

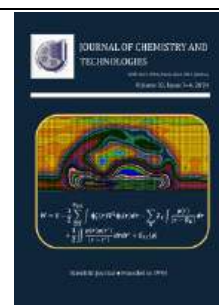


Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>

editorial e-mail: chem.dnu@gmail.com



UDC 662:661.573

TECHNOLOGICAL RECOMMENDATIONS FOR THE PRODUCTION OF HYDROXYLAMMONIUM NITRATE

Aleksandr B. Surovtsev^{1*}, Serhii G. Bondarenko², Marina F. Seferova¹

¹Dnipro State Medical University, Volodymyr Vernadskyi St., 9, Dnipro, 49044, Ukraine, absurov55@gmail.com

²Oles Honchar Dnipro National University, Science Avenue, 72, Dnipro, 49010, Ukraine

Received 23 May 2024; accepted 29 July 2024; available online 20 October 2024

Abstract

The article presents the results of a comparative analysis of possible methods for obtaining a promising highly effective component for liquid, paste and solid "green" rocket fuels - hydroxylammonium nitrate $(\text{NH}_3\text{OH})\text{NO}_3$ (HAN), which is not only safer, but also more efficient and environmentally friendly, since during its combustion mainly non-toxic gases such as water vapor, molecular nitrogen and carbon dioxide are released. The technology for obtaining the target product HAN by a simple exchange reaction of salts of hydroxylammonium sulfate and metal nitrate with the formation of the target product and an insoluble salt, metal sulfate, as a by-product has been studied. The feasibility of using this reaction as an accessible, cheap, non-toxic and non-carcinogenic raw material component is shown, ensuring high efficiency of the technological process due to low energy costs when drying HAN solutions, low yield of the by-product (calcium sulfate) and the possibility of its regeneration into the original calcium nitrate at high yield and purity of the target product.

Key words: hydroxylammonium nitrate; liquid fuel; main propellant component; technology of obtaining; properties; purity analysis; storage.

ТЕХНОЛОГІЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ОТРИМАННЯ ГІДРОКСИЛАМОНІЙ НІТРАТУ

Олександр Б. Суровцев^{*1}, Сергій Г. Бондаренко², Марина Ф. Сеферова¹

¹Дніпровський державний медичний університет, вул. Володимира Вернадського, 9, м. Дніпро, 49044, Україна,

²Дніпровський національний університет ім. Олесь Гончара, пр. Науки 72, м. Дніпро, 49010, Україна

Abstract

Стаття представляє результати порівняльного аналізу можливих способів отримання перспективного вискоєфективного компонента для рідких, пастоподібних і твердих «зелених» ракетних палив – гідроксиламоній нітрату $(\text{NH}_3\text{OH})\text{NO}_3$ (ГАН), який не тільки безпечніший, але й більш ефективний та екологічно нешкідливий, оскільки під час його згоряння виділяються в основному такі нетоксичні гази, як водяна пара, азот та вуглекислий газ. Досліджено технологію отримання цільового продукту ГАН обмінною реакцією солей гідроксиламоній сульфату та метал нітрату у з утворенням цільового продукту та нерозчинної солі – сульфату металу як побічного продукту. Показана доцільність застосування в даній реакції як доступного, дешевого, нетоксичного та неканцерогенного сировинного компонента, що забезпечує високу ефективність технологічного процесу за рахунок невисоких енергетичних витрат під час сушіння розчинів ГАН, невисокого виходу побічного продукту (кальцій сульфату) та можливість його регенерації у вихідний кальцій нітрат з високим виходом та чистотою цільового продукту.

Ключові слова: гідроксиламоній нітрат; рідке паливо; основний паливний компонент; технологія отримання; властивості; аналіз чистоти; зберігання.

*Corresponding author: e-mail: absurov55@gmail.com

© 2024 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v32i3.304725

Вступ

Традиційно як основні компоненти ракетних палив застосовують високоенергетичні сполуки, такі як гідразин, монометилгідразин, несиметричний диметилгідразин, нітроген тетраоксид, амоній перхлорат та низку інших продуктів [1–3]. Однак поряд із високими енергетичними характеристиками їм притаманні вельми негативні властивості. Наприклад, гідразин та його похідні надзвичайно небезпечні (токсичні) у разі потрапляння в дихальні шляхи та контакту зі шкірою людини, що значно ускладнює його транспортування і використання; амоній перхлорат екологічно небезпечний через утворення під час горіння великої кількості хлористого водню тощо. Тому пошук і дослідження нових, менш шкідливих і більш високоенергетичних матеріалів є актуальним завданням.

