

УДК 541.124.13

## КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПОСЛЕСВЕЧЕНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ В ВОДОРОД-КИСЛОРОДНЫХ СИСТЕМАХ ( $H_2+O_2$ , $H_2O_2$ , $H_2O$ ) И СМЕСИ $H_2+CO_2$

А.В. Леванов, Э.Е. Антипенко, В.В. Лунин

*(кафедра физической химии; e-mail: levanov@kge.msu.ru)*

Проведено математическое моделирование кинетики химических реакций в послесвечении электрических разрядов в газовых смесях 66,7%  $H_2$  + 33,3%  $O_2$ , 3%  $H_2$  + 97%  $O_2$ , 75%  $H_2$  + 25%  $CO_2$ , в парах  $H_2O_2$  и  $H_2O$ . Модель включает 50 гомогенных реакций для водород-кислородных систем и 82 реакции для смеси  $H_2$  +  $CO_2$ . Рассмотрена гетерогенная гибель активных частиц. Для каждой из систем построен минимальный набор значимых реакций, достаточный для адекватного описания экспериментальных результатов. Оценены значения концентрации частиц, не детектируемых в эксперименте. Определены исходные газофазные частицы для синтеза перекисно-радикальных конденсатов в водород-кислородных системах и муравьиной кислоты из смеси  $H_2$  +  $CO_2$ .

**Ключевые слова:** кинетика химических реакций в газовой фазе, математическое моделирование, атомы H, атомы O, радикалы OH, высшие перекиси водорода, перекисно-радикальный конденсат, муравьиная кислота, низкотемпературный синтез, электрический разряд.

### Введение

Изучение процессов в послесвечении электрических разрядов низкого давления в газовых смесях  $H_2 + O_2$  и  $H_2 + CO_2$ , а также в парах  $H_2O$  и  $H_2O_2$  представляет интерес по многим причинам. Разряды в этих системах – один из немногих методов получения значительных концентраций атомов H и O, а также радикалов OH $\cdot$ . Низкотемпературная конденсация продуктов разряда в водород-кислородных системах – единственный метод синтеза так называемого *перекисно-радикального конденсата*. При нагревании конденсат разлагается с выделением значительного количества  $O_2$  и  $H_2O_2$ , что обусловлено содержанием в его составе высших перекисей водорода  $H_2O_3$  и  $H_2O_4$ . Низкотемпературная конденсация диссоциированных в разряде смесей  $H_2 + CO_2$  приводит к образованию муравьиной кислоты и других органических соединений.

Цель настоящей работы – определение связи между выходом продуктов низкотемпературной конденсации и составом газовой фазы. Для этого выполнено математическое моделирование кинетики реакций, протекающих на выходе из ВЧ- и СВЧ-разрядов в водород-кислородных системах и в смеси  $H_2 + CO_2$ , проведена оценка концентраций не детектируемых в эксперименте частиц, сопоставлены выходы продуктов низкотемпературной конденсации и

состав газовой фазы вблизи зоны низкотемпературного синтеза.

### Экспериментальные данные

Используемые для моделирования экспериментальные данные представлены в работах [1–5]. В ходе выполнения настоящей работы получены экспериментальные результаты для исходной смеси  $H_2 + CO_2$  при давлении 2 мм рт. ст., причем была использована методика эксперимента такая же, как в [5]. Во всех этих работах для детектирования атомов и радикалов в газовой фазе применяли метод ЭПР. Эксперименты проводили на вакуумной разрядно-струевой установке при давлении 0,5–2,0 мм рт. ст. и комнатной температуре (20°C). Условия эксперимента стремились подобрать таким образом, чтобы зависимость концентрации газофазных частиц от времени описывалась дифференциальными уравнениями химической кинетики. В газовой фазе определяли атомы H и O, радикалы OH $\cdot$ , молекулярный кислород в основном состоянии  $^3\Sigma_g^-$ . Сигналы синглетного кислорода  $O_2\ ^1\Delta_g$  и свободных электронов не обнаружены. Принципиальные схемы реакторов, использовавшихся в работах [1–2] и [3–5], показаны на рис. 1 и рис. 2 соответственно. Материал реакторов – кварцевое стекло, диаметр 22, 9 и 14 мм в работах [1–2], [3–4] и [5] соответственно. В конструкции реакторов предусмотрено пространственное разделение зон разряда

