는 헥사알루미늄네이트-함유 촉매를 이용하여 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제를 분해하는 단계를 포함하는, 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제를 분해하는 방법을 제공한다:
- [0030] [화학식 1]
- [0031] $M-Sr_aLa_bAl_cO$
- [0032] 상기 화학식 1에서, M은 Cu, Pt 또는 Ir이고, a는 스트론튬 원자의 몰비, b는 란타넘 원자의 몰비, c는 알루미늄 원자의 몰비에 상응하는 값을 가지고, a/c는 0.1 내지 1.0이고, b/c는 0.01 내지 0.15이고, Cu의 몰비는 c 대비 0.05 내지 1.0이다.
- [0033] 일 실시형태에 있어서, 상기 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제의 분해 온도는 100 °C 이하인 것일 수 있다.
- [0034] 일 실시형태에 있어서, 상기 헥사알루미늄네이트-함유 촉매를 이용하여 반복적으로 열처리한 후에도 상기 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제의 저온 분해 활성이 저하되지 않고, 상기 헥사알루미늄네이트-함유 촉매의 형태가 유지되는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 헥사알루미늄네이트-함유 촉매는 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제의 저온에서 분해 활성이 우수하고, 고온에서 내열성을 향상시킬 수 있다. 또한, 열적 안정성을 가져 단일추진제의 분해 시 촉매의 형태가 유지될 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 헥사알루미늄네이트-함유 촉매의 제조방법에 의하여, 간단하고 용이하게 저온에서 분해 활성이 우수하고, 고온에서 열처리를 거친 후에도 촉매 활성과 형태가 유지되는 헥사알루미늄네이트-함유 촉매를 제조할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제를 분해하는 방법에 의하여, 헥사알루미늄네이트-함유 촉매를 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제를 분해하기 위해 사용하는 경우 분해 온도가 100 °C 이하로 현저히 낮고, 고온에서 반복적으로 열처리한 후에도 고온에서 열적 안정성을 가져 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제의 저온 분해 활성이 저하되지 않고 촉매 활성을 유지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 헥사알루미늄네이트-함유 촉매의 제조방법을 나타내는 순서도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0040] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상"에 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0041] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0042] 이하, 본 발명의 헥사알루미늄네이트-함유 촉매, 그의 제조방법 및 그를 이용한 암모늄디니트르아미드 기반 단일