Так, наприкінці ХХ століття були запропоновані для застосування в аерокосмічній галузі концентровані водно-енергетичні сполуки, які є перспективними заміниками гідразину, – це гідроксиламоній нітрат ($(\text{NH}_3\text{OHNO}_3)$), гідразин нітроформат ($(\text{N}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)_3$), амоній динітрамід ($(\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$), амоній перхлорат ($(\text{NH}_4\text{ClO}_4)$) [4–8]. Перелічені монопалива здатні задовольнити всі вимоги, що висувають до високоенергетичних ракетних палив та їхніх складових: вони мають високу окиснювальну здатність, високу густину, низьку точку плавлення та низьку токсичність у порівнянні з гідрaziном [4–6]. Наприклад, амоній перхлорат широко використовують у якості окисника в твердих ракетних паливах як самостійно, так і в суміші з іншими компонентами [7]. У більш загальному сенсі комбінації палив для використання в ракетних системах повинні мати відновлювальний катіон, добре розчинний і стабільний у водному розчині. Кисневий баланс таких паливних речовин залишається завжди позитивним. Однак для їхнього широкого застосування існує низка перешкод, таких як висока температура початку розкладання, високий тиск для самопідтримуваного горіння, низька швидкість горіння тощо.

Після багатьох років досліджень вчені з Управління наукових досліджень ВПС США знайшли альтернативне паливо, яке не тільки безпечніше гідразину, але й ефективніше та екологічно нешкідливе [9–12]. Це ракетне паливо, технічне найменування якого АF-

М315Е, має всі відповідні властивості, щоб називатися енергетичною іонною рідиною: воно рідке, а, оскільки має низький паровий тиск (зважаючи на те, що воно повільно випаровується), таке паливо є стабільнішим і набагато менш вогненебезпечним порівняно з гідрaziном та подібними до нього видами палива [10]. Це ракетне паливо також можна віднести до «зеленого» виду, оскільки під час його згоряння виділяються в основному такі нетоксичні гази, як водяна пара, азот та вуглекислий газ, а також, у невеликій кількості, нітроген оксиди N_2O , NO , NO_2 . Головним інгредієнтом у цій паливній суміші є гідроксиламоній нітрат $(\text{NH}_3\text{OH})\text{NO}_3$ (ГАН). За рахунок наявності гідроксильної групи у молекулі, точка плавлення останнього падає більш ніж на $100\text{ }^\circ\text{C}$, що ставить його на один щабель з іонними рідинами. Це означає, що «зелене» ракетне паливо дійсно дуже складно запалити, що може здатися нелогічним. Проте, таке паливо є набагато безпечнішим і простішим для використання. Крім того, у разі його спалювання виділяється набагато більше тепла, ніж у звичайному гідрaziновому [9].

Таким чином, водно-енергетичну сполуку гідроксиламоній нітрат планують використовувати в аерокосмічній галузі як рідке ракетне монопаливо або як окисник у двокомпонентному рідкому ракетному паливі. Цей продукт також є потенційним паливом ракети і – в твердій формі – як кристалічний окиснювач [8; 10; 13; 14].

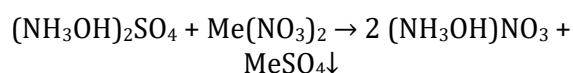
Результати та їх обговорення.

Наразі доцільна заміна цих сполук і створення альтернативних складів палива, які не тільки безпечніші, але й більш ефективні та екологічно нешкідливі. За рахунок цього вони можуть бути віднесені до так званих «зелених» видів палив, оскільки під час їх згоряння виділяються в основному такі нетоксичні гази, як водяна пара, азот (N_2) і вуглекислий газ. Таким перспективним продуктом є гідроксиламоній нітрат [10].

ГАН є безбарвною низькоплавкою сіллю, належить до іонних рідин, дуже гігроскопічний, нестійкий, оскільки містить як відновник (гідроксиламоній катіон), так і окиснювач (аніон-нітрат). Твердий ГАН нестабільний, особливо в присутності мізерних кількостей (в слідах) солей металів [15; 16]. Його водний розчин є корозійно активним, має незначну токсичність, а також

несе ризики канцерогенної дії цієї сполуки [17–19].