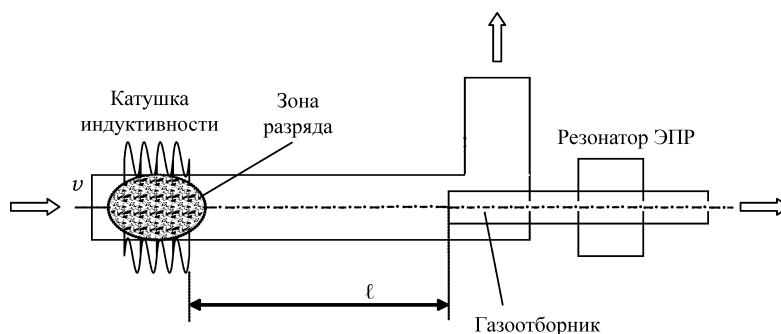


Рис. 1. Принципиальная схема реактора в работах [1–2]

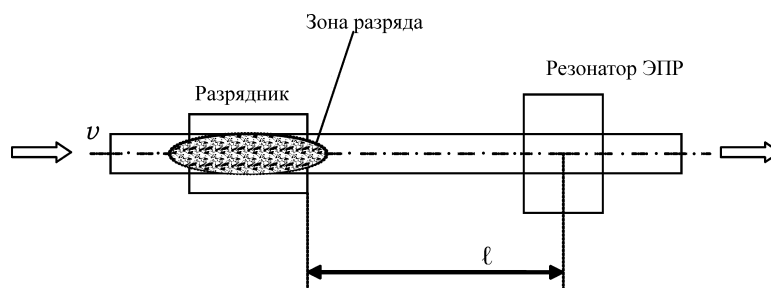


Рис. 2. Принципиальная схема реактора в работах [3–5]

и детектирования, что необходимо в связи с невозможностью записывать спектры ЭПР при наличии электрического разряда внутри резонатора. Такие реакторы дают также возможность определять состав газовой фазы вблизи поверхности, на которой происходит низкотемпературная конденсация. Это достигается либо помещением низкотемпературной ловушки вместо газоотборника и резонатора ЭПР [1–2], либо введением внутрь резонатора охлаждаемого жидким азотом «пальца», располагая его по оси реактора [3–5].

В работах [1–2] кинетические кривые получали путем варьирования расстояния ( $l$ ) от окончания зоны разряда до центра резонатора ЭПР, скорость потока  $v$  в каждой серии экспериментов поддерживали постоянной. Использовали ЭПР-спектрометр «РЭ-1301», горение разряда поддерживали с помощью генератора «УВЧ-66» (40 МГц, выходная мощность 70 Вт). Исследовали послесвечение разрядов в смеси 66,7%  $\text{H}_2$  + 33,3%  $\text{O}_2$  ( $p = 1$  мм рт. ст.,  $v = 660$  см/с), в парах  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $p = 0,5$  мм рт. ст.,  $v = 74$  см/с) и  $\text{H}_2\text{O}$  ( $p = 0,5$  мм рт. ст.,  $v = 150$  см/с).

В работах [3–5] кинетические кривые получали путем варьирования скорости потока  $v$ , расстояние  $l$  поддерживали постоянным. Предполагали независимость концентрации частиц на выходе из разряда от

скорости потока  $v$ . Использовали ЭПР-спектрометр «SE/X-2542», горение разряда поддерживали с помощью генератора СВЧ «Луч 58.1» (2350 МГц, используемая выходная мощность 20 Вт). Исследовали послесвечение разрядов в смесях 3%  $\text{H}_2$  + 97%  $\text{O}_2$  ( $p = 1$  мм рт.ст.,  $l = 16$  см) [3–4], 75%  $\text{H}_2$  + 25%  $\text{CO}_2$  ( $p = 1$  мм рт.ст.,  $l = 12$  см) [5].