추진제를 분해하는 방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

- [0043] 본 발명은 국방에 이용되는 우주선 및 인공위성 등 우주 비행체 추력기용 핵사알루미늄네이트-함유 촉매, 그의 제조방법 및 그를 이용한 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제를 분해하는 방법에 대한 기술이다.
- [0044] 본 발명의 일 측면은, 하기 화학식 1로 표시되는 핵사알루미늄네이트-함유 촉매를 제공한다:
- [0045] [화학식 1]
- [0046] $M-Sr_aLa_bAl_cO$
- [0047] 상기 화학식 1에서, M은 Cu, Pt 또는 Ir이고, a는 스트론튬 원자의 몰비, b는 란타넘 원자의 몰비, c는 알루미늄 원자의 몰비에 상응하는 값을 가지고, a : c는 0.01 내지 0.7이고, b : c는 0.01 내지 0.2이고, Cu의 몰비는 c 대비 0.01 내지 0.3이다.
- [0048] 일 실시형태에 있어서, 상기 화학식 1에서, 상기 알루미늄에 대한 상기 스트론튬의 몰비(Sr/Al)는 0.1 내지 1.0 인 것일 수 있다. 바람직하게는, 0.2 내지 0.7이 좋다. 알루미늄에 대한 스트론튬 몰비(Sr/Al)가 0.1 미만이면 촉매의 활성이 저하되고, 1.0을 초과하면 촉매의 구조 유지가 힘들다.
- [0049] 일 실시형태에 있어서, 상기 화학식 1에서, 상기 알루미늄에 대한 상기 란타넘의 몰비(La/Al)는 0.01 내지 0.15 인 것일 수 있다. 바람직하게는, 0.03 내지 0.1이 좋다. 알루미늄에 대한 란타넘 몰비(La/Al)가 0.01 미만이면 촉매의 구조 유지가 힘들고, 0.15를 초과하면 촉매의 활성이 저하된다.
- [0050] 일 실시형태에 있어서, 상기 화학식 1에서, 상기 알루미늄에 대한 상기 구리의 몰비(Cu/Al)는 0.05 내지 1.0인 것일 수 있다. 바람직하게는, 0.1 내지 0.8이 좋다. 알루미늄에 대한 구리 몰비(Cu/Al)가 0.05 미만이면 촉매의 활성이 저하되고, 1.0을 초과하면 촉매의 구조 유지가 힘들다.
- [0051] 일 실시형태에 있어서, 상기 M은 상기 핵사알루미늄네이트-함유 촉매 중 5 중량% 내지 40 중량%인 것일 수 있다. 상기 구리가 상기 핵사알루미늄네이트-함유 촉매 중 5 중량% 미만이면 촉매의 활성이 저하되고, 40 중량%를 초과하면 촉매의 구조 유지가 힘들다.
- [0052] 일 실시형태에 있어서, 상기 핵사알루미늄네이트-함유 촉매는, 비드, 펠렛 및 과립 형태로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 펠렛 형태일 수 있다.
- [0053] 일 실시형태에 있어서, 상기 핵사알루미늄네이트-함유 촉매는, 1.5 kg/mm^2 내지 2.5 kg/mm^2 의 압축강도를 가지는 것일 수 있다. 상기 범위 내의 압축강도를 가짐으로써 상기 핵사알루미늄네이트-함유 촉매는 단일추진제 분해 반응 후에도 재사용할 수 있다.
- [0054] 일 실시형태에 있어서, 상기 핵사알루미늄네이트-함유 촉매는, 고내열성 및 저온 분해 활성을 가지는 것일 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 핵사알루미늄네이트-함유 촉매는 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제의 저온에서 분해 활성이 우수하고, 고온에서 내열성을 향상시킬 수 있다. 또한, 열적 안정성을 가져 단일추진제의 분해 시 촉매의 형태가 유지될 수 있다.
- [0056] 본 발명의 다른 측면은, 물에 금속 화합물, 스트론튬 화합물, 란타넘 화합물 및 알루미늄 화합물을 용해하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 침전시키고 숙성시킨 후, 분말 형태의 촉매를 수득하는 단계; 상기 수득한 분말 형태의 촉매를 건조 및 소성하는 단계; 및 상기 소성한 분말 형태의 촉매를 펠렛 형태의 촉매로 성형하는 단계;를 포함하는, 핵사알루미늄네이트-함유 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0057] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 핵사알루미늄네이트-함유 촉매의 제조방법을 나타내는 순서도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 핵사알루미늄네이트-함유 촉매의 제조방법은, 혼합물 제조 단계(110); 분말 형태의 촉매 수득 단계(120); 분말 형태의 촉매 건조 및 소성 단계(130); 및 펠렛 형태 촉매 성형 단계(140)를 포함한다.
- [0058] 일 실시형태에 있어서, 상기 혼합물 제조 단계(110)는, 물에 금속 화합물, 스트론튬 화합물, 란타넘 화합물 및 알루미늄 화합물을 용해하여 혼합물을 제조하는 것일 수 있다.
- [0059] 일 실시형태에 있어서, 상기 물은, 초순수, 탈이온수 또는 증류수를 포함할 수 있다.