На відміну від відомого електрохімічного технологічного процесу отримання ГАН на основі нітратної кислоти [20–24], який є досить небезпечним для обслуговуючого персоналу та навколишнього середовища, існує альтернативний метод, який ґрунтується на обмінній реакції із застосуванням гідроксиламоній сульфату $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ (ГАС) і солі нітратної кислоти [25; 26]:



Цей метод може бути використаний для напрацювання цільового продукту в лабораторних умовах або на рівні промислової пілотної установки. Технологічний процес за цією схемою складається з послідовності таких операцій:

- приготування реакційної суміші, що складається з ГАС, добре розчинного нітрату металу і води;
- фільтрація суспензії, яка складається з осаду утвореного сульфату металу і водного розчину ГАН;
- сушіння розчину ГАН для видалення води за зниженого тиску і підвищеної температури;
- кристалізація зневодненого ГАН за зниженої температури;
- зберігання кристалічного ГАН або його висококонцентрованого водного розчину.

Варіант неповного зневоднення ГАН має низку технологічних переваг у порівнянні з варіантом повного зневоднення і переведенням ГАН в кристалічний стан. Для повного видалення води потрібний більш жорсткий режим сушіння продукту (вища температура і більша тривалість), що негативно позначається на його термоокиснювальній стійкості через утворення кислих продуктів розпаду ГАН (нітроген оксидів). Останні провокують процес подальшого автокаталітичного розкладання продукту, що ускладнює зберігання та подальше використання ГАН в паливній суміші.

З іншого боку, відомі паливні композиції з ГАН [27] для зниження температури горіння палива з метою забезпечення нормальної працездатності ракетного двигуна, які містять до 20 % води. Таким чином, концентрування розчину ГАН до заданого залишкового вмісту води спрощує технологічний процес і

забезпечує безпечне тривале зберігання розчину ГАН за рахунок флегматизуючої дії води. Водночас слід враховувати, що стадія неповного зневоднення отриманого ГАН може бути реалізована в тому випадку, якщо залишкові кількості розчиненого у водному розчині сульфату металу (~100 ppm) не інгібують процес горіння паливної композиції [28].

Відомий метод отримання ГАН за обмінною реакцією з використанням солі нітратної кислоти – барій нітрату $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ [29]. Цей спосіб прийнятний для напрацювання невеликих кількостей продукту в лабораторних умовах через досить низьку розчинність $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ у воді (34.2 г у 100 г води за 90 °С) і, внаслідок цього, можливістю отримання дуже розбавлених (10–15 %) розчинів ГАН, а також складністю фільтрації одержуваної суспензії тонкодисперсного осаду барій нітрату BaSO_4 у водному розчині цільового продукту. Навіть за умови малої ймовірності теоретично повного виділення з осаду цільової сполуки вихід побічного продукту BaSO_4 в 1.2 рази перевищує вихід ГАН, і його регенерація недоцільна. Крім того, слід враховувати, що водорозчинні солі барію дуже токсичні.

Зазначені недоліки дуже ускладнюють ведення технологічного процесу в умовах промислового виробництва, а також впливають на якість продукту: видалення великої кількості води під час сушіння 10–15 %-го водного розчину ГАН потребує тривалого перебування продукту за підвищеної температури, що призводить до часткового його розкладання з можливим подальшим автокаталітичним розпадом, аж до вибухового перетворення в системі.

Більш технологічним для промислового варіанту є спосіб з використанням плюмбум (II) нітрату $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ як солі нітратної кислоти, що дає можливість отримувати на стадії синтезу висококонцентровані (~ 80 %) водні розчини ГАН [28]. Це стає можливим за рахунок введення в реакційну суміш солей обміну (ГАС і $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) невеликої кількості води одночасно з розрахунковими еквімолярними навантажками солей, тобто без попереднього повного розчинення кожного із сировинних компонентів.

Технологічний процес складається з поступового розчинення реагуючих вихідних солей, утворення та виділення в осад нерозчинного у воді плюмбум (II) сульфату

PbSO₄ і подальшого поступового розчинення вихідних реагентів до закінчення обмінної реакції між ними за рахунок заданого стехіометричного співвідношення. Одержуваний побічний продукт PbSO₄ в умовах промислового виробництва ГАН може бути регенований до вихідного Pb(NO₃)₂ [27].

Основними недоліками цього способу є дуже висока токсичність солей плюмбуму (II) (ГДК = 0.01 мг/м³) і його канцерогенна дія, а також високий вихід побічного продукту – барій сульфату PbSO₄, що в 1.6 рази перевищує за масою вихід цільового продукту. Ці факти характеризують названий спосіб як небезпечний і недостатньо ефективний для реалізації в промисловому масштабі.