### Математическое моделирование кинетики реакций

Моделирование проводили для температуры 20°C. Описание зависимости газофазных концентраций частиц от времени ( $t = l/v$ ) проводили с помощью системы дифференциальных уравнений химической кинетики. В водород-кислородных системах в модель были включены частицы  $\text{H}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , в смеси  $\text{H}_2$  +  $\text{CO}_2$  – те же, что и в водород-кислородных системах, а также  $\text{CO}$ ,  $\text{HCO}$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HOCH}_2\text{OO}$ ,  $\text{HOCH}_2\text{O}_2\text{H}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{HOCH}_2\text{O}$ . Последние пять частиц необходимы для рассмотрения возможности образования органических соединений, в частности муравьиной кислоты (экспериментально наблюдаемый продукт низкотемпературной конденсации диссоциированной смеси  $\text{H}_2$  +  $\text{CO}_2$ ) в газовой фазе. Газофазные реакции, включенные в

Таблица 1  
**Газофазные химические реакции в послесвечении электрических разрядов в водород-кислородных системах и в смеси H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>. Константа скорости дается выражением  $k = A T^n \exp(-E_d/RT)$**

Номер реакции	Реакция	A (см <sup>3</sup> , молекула, с)	n	E <sub>d</sub> /R, К	T, К	Литература
1	H + H + M → H <sub>2</sub> + M	1,50×10 <sup>-29</sup>	-1,3	0	77–2000	[6]
2	H <sub>2</sub> + M → H + H + M	7,60×10 <sup>-5</sup>	-1,4	52530	600–2000	[6]
3	H + O + M → OH + M	1,30×10 <sup>-29</sup>	-1	0	300–2500	[6]
4	OH + M → O + H + M	4,00×10 <sup>-9</sup>	0	50000	300–2500	[6]
5	H + OH → O + H <sub>2</sub>	8,10×10 <sup>-21</sup>	2,8	1950	300–2500	[6]
6	H + OH + M → H <sub>2</sub> O + M	6,10×10 <sup>-26</sup>	-2	0	300–3000	[7]
7	H + OH + H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O	3,90×10 <sup>-25</sup>	-2	0	300–3000	[7]
8	H <sub>2</sub> O + M → H + OH + M	5,80×10 <sup>-9</sup>	0	52920	2000–6000	[7]
9	H + O <sub>2</sub> → O + OH	2,51×10 <sup>-10</sup>	0	7800	300–1000	[8]
10	H + O <sub>2</sub> + M → HO <sub>2</sub> + M	1,55×10 <sup>-27</sup>	-1,8	0	200–600	[9]
11	H + O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1,00×10 <sup>-28</sup>	-1	0	298–1500	[7]
12	HO <sub>2</sub> + M → H + O <sub>2</sub> + M	2,00×10 <sup>-5</sup>	-1,18	24363	200–2200	[6]
13	H + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1,75×10 <sup>-10</sup>	0	1030	250–1000	[7]
14	H + HO <sub>2</sub> → 2OH	7,40×10 <sup>-10</sup>	0	700	250–1000	[7]
15	H + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + O	5,00×10 <sup>-11</sup>	0	866	300–1000	[10]
16	H + O <sub>3</sub> → OH + O <sub>2</sub>	1,40×10 <sup>-10</sup>	0	480	200–400	[11]
17	H + O <sub>3</sub> → O + HO <sub>2</sub>	–	–	–	–	[12] <sup>1)</sup>
18	H + H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> + OH	7,50×10 <sup>-16</sup>	1,6	9720	300–2500	[7]
19	H + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	2,80×10 <sup>-12</sup>	0	1890	280–1000	[7]
20	H + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + OH	1,70×10 <sup>-11</sup>	0	1800	300–1000	[7]
21	O + O + M → O <sub>2</sub> + M	5,20×10 <sup>-35</sup>	0	-900	200–4000	[6]
22	O <sub>2</sub> + M → O + O + M	3,00×10 <sup>-6</sup>	-1	59380	300–2500	[6]
23	O + OH → O <sub>2</sub> + H	2,40×10 <sup>-11</sup>	0	-110	150–500	[9]
24	O + OH + M → HO <sub>2</sub> + M	1,38×10 <sup>-31</sup>	0	0	300	[13] <sup>2)</sup>
25	O + H <sub>2</sub> → OH + H	7,81×10 <sup>-12</sup>	0	4035	298–1000	[7]
26	O + O <sub>2</sub> + M → O <sub>3</sub> + M	1,65×10 <sup>-27</sup>	-2,6	0	100–300	[9]