- [0060] 일 실시형태에 있어서, 상기 금속 화합물은, 구리 화합물, 백금 화합물 및 이리듐 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 구리 화합물을 사용하는 것일 수 있다.
- [0061] 일 실시형태에 있어서, 상기 구리 화합물은 산화구리, 수산화구리, 황화구리, 염화구리, 질산구리, 브롬화구리 및 요오드화구리로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 질산구리를 사용하는 것일 수 있다.
- [0062] 일 실시형태에 있어서, 상기 백금 화합물은 헥사클로로백금산, 디클로로백금, 에틸렌디아민백금, 디클로로비스백금, 트리페닐포스핀백금, 백금 아세틸아세토네이트, 브롬화백금, 염화백금, 산화백금, 질산백금, 황산백금 및 시안화백금으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0063] 일 실시형태에 있어서, 상기 이리듐 화합물은 질산이리듐, 황산이리듐 및 초산이리듐으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0064] 일 실시형태에 있어서, 상기 스트론튬 화합물은 산화스트론튬, 황화스트론튬, 질산스트론튬 및 수산화스트론튬으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 질산스트론튬을 사용하는 것일 수 있다.
- [0065] 일 실시형태에 있어서, 상기 란타넘 화합물은 질산란타넘, 염화란타넘, 황화란타넘, 수산화 란타넘 및 아세트산 란타넘으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 질산란타넘을 사용하는 것일 수 있다.
- [0066] 일 실시형태에 있어서, 상기 알루미늄 화합물은, 산화알루미늄, 질산알루미늄, 황산알루미늄, 수산화알루미늄, 알루미늄에틸레이트, 인산알루미늄 및 염화알루미늄으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 질산알루미늄을 사용하는 것일 수 있다.
- [0067] 일 실시형태에 있어서, 상기 분말 형태의 촉매 수득 단계(120)는, 상기 혼합물을 침전시키고 숙성시킨 후, 분말 형태의 촉매를 수득하는 것일 수 있다.
- [0068] 일 실시형태에 있어서, 상기 혼합물과 물에 탄산암모늄을 용해시킨 탄산암모늄 수용액을 준비하고, 상기 혼합물과 상기 탄산암모늄 수용액 온도를 상온 내지 100 °C, 바람직하게는, 50 °C 내지 80 °C로 유지하는 것일 수 있다.
- [0069] 일 실시형태에 있어서, 상기 혼합물의 침전은 염기성 침전제를 포함하여 침전물을 생성하는 것일 수 있다.
- [0070] 일 실시형태에 있어서, 상기 염기성 침전제는, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄, 암모니아 기체, 탄산수소암모늄, 탄산암모늄, 옥살산나트륨, 옥살산칼륨 및 옥살산암모늄으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0071] 일 실시형태에 있어서, 상기 혼합물, 상기 탄산암모늄 수용액 및 상기 염기성 침전제를 혼합하여 침전제 용액을 제조한 후에 온도를 상온 내지 100 °C, 바람직하게는, 50 °C 내지 80 °C로 유지하면서 수소이온농도 지수(pH)를 6.5 내지 8.5로 조정하여 침전물이 생성될 때까지 충분히 숙성시킨다.
- [0072] 일 실시형태에 있어서, 상기 분말 형태의 촉매 건조 및 소성 단계(130)는, 상기 수득한 분말 형태의 촉매를 건조 및 소성하는 것일 수 있다.
- [0073] 일 실시형태에 있어서, 상기 침전물을 여과한 후에 증류수로 3 차례 이상 세척하고 건조시키는 것일 수 있다. 그 다음, 수득한 분말 형태의 촉매를 공기 분위기에서 소성시키는 것일 수 있다.
- [0074] 일 실시형태에 있어서, 상기 소성 온도는 1000 °C 내지 1400 °C인 것일 수 있다. 상기 소성 온도가 1000 °C 미만인 경우, 헥사알루미늄네이트의 형성에 실패하거나 또는 지나치게 낮은 비율의 헥사알루미늄네이트가 형성되기 때문에 본 발명의 촉매의 제조가 악영향을 받게 되고, 1400 °C 초과인 경우 너무 낮은 표면적을 갖는다.
- [0075] 일 실시형태에 있어서, 상기 펠렛 형태 촉매 성형 단계(140)는, 상기 소성한 분말 형태의 촉매를 펠렛 형태의 촉매로 성형하는 것일 수 있다.
- [0076] 일 실시형태에 있어서, 상기 소성한 분말 형태의 촉매를 펠렛 형태의 촉매로 성형하는 단계는, 상기 소성한 분말 형태의 촉매, 슈도보에마이트 젤, 몬트모릴로나이트, 메틸셀룰로오스 및 카르복시메틸셀룰로오스를 혼합하여 성형하는 것일 수 있다.