У даній статті розглянуто альтернативний варіант отримання ГАН, який пов'язаний із застосуванням в обмінній реакції з ГАС добре розчинної солі нітратної кислоти – кальцій нітрату Ca(NO₃)₂. Переваги цього способу перед викладеними в [27; 29] полягають у наступному:

- кальцій нітрат – доступний, дешевий і нетоксичний, промислово масово вироблений продукт;

- кальцій нітрат має дуже високу розчинність у воді (359 г на 100 г за 51.6 °С), що дає змогу вводити в реакційну суміш невелику кількість води;

- кількість води, яка вводиться в реакційну суміш, також зменшується за рахунок

кристалогідратної форми вихідного кальцій нітрату – Ca(NO₃)₂·4H₂O;

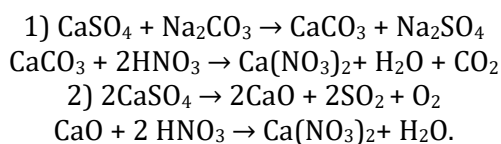
- розчинність побічного продукту сульфату CaSO₄ знижується з підвищенням температури, і за 90 °С становить приблизно 0.06 г у 100 г води, що наближається до низької розчинності нітратів важких металів (Ba і Pb);

- теоретичний вихід побічного продукту CaSO₄ за масою становить менше 0.7 від виходу цільової продукту;

- одержуваний побічний продукт випадає в осад у вигляді кристалогідрату CaSO₄·2H₂O, що вимагає видалення при сушінні цільового продукту значно меншої кількості води;

- одержувана суспензія осаду CaSO₄ у водному розчині ГАН легко фільтрується навіть за досить високої концентрації цільового продукту у водній фазі;

- можливі кілька доступних способів регенерації кальцій сульфату до вихідної нітратної солі Ca(NO₃)₂ для забезпечення безвідходного промислового виробництва ГАН або використання кальцій сульфату як гіпсу CaSO₄·2H₂O:



Основні властивості вихідних сировинних компонентів і продуктів обмінної реакції наведено в табл. 1.

Table 1

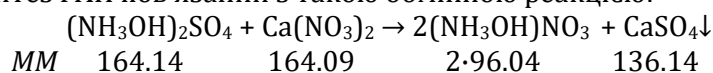
The main properties of the raw material components and exchange reaction products

Таблиця 1

Основні властивості вихідних сировинних компонентів і продуктів обмінної реакції

№	Найменування показників	Найменування компонентів			
		Гідроксил-амоній сульфат	Кальцій нітрат	Гідроксил-амоній нітрат	Кальцій сульфат
1	Хімічна формула - сполука - кристалогідрат	(NH ₃ OH) ₂ SO ₄	Ca(NO ₃) ₂ Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	(NH ₃ OH)NO ₃	CaSO ₄ CaSO ₄ ·2H ₂ O
2	Молярна маса, Mm г/моль	164.14	164.09	96.04	136.14
3	Зовнішній вигляд	Безбарвний, кристалічний, малогігроскопічний продукт	Безбарвний, кристалічний, гігроскопічний продукт	Безбарвний, кристалічний, гігроскопічний продукт	Безбарвний, кристалічний негігроскопічний продукт
4	Густина, кг/м ³	1880	1896	1840	2320
5	Температура плавлення, °С	120	42.7	48	128
6	Розчинність у воді, г/100 г	58.7 (20 °С)	121.2 (20 °С) 271 (40 °С) 359 (51.6 °С)	необмежена	0.2 (20 °С) 0.067(90 °С)

Розглянутий синтез ГАН пов'язаний з такою обмінною реакцією:



ММ 164.14 164.09 2·96.04 136.14

Процес проходить у водному середовищі швидко і незворотно за рахунок утворення осаду кальцій сульфату. Для отримання теоретичного виходу ГАН і відсутності в розчині вихідних компонентів необхідно суворо дотримуватися стехіометричного співвідношення їх компонентів під час завантаження. Відповідно до експериментальних даних щодо синтезу ГАН, доцільно отримання 50–65 %-го його водного розчину для ефективності проведення наступних стадій фільтрації суспензії та зневоднення рідкої фази. Для цього під час розрахунку наважок компонентів і визначення маси дистильованої води, що додається, потрібно врахувати кількість води у складі

кристалогідратів вихідного $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ і утвореного CaSO_4 . Отже, маса води, що завантажується в реакційну суміш для утворення 1 моль цільового продукту (96.04 г ГАН), залежить від заданої концентрації одержуваного його водного розчину і може бути розрахована за таким рівнянням:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 96.04 \cdot (100 - w) : w - 18,$$

де $m_{\text{H}_2\text{O}}$ – маса води, що завантажується в реакційну суміш, г;

w – задана концентрація водного розчину ГАН у результаті реакції обміну, %.