Продолжение табл. 1

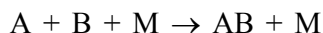
Номер реакции	Реакция	A (см <sup>3</sup> , молекула, с)	n	E <sub>a</sub> /R, К <sup>1</sup>	T, К	Литература
27	O <sub>3</sub> + M → O + O <sub>2</sub> + M	7,26×10 <sup>-10</sup>	0	11435	200–1000	[14]
28	O + HO <sub>2</sub> → OH + O <sub>2</sub>	2,70×10 <sup>-11</sup>	0	-224	220–400	[9]
29	O + O <sub>3</sub> → 2O <sub>2</sub>	8,00×10 <sup>-12</sup>	0	2060	200–400	[9]
30	O + H <sub>2</sub> O → 2OH	7,60×10 <sup>-15</sup>	1,3	8605	300–2500	[6]
31	O + H <sub>2</sub> O → H + HO <sub>2</sub>	1,23×10 <sup>-53</sup>	0	0	298	[15]
32	O + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → OH + HO <sub>2</sub>	7,00×10 <sup>-13</sup>	0	2000	283–500	[7]
33	O + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	7,00×10 <sup>-13</sup>	0	2000	283–500	[7]
34	OH + OH → H <sub>2</sub> O + O	2,29×10 <sup>-20</sup>	2,6	-945	200–350	[9]
35	OH + OH → H + HO <sub>2</sub>	1,83×10 <sup>-40</sup>	0	0	298	[15]
36	OH + OH + M → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M	6,62×10 <sup>-29</sup>	-0,8	0	200–400	[9]
37	OH + OH + H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	4,00×10 <sup>-30</sup>	0	0	200–400	[7]
38	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M → OH + OH + M	2,00×10 <sup>-7</sup>	0	22900	700–1500	[7]
39	OH + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + H	7,70×10 <sup>-12</sup>	0	2100	200–450	[9]
40	OH + O <sub>2</sub> → O + HO <sub>2</sub>	3,70×10 <sup>-11</sup>	0	26500	300–2500	[6]
41	OH + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	4,80×10 <sup>-11</sup>	0	-250	250–400	[9]
42	OH + O <sub>3</sub> → HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	2,37×10 <sup>-12</sup>	0	997	190–315	[16]
43	OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	2,90×10 <sup>-12</sup>	0	160	240–460	[9]
44	HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> → H + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5,00×10 <sup>-11</sup>	0	13100	300–2500	[6]
45	HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	2,20×10 <sup>-13</sup>	0	-600	230–420	[9] 3)
46	HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + M → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + M	1,90×10 <sup>-33</sup>	0	-980	230–420	[9] 3)
47	HO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> → OH + O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	–	–	–	197–297	[17] 4)
48	HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH	4,65×10 <sup>-11</sup>	0	16500	300–1000	[18]
49	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	9,00×10 <sup>-11</sup>	0	20000	300–2500	[6]
50	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> → H <sub>2</sub> O + 2O <sub>2</sub>	<=4,00×10 <sup>-20</sup>	0	0	296	[19]
51	H + CO + M → HCO + M	2,00×10 <sup>-35</sup>	0,2	0	300–800	[10]
52	HCO + M → H + CO + M	6,60×10 <sup>-11</sup>	0	7820	500–2500	[10]
53	HCO + HCO → HCHO + CO	5,00×10 <sup>-11</sup>	0	0	230–1000	[10]
54	HCHO + M → HCO + H + M	8,09×10 <sup>-9</sup>	0	38050	1700–3000	[10]
55	HCHO + M → CO + H <sub>2</sub> + M	4,70×10 <sup>-9</sup>	0	32100	1700–3000	[10]
56	H + HCO → H <sub>2</sub> + CO	1,50×10 <sup>-10</sup>	0	0	298–2500	[10]