- [0077] 일 실시형태에 있어서, 상기 슈도보에마이트 겔은 슈도보에마이트(pseudoboehmite)를 증류수와 혼합한 후, 질산 수용액을 가지고 충분히 저어서 제조하는 것일 수 있다. 분말 형태의 촉매에 슈도보에마이트 겔, 몬트모릴로나이트(montmorillonite), 메틸셀룰로오스 및 카르복시메틸셀룰로오스를 혼합하고 반죽하는 것일 수 있다.
- [0078] 일 실시형태에 있어서, 상기 분말 형태의 촉매에 대한 슈도보에마이트의 중량비는 0.04 내지 0.12인 것일 수 있다. 상기 분말 형태의 촉매에 대한 슈도보에마이트의 중량비가 0.04 미만인 경우 촉매의 형태 유지가 어렵고, 0.12 초과인 경우 촉매의 활성이 저하된다.
- [0079] 일 실시형태에 있어서, 상기 분말 형태의 촉매에 대한 몬트모릴로나이트의 중량비는 0.1 내지 1.5인 것일 수 있다. 상기 분말 형태의 촉매에 대한 몬트모릴로나이트의 중량비가 0.1 미만인 경우 촉매의 형태 유지가 어렵고, 1.5 초과인 경우 촉매의 활성이 저하된다.
- [0080] 일 실시형태에 있어서, 상기 분말 형태의 촉매에 대한 메틸셀룰로오스의 중량비는 0.01 내지 0.1인 것일 수 있다. 상기 분말 형태의 촉매에 대한 메틸셀룰로오스의 중량비가 0.01 미만인 경우 촉매의 활성이 저하되고, 0.1 초과인 경우 촉매의 형태 유지가 힘들다.
- [0081] 일 실시형태에 있어서, 상기 분말 형태의 촉매에 대한 카르복시메틸셀룰로오스의 중량비는 0.01 내지 0.05 것일 수 있다. 상기 분말 형태의 촉매에 대한 카르복시메틸셀룰로오스의 중량비가 0.01 미만인 경우 촉매의 활성이 저하되고, 0.05 초과인 경우 촉매의 형태 유지가 힘들다.
- [0082] 상기 반죽을 피스톤식 압출기를 이용하여 펠렛 형태의 촉매를 제조한 후, 건조시킨 후, 소성시키는 것일 수 있다.
- [0083] 일 실시형태에 있어서, 상기 펠렛 형태의 촉매의 소성 온도는 1000 °C 내지 1400 °C인 것일 수 있다. 상기 소성 온도가 1000 °C 미만인 경우 촉매의 형태 유지가 어렵고, 1400 °C 초과인 경우 촉매의 활성이 저하된다.
- [0084] 본 발명의 일 실시예에 따른 헥사알루미늄에이트-함유 촉매의 제조방법에 의하여, 간단하고 용이하게 저온에서 분해 활성이 우수하고, 고온에서 열처리를 거친 후에도 촉매 활성과 형태가 유지되는 헥사알루미늄에이트-함유 촉매를 제조할 수 있다.
- [0085] 본 발명의 또 다른 측면은, 하기 화학식 1로 표시되는 헥사알루미늄에이트-함유 촉매를 이용하여 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제를 분해하는 단계를 포함하는, 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제를 분해하는 방법을 제공한다:
- [0086] [화학식 1]
- [0087] $M-Sr_aLa_bAl_cO$
- [0088] 상기 화학식 1에서, M은 Cu, Pt 또는 Ir이고, a는 스트론튬 원자의 몰비, b는 란타넘 원자의 몰비, c는 알루미늄 원자의 몰비에 상응하는 값을 가지고, a/c는 0.1 내지 1.0이고, b/c는 0.01 내지 0.15이고, Cu의 몰비는 c 대비 0.05 내지 1.0이다.
- [0089] 일 실시형태에 있어서, 헥사알루미늄에이트-함유 촉매의 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제 분해 활성을 분석하는 방법은 하기와 같다. 인코넬(Inconel, 니켈 80%, 크롬 14%, 철 6%로 이루어진 고온·부식에 강한 합금의 상품명)으로 제작된 반응기에 펠렛 형태의 촉매 일정량과 일정량의 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제를 채워 넣은 후 반응기를 닫고 승온시킨다. 온도가 올라가면서 반응기 내부의 액상 및 기상의 온도, 압력을 초당 10 회씩 측정할 수 있다. 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제가 분해될 때의 온도(T_{dec})와 압력변화(ΔP)를 분석하여 촉매의 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제 분해 활성을 평가하는데, 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제의 분해 온도(T_{dec})가 낮을수록 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제 분해 활성이 좋다.
- [0090] 일 실시형태에 있어서, 상기 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제의 분해 온도는 100 °C 이하인 것일 수 있다.
- [0091] 일 실시형태에 있어서, 상기 헥사알루미늄에이트-함유 촉매를 이용하여 반복적으로 열처리한 후에도 상기 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제의 저온 분해 활성이 저하되지 않고, 상기 헥사알루미늄에이트-함유 촉매의 형태가 유지되는 것일 수 있다.
- [0092] 본 발명의 일 실시예에 따른 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제를 분해하는 방법에 의하여, 헥사알루미늄에이트-함유 촉매를 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제를 분해하기 위해 사용하는 경우 분해 온도가 100 °C 이