Наприклад, в табл. 2 наведено необхідну для синтезу масу води з метою отримання концентрованих (50–65 %) розчинів ГАН.

Table 2

>Loading of water for the synthesis of HAN based on 1 mol

Таблиця 2

Завантаження води для синтезу ГАН з розрахунку на 1 моль

Задана концентрація водного розчину ГАН, w , %	Розрахункова маса води, m , г
50	78.04
55	60.58
60	46.03
65	33.72

З метою підвищення ефективності ведення технологічного процесу, а саме зниження втрат ГАН, для наступних синтезів замість додавання дистильованої води передбачено повторне використання низькоконцентрованих фракцій розчину ГАН, які отримують під час фракційної фільтрації методом витіснення. Таким чином, ці розбавлені фракції повертають цільовий продукт у реакційну масу в наступних синтезах, підвищуючи його сумарний вихід (концентрацію ГАН в його водному розчині), і частково є носіями води у разі завантаження в цих синтезах.

Тривалість процесу синтезу ГАН після завантаження розрахункових кількостей дистильованої води, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ та ГАС становить 1.5–2.0 години за поступового підйому температури від 20 °C до 60–65 °C. Якісну оцінку ступеня завершеності обмінної реакції між ГАС і $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ проводять відбором невеликої проби реакційної суміші (5–10 г) з реактора; фільтрації її на невеликій лійці Бюхнера для відокремлення осаду кальцій сульфату; перенесення відфільтрованої рідкої

фази у дві пробірки та додавання до них попередньо підготовлених проб розчинів ГАС і $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. У разі незавершеності обмінної реакції або нестехіометричного співвідношення вихідних реагентів у пробірках буде спостерігатися помутніння розчину через випадання в пробірці осаду CaSO_4 .

По закінченню стадії синтезу реакційну масу з реактора без охолодження одразу перевантажують в лійку Бюхнера, що обігривається (60–65 °C), для відділення реакційної суспензії фільтрацією під вакуумом через шар отриманого осаду кальцій сульфату. Підвищена температура значною мірою збільшує ефективність процесу фільтрації завдяки зниженню розчинності CaSO_4 в реакційній суміші та зниженню в'язкості рідкої фази.

Після повного зневоднення ГАН в результаті сушіння на роторному випарнику, що контролюється за коефіцієнтом рефракції отриманої рідкої фази (для чистого ГАН коефіцієнт рефракції $n_D^{20} = 1.4913$), проводять фільтрацію через лійку Бюхнера в колбу

Бунзена для відділення невеликої кількості осаду CaSO_4 , що додатково виділяється.

Рідкий ГАН переливають у герметичну ємність, ставлять в ексікатор з осушувальним агентом і поміщають усю систему в морозильну камеру за температури 10–(–18) °C на добу для кристалізації.

Для проведення аналізу концентрації ГАН у водному розчині, що необхідний протягом усіх стадій технологічного процесу його одержання, за експериментальними даними

для модельних складів бікомпонентної системи (вода – ГАН) побудовано концентраційну залежність коефіцієнта рефракції n_D^{20} , яка наведена на рисунку. Цю криву залежності коефіцієнта рефракції n_D^{20} від концентрації ГАН ($w, \%$) у водному розчині можна також подати у вигляді такого математичного рівняння:

$y = 11950x^3 - 51077x^2 + 73323x - 35285$,
де x – коефіцієнт рефракції (n_D^{20}) водного розчину ГАН;
 y – концентрації ГАН у водному розчині, $w, \%$.