Окончание табл. 1

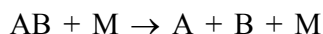
Номер реакции	Реакция	A (см <sup>3</sup> , молекула, с)	n	E <sub>d</sub> /R, К	T, К	Литература
57	H + HCHO → H <sub>2</sub> + HCO	3,34×10 <sup>-23</sup>	-3,81	202	290–2500	[7]
58	H <sub>2</sub> + HCO → H + HCHO	3,00×10 <sup>-18</sup>	2	8972	300–2500	[6]
59	O + HCO → OH + CO	5,00×10 <sup>-11</sup>	0	0	300–2500	[7]
60	O + HCO → H + CO <sub>2</sub>	5,00×10 <sup>-11</sup>	0	0	300–2500	[7]
61	O + HCHO → OH + HCO	6,90×10 <sup>-13</sup>	0,57	1390	250–2200	[7]
62	O <sub>2</sub> + HCO → HO <sub>2</sub> + CO	4,50×10 <sup>-14</sup>	0,68	-236	200–2500	[7]
63	O <sub>2</sub> + HCHO → HO <sub>2</sub> + HCO	4,05×10 <sup>-19</sup>	2,5	18350	600–2500	[7]
64	OH + HCO → H <sub>2</sub> O + CO	1,80×10 <sup>-10</sup>	0	0	296–2500	[7]
65	OH + HCHO → H <sub>2</sub> O + HCO	2,31×10 <sup>-11</sup>	0	304	300–1500	[7]
66	H <sub>2</sub> O + HCO → OH + HCHO	3,90×10 <sup>-16</sup>	1,35	13146	300–2500	[6]
67	HO <sub>2</sub> + HCO → H + OH + CO <sub>2</sub>	5,00×10 <sup>-11</sup>	0	0	300–2500	[6]
68	HO <sub>2</sub> + HCHO → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HCO	6,80×10 <sup>-20</sup>	2,5	5140	600–2000	[10]
69	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HCO → HO <sub>2</sub> + HCHO	1,70×10 <sup>-13</sup>	0	3486	300–2500	[6]
70	HO <sub>2</sub> + HCHO → HOCH <sub>2</sub> OO	9,70×10 <sup>-15</sup>	0	-625	275–333	[20]
71	HOCH <sub>2</sub> OO → HO <sub>2</sub> + HCHO	2,40×10 <sup>-12</sup>	0	7000	275–333	[20]
72	HO <sub>2</sub> + HOCH <sub>2</sub> OO → O <sub>2</sub> + HOCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H	2,80×10 <sup>-15</sup>	0	-2300	275–335	[20]
73	HO <sub>2</sub> + HOCH <sub>2</sub> OO → O <sub>2</sub> + HCOOH + H <sub>2</sub> O	2,80×10 <sup>-15</sup>	0	-2300	275–335	[20]
74	2HOCH <sub>2</sub> OO → HCOOH + CH <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	5,70×10 <sup>-14</sup>	0	-750	270–330	[20]
75	2HOCH <sub>2</sub> OO → 2HOCH <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	5,50×10 <sup>-12</sup>	0	0	298–298	[20]
76	O + CO + M → CO <sub>2</sub> + M	4,30×10 <sup>-33</sup>	0	2185	300–800	[21]
77	O + CO → CO <sub>2</sub>	–	–	–	300–390	[22] <sup>5)</sup>
78	O + CO <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> + CO	2,80×10 <sup>-11</sup>	0	26500	300–2500	[6]
79	O <sub>2</sub> + CO → O + CO <sub>2</sub>	4,20×10 <sup>-12</sup>	0	24000	300–2500	[6]
80	OH + CO → H + CO <sub>2</sub>	1,68×10 <sup>-13</sup>	0	30	80–300	[7] <sup>6)</sup>
81	H + CO <sub>2</sub> → OH + CO	4,60×10 <sup>-10</sup>	0	13915	1000–3000	[7]
82	HO <sub>2</sub> + CO → OH + CO <sub>2</sub>	2,50×10 <sup>-10</sup>	0	11900	300–2500	[6]