하로 현저히 낮고, 고온에서 반복적으로 열처리한 후에도 고온에서 열적 안정성을 가져 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제의 저온 분해 활성이 저하되지 않고 촉매 활성을 유지할 수 있다.

[0093] 이하, 하기 실시예 및 비교예를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상이 그에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0094] **[실시예 1]**

[0095] 질산구리 4.8 g, 질산스트론튬 3.4 g, 질산란타늄 1.7 g, 질산알루미늄 82.6 g을 증류수 300 ml에 용해시켜서 금속전구체 용액을 제조한 후에 70 °C로 가열하였다. 탄산암모늄 64 g을 증류수 200 ml에 용해시켜 탄산암모늄 수용액을 제조한 후 70 °C로 가열하였다. 수산화암모늄 68 mL를 증류수와 혼합하여 1 L의 침전제 용액을 제조한 후에 70 °C로 가열하였다. 등근플라스크에 탄산암모늄 수용액 200 ml를 넣고 임펠러를 장치한 다음, 70 °C로 가열하였다. 금속 전구체 용액을 서서히 가하면서 용액의 온도가 70 °C가 되도록 유지하고, 임펠러로 충분히 교반시키면서 수소이온농도 지수(pH)가 7~8이 되도록 충분한 양의 침전제 용액을 가한 후 적어도 1시간 동안 교반시켰다. 침전물을 여과한 후에 증류수로 3 차례 이상 세척하였다. 건조시킨 후 1200 °C, 공기분위기에서 4 시간 동안 소성시켰다.

[0096] 슈도보에마이트(pseudoboehmite) 27.8 g를 증류수 56.8 g과 혼합한 후 30 분간 저어서 슈도보에마이트 용액을 제조하였다. 질산(60 %) 1.17 g을 증류수 14.2 g에 혼합하여 질산 수용액을 제조하였다. 슈도보에마이트 용액과 질산 수용액을 혼합하고 충분히 저어서 슈도보에마이트 젤을 제조하였다. 분말 형태의 촉매 10 g에 슈도보에마이트 젤 3.0 g, 몬트모릴로나이트(montmorillonite) 10.0 g, 메틸셀룰로오스 0.5 g 및 카복시메틸셀룰로오스 0.2 g를 혼합하고 반죽하였다. 이 반죽을 피스톤 압출기를 이용하여 직경 2 mm 길이 4 mm의 펠렛 형태의 촉매를 제조한 후, 건조시킨 후, 1200 °C에서 소성시켰다. 그 결과 얻어진 촉매의 조성은 산화물 형태로 얻어지며 각 성분의 조성비는 산화물환산으로 구리 10.6 중량%, 스트론튬 29.2 중량%, 알루미늄 52.9 중량%, 및 란타늄 7.2 중량% 이었다.