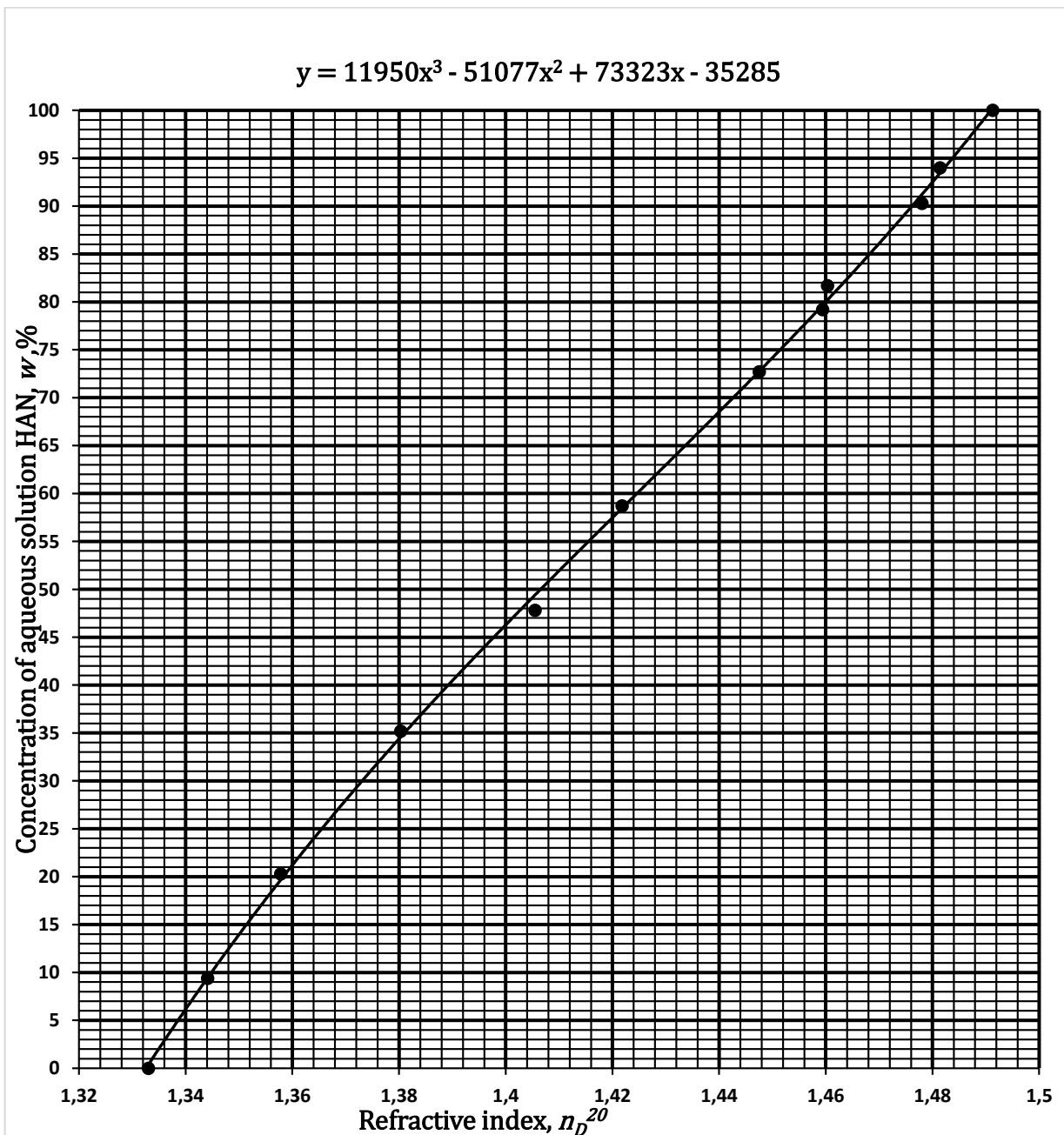


Figure. Concentration dependence of the refractive index n_D^{20} of an aqueous solution of HAN
Рисунок. Концентраційна залежність коефіцієнта рефракції n_D^{20} водного розчину ГАН

Концентровані водні розчини ГАН (60–90 %) достатньо зберігати в герметичній

скляній або полімерній (поліпропіленовій або поліетиленовій) тарі в холодильній камері,

періодично контролюючи прозорість розчинів і наявність газоподібних продуктів у ємності зберігання.

Кристалічний ГАН через високу гігроскопічність слід зберігати в герметичній тарі в присутності сильного осушувального агента (наприклад, фосфор (V) оксиду P_2O_5 або прожарений силікагель). Для тривалого зберігання доцільно утримувати продукт за зниженої температури ($+10$ – (-10) °C) у холодильній камері для запобігання його розкладанню, що візуально спостерігається через появу жовтуватого забарвлення та утворення газоподібних продуктів. Найефективніший варіант зберігання – утримання продукту в герметичній тарі (1 контур), яка знаходиться в іншій герметичній тарі з осушувальним агентом (2 контур) у холодильній камері (3 контур).