Примечания: <sup>1)</sup> согласно [12], прохождение реакции H + O<sub>3</sub> → O + HO<sub>2</sub> можно пренебречь; <sup>2)</sup> согласно теоретическим оценкам [23], константа скорости реакции в диапазоне 500–1000 К составляет 3×10<sup>-33</sup> см<sup>6</sup>·молекула<sup>-2</sup>·с<sup>-1,3)</sup>; в присутствии воды обе константы надо умножить на величину {1+1,4·10<sup>-21</sup>·[H<sub>2</sub>O]·exp(2200/T)} [9]; <sup>4)</sup> константа скорости реакции HO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub> → OH + O<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> дается выражением k = 8,8·10<sup>-16</sup>+1,03·10<sup>-13</sup>·exp(-1323/T) [17]; <sup>5)</sup> реакция протекает на поверхности реактора, ее константа скорости k (см<sup>3</sup>·молекула<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) = 3,76·10<sup>-17</sup>·2/R, где R – радиус реактора, см [22]; <sup>6)</sup> реакция OH + CO является сложной, ее механизм можно представить в виде следующих стадий: OH + CO → HOSO, HOSO → H + CO<sub>2</sub>, HOSO + M → HOSO + M. В пределе низких давлений образуются только H + CO<sub>2</sub>, в пределе высоких давлений – HOSO [7]. Условием наших экспериментов соответствует предел низких давлений.

модель, приведены в табл. 1. Это практически все известные реакции между вышеперечисленными частицами. В водород-кислородных системах рассматривали реакции (№ 1–50, табл. 1), в смеси  $H_2 + CO_2$  – (№ 1–82, табл. 1). Константы скорости тримолекулярных реакций рекомбинации

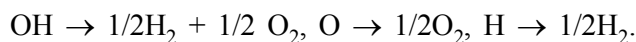


и бимолекулярных реакций диссоциации



представлены в пределе низких давлений, что соответствует условиям эксперимента.

Важную роль в подобного рода системах играют протекающие (обычно по первому кинетическому порядку) на поверхности реактора реакции гибели активных частиц. В модель включены реакции гетерогенной гибели



По сути это эффективные процессы, приближенно описывающие сложную совокупность взаимодействий между поверхностными и газофазными частицами. Константы скорости этих реакций являются параметрами модели и подбираются из условия наименьшего расхождения между экспериментальными и расчетными кинетическими кривыми. В большинстве случаев достаточно рассматривать только реакцию



Кроме того, в модель включена гетерогенная реакция  $CO + O \rightarrow CO_2$  (№ 77, табл. 1). Возможность ее протекания на стеклянной поверхности установлена в работе [22].

При моделировании данных [3–5] в качестве параметров использовали начальные концентрации частиц  $H$  и  $O$ . Считали, что на выходе из СВЧ-разряда в смесях  $H_2 + O_2$  содержатся только  $H$ ,  $O$ ,  $H_2$  и  $O_2$ , в смесях  $H_2 + CO_2$  – только  $H$ ,  $O$ ,  $CO$ ,  $H_2$  и  $CO_2$ . Начальные концентрации всех остальных частиц полагались равными нулю.