[0097] 암모늄디니트르아미드 65 중량%, 메탄올 20 중량%, 물 10 중량% 및 암모니아 5 중량%의 혼합물을 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제로 사용하여, 분해 온도를 측정하였다. Inconel로 제작된 반응기에 펠렛 형태의 촉매 80 mg을 채워 넣고 상기 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제 50 μl를 투입한 후 반응기를 10 °C/min의 속도로 승온하면서 반응을 진행하였다. 승온과 동시에 반응기 내부의 온도와 압력변화를 초당 10 회씩 측정한 결과 93.5 °C에서 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제가 분해하였다.

[0098] 상기의 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제 분해 실험이 종료되어 반응기 내부의 온도와 압력이 초기 상태로 회복된 후에, 촉매를 그대로 반응기 내에 둔 상태로 상기의 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제 분해 실험을 반복해서 수행하였다. 상기의 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제 분해 실험을 5 회 반복 수행한 후에 반응기 내부의 온도변화를 측정한 결과, 94.8 °C에서 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제를 분해하였다.

[0099] **[실시예 2]**

[0100] 실시예 1과 동일한 방법으로 구리-헥사알루미늄네이트 펠렛 촉매를 제조하되, 상기의 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제 분해 실험을 1 회 종료한 후, 촉매의 내열성을 측정하기 위해 촉매를 회수하여 1200 °C에서 10 분간 열처리를 한 후, 상기의 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제 분해 실험을 반복 수행하였다. 상기의 열처리와 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제 분해 실험을 5회 반복 수행한 후에 반응기 내부의 온도변화를 측정한 결과, 99.4 °C에서 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제가 분해하였다.

[0101] **[비교예 1]**

[0102] 촉매를 사용하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 상기 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제 분해 실험을 수행한 후에 반응기 내부의 온도변화를 측정한 결과, 167.0 °C에서 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제가 분해하였다.

[0103] **[비교예 2]**

[0104] 질산구리 5.3 g을 증류수 10 g에 용해시켜 구리 전구체 수용액을 제조하였다. 이어서 구리 전구체 수용액에 알루미늄 나이드(직경 1 mm) 10.0 g을 담지한 후, 증류수를 증발건조시키고 1,200 °C에서 4시간 동안 열처리하여 구리가 전체 조성물에 10 중량%로 함유된 구리/알루미나 나이드 촉매를 제조하였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 상기 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제 분해 실험을 수행한 후에 반응기 내부의 온도변화를 측정한 결과,

137.9 °C에서 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제가 분해하였다.

[0105] 본 발명의 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제 분해 온도를 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

[0106]

	촉매	촉매 회수 후 열처리 온도 (°C)	1회차 분해 온도 (°C)	5회차 분해 온도 (°C)
실시예 1	구리-헥사알루미늄에이트 펠렛	-	93.5	94.8
실시예 2	구리-헥사알루미늄에이트 펠렛	1,200	93.5	99.4
비교예 1	-	-	167.0	-
비교예 2	구리/알루미나 비드	-	137.9	-

[0107]

즉, 구리-헥사알루미늄에이트 펠렛 촉매를 이용하여 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제를 분해할 경우 분해 온도가 100 °C 이하로 현저히 낮다는 점을 확인할 수 있었다. 또한 본 발명은 촉매를 1,200 °C에서 반복적으로 열처리한 후에도 암모늄디니트르아미드 기반 단일추진제의 저온 분해 활성이 저하되지 않고 지속적으로 발현되며, 촉매의 형태가 유지되는 결과를 확인하였다.

[0108]

이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

도면1