Висновки

Наведена інформація є результатом значного обсягу проведеної експериментальної роботи за даним технологічним процесом одержання ГАН у

вигляді кристалічної форми та водних розчинів заданої концентрації для подальшого використання у складі паливних композицій для ракетних двигунів.

У статті розглянуто нове технологічне рішення одержання гідроксиламоній нітрату у вигляді кристалічної форми або концентрованих водних розчинів заданої концентрації для подальшого використання у складі високоенергетичних паливних композицій.

Установлено основні закономірності технологічного процесу одержання продукту за даним напрямком, виявлено основні переваги даного способу перед відомими технологічними рішеннями [27; 29], показано відповідність фізико-хімічних властивостей цільового продукту літературним даним. Отримані результати забезпечують можливість проведення подальших науково-дослідних робіт з метою використання одержаного ГАН у складі нових паливних композицій у рідкому, пастоподібному та твердому станах для ракетних двигунів.

References

- [1] Sutton, G. P. (2006). History of Liquid Propellant Rocket Engines. *AIAA*, 303–530. <https://doi.org/10.2514/4.868870>
- [2] Bangalore Venkatesh, P., Meyer, S. E., Bane, S. P., Grubelich, M. C. (2019). Deflagration-to-detonation transition in nitrous oxide/oxygen-fuel mixtures for propulsion. *Journal of Propulsion and Power*, 35(5), 944–952. <https://doi.org/10.2514/1.B37391>
- [3] Remissa, I., Jabri, H., Hairch, Y., Toshtay, K., Atamanov, M., Azat, S., Amrousse, R. (2023). Propulsion Systems, Propellants, Green Propulsion Subsystems and their Applications: A Review. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 25(1), 3–19. <https://doi.org/10.18321/ectj1491>
- [4] Hui, A., Jinyi, L., Lujun, Y., Shengxue, L., Yanhong, Z., Huan, Y., Qingjun, J., Zhihong, C., Jia, C. (2008). Acute and subchronic toxicity of hydroxylammonium nitrate in Wistar rats. *Journal of Medical Colleges of PLA*, 23(3), 137–147. [https://doi.org/10.1016/S1000-1948\(08\)60035-0](https://doi.org/10.1016/S1000-1948(08)60035-0)
- [5] Sam, I. I., Gayathri, S., Santhosh, G., Cyriac, J., Reshmi, S. (2022). Exploring the possibilities of energetic ionic liquids as non-toxic hypergolic bipropellants in liquid rocket engines. *Journal of Molecular Liquids*, 350, 118–217. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118217>
- [6] Kang, L., Liu, J., Yao, Y., Wu, X., Zhang, J., Zhu, C.G., Xu, F., Xu, S. (2023). Enhancing risk/safety management of HAN-based liquid propellant as a green space propulsion fuel: A study of its hazardous characteristics. *Process Saf. Environ. Prot.*, 177, 921–931. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.07.054>
- [7] Abdelaziz, A., Trache, D., Tarchoun, A. F., Boukeciat, H., Kadri, D. E., Hassam, H., Klapötke, T. M. (2024). Application of co-crystallization method for the production of ammonium perchlorate/ammonium nitrate oxidizer for solid rocket propellants. *Chemical Engineering Journal*, 487, 150654. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150654>
- [8] Chai, W. S., Cheah, K. H., Wu, M. H., Koh, K. S., Sun, D., Meng, H. (2022). A review on hydroxylammonium nitrate (HAN) decomposition techniques for propulsion application. *Acta Astronautica*, 196, 194–214. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.04.011>
- [9] Amrousse, R., Katsumi, T., Itouyama, N., Azuma, N., Kagawa, H., Hatai, K., Ikeda, H., Hori, K. (2015). New HAN-based mixtures for reaction control system and low toxic spacecraft propulsion subsystem: Thermal decomposition and possible thruster applications. *Combustion and Flame*, 162(6), 2686–2692. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.03.026>
- [10] Amrousse, R., Katsumi, T., Azuma, N., Hori, K. (2017). Hydroxylammonium nitrate (HAN)-based green propellant as alternative energy resource for potential hydrazine substitution: From lab scale to pilot plant scale-up. *Combustion and Flame*, 176, 334–348. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.11.011>
- [11] Masse, R. K., Spores, R., Allen, M. (2020). AF-M315E advanced green propulsion-GPIM and beyond. In *AIAA Propulsion and Energy 2020 Forum*, 3517. <https://doi.org/10.2514/6.2020-3517>
- [12] Nosseir, A.E.S., Cervone, A., Pasini, A. (2021). Review of state-of-the-art green monopropellants: For propulsion systems analysts and designers. *Aerospace*, 8(1), 20. <https://doi.org/10.3390/aerospace8010020>
- [13] Li, F., Wang, Z., Zhang, Q., Cheng, Z., Yu, Y., Shen, R., Ye, Y., DeLuca, L. T., Zhang, W. (2024). Tuning combustion and energy in hydroxylammonium nitrate (HAN)-based electrically controlled solid propellant. *Chemical Engineering Journal*, 487, 150562. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150562>
- [14] Sun, D. C., Xiang, W. B. (2019). Simplified numerical simulation model for hydroxyl ammonium nitrate-

- based monopropellant rocket engines. *Aerospace Science and Technology*, 95, 105474. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2019.105474>
- [15] Esparza, A. A., Ferguson, R. E., Choudhuri, A., Love, N. D., Shafirovich, E. (2018). Thermoanalytical studies on the thermal and catalytic decomposition of aqueous hydroxylammonium nitrate solution. *Combustion and Flame*, 193, 417–423. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.04.007>
- [16] Broemmelsiek, E. J., Rovey, J. L., Berg, S. P. (2021). Effect of metal sequestrants on the decomposition of hydroxylammonium nitrate. *Catalysts*, 11(12), 1488. <https://doi.org/10.3390/catal11121488>
- [17] Gross, P., Smith, R. P. (1985). Biologic activity of hydroxylamine: a review. *CRC critical reviews in toxicology*, 14(1), 87–99. <https://doi.org/10.3109/10408448509023765>
- [18] Chambreau, S. D., Popolan-Vaida, D. M., Vaghjiani, G. L., Leone, S. R. (2017). Catalytic decomposition of hydroxylammonium nitrate ionic liquid: enhancement of NO formation. *J. Phys. Chem. Lett.*, 8(10), 2126–2130. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcl.7b00672>
- [19] Baird, J. K., Huang, S., Frederick Jr. R. A. (2020). Space charge limited conduction in polyvinyl alcohol+ hydroxylammonium nitrate solid propellant. *Journal of Propulsion and Power*, 36(3), 479–484. <https://doi.org/10.2514/1.B37573>
- [20] Coates, J. (2000). Interpretation of infrared spectra, a practical approach. In *Encyclopedia of analytical chemistry*, R.A. Meyers (Ed.), Vol. 12., Wiley & Sons Ltd: Hoboken, NJ, USA.
- [21] Cawlfild, D. W. (1993). U.S. Patent No. 5,213,784. *Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.*
- [22] Yoo, D., Kim, M., Oh, S. K., Hwang, S., Kim, S., Kim, W., Kwon, Y., Jo, Y., Jeon, J. K. (2024). Synthesis of Hydroxylammonium Nitrate and Its Decomposition over Metal Oxide/Honeycomb Catalysts. *Catalysts*, 14(2), 116–132. <https://doi.org/10.3390/catal14020116>
- [23] Sadergaski, L. R., Hager, T. J., Andrews, H. B. (2022). Design of experiments, chemometrics, and Raman spectroscopy for the quantification of hydroxylammonium, nitrate, and nitric acid. *ACS omega*, 7(8), 7287–7296. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c07111>
- [24] Sun, D., Dai Q., Chai , W. S., Fang, W., Meng, H. (2022). Experimental Studies on Parametric Effects and Reaction Mechanisms n Electrolytic Decomposition and Ignition of HAN Solutions. *ACS Omega*, 7(22), 18521–18530. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01183>
- [25] Liggett, T. (1978). U.S. Patent No. 4,066,736. *Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.*
- [26] Liggett, T. (1993). U.S. Patent No. 5,182,092. *Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.*
- [27] Kartashov, J. I., L'vov O. N., Novikov, I. Ryzhkin Ju. S., Spilioti, M. N. (2015). *Russia Patent No. 2561372 (C1). Saint Petersburg, Russia. Federal state unitary enterprise "Russian Scientific Center "Applied chemistry".*
- [28] Kondrikov B. N., Annikov V. É., Egorshv V. Yu., De Luca L. T. (2000). Burning of hydroxylammonium nitrate. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 36(1), 135-145. <https://doi.org/10.1007/bf02701522>
- [29] Fuchs, H., Weiss F.-J., Thomas, E., Neubauer, G., Ritz, J. (1987). Process for the preparation of hydroxylammonium nitrate. *Germany Patent No 3528760 (A1). Ludwigshafen, Germany. BASF Societas Europaea.*