При решении прямой кинетической задачи использовалась программа, приведенная в [24] и модифицированная с возможностью включения большего числа реакций. Параметры модели находили путем минимизации функционала относительного расхождения экспериментальных и расчетных данных (с помощью подбора или по методу покоординатного спуска) [25]. С целью выделения значимых химических реакций использовали предложенную в [2] методику, основан-

ную на сравнении так называемых *вкладов* (оценок верхних границ скоростей) реакций. Реакции с наименьшим вкладом последовательно удалялись из числа реакций, включенных в модель, до тех пор, пока эта процедура не приводила к возрастанию функционала расхождения. Таким способом находили *минимальный набор* химических реакций, адекватно описывающих экспериментальные кинетические кривые. Более подробно применение этой методики описано в [5].

### Обсуждение результатов

Экспериментальные данные и результаты моделирования представлены на рис. 3–8. Во всех рассматриваемых системах добиться удовлетворительного согласия расчета и эксперимента можно только с помощью добавления в модель реакции гетерогенной гибели радикала  $OH^\bullet$  с очень высокой константой скорости (табл. 2). Это свидетельствует о существовании весьма эффективного канала гибели радикалов  $OH^\bullet$ , который не учитывается всей совокупностью реакций, представленных в табл. 1. Весьма вероятно, что этот процесс протекает на поверхности реактора или с ее участием. В некоторых случаях необходимо также вводить реакции гетерогенной гибели атомов  $O$  и  $H$  (табл. 2).

Минимальный набор химических реакций в рассматриваемых системах состоит из гомогенных реакций, перечисленных в табл. 3, и эффективных реакций гетерогенной гибели (табл. 2). Реакции озона практически незначимы и не оказывают влияния на концентрацию основных активных компонентов.

Согласно моделированию в системе  $H_2 + CO_2$  значения газофазной концентрации радикала  $HCO^\bullet$  и молекул  $HCHO$  составляют менее  $10^8$  и  $10^4$   $cm^{-3}$  соответственно, а концентрация других органических соединений пренебрежимо мала. Этого недостаточно для объяснения экспериментальных выходов органических соединений при низкотемпературной конденсации. Можно заключить, что в условиях рассматриваемых экспериментов не происходит образования органических соединений в газофазных химических реакциях. Это совпадает с выводами наших работ [26–27].

Попытаемся выяснить связь между составом газовой фазы и выходом продуктов низкотемпературной конденсации в рассматриваемых системах. Определим, какие именно атомы, радикалы или молекулы из газовой фазы могут быть исходными веществами низкотемпературного синтеза. Для этого сопоставим

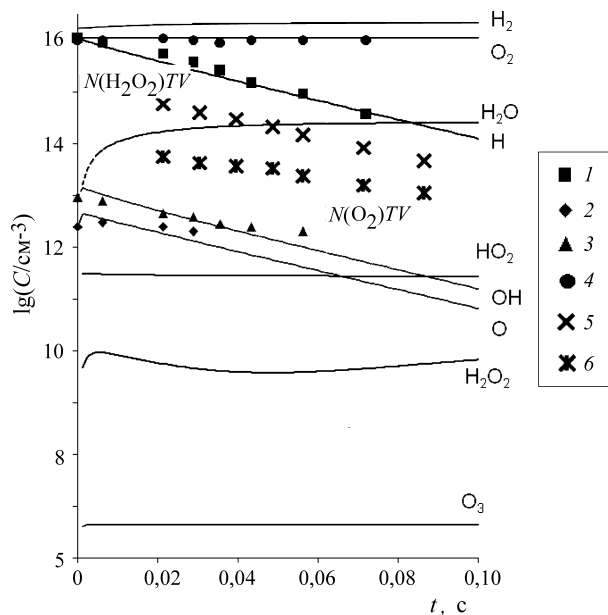


Рис. 3. Расчетные (линии) и экспериментальные (1 – H; 2 – O; 3 – OH; 4 – O<sub>2</sub>) концентрации частиц в послесвечении электрического разряда в смеси 66,7% H<sub>2</sub> + 33,3% O<sub>2</sub>, а также число молекул H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5) и O<sub>2</sub> (6) в продуктах разложения конденсата, отнесенное к объемной скорости потока и времени вымораживания (давление 1 мм рт. ст., скорость потока 660 см/с)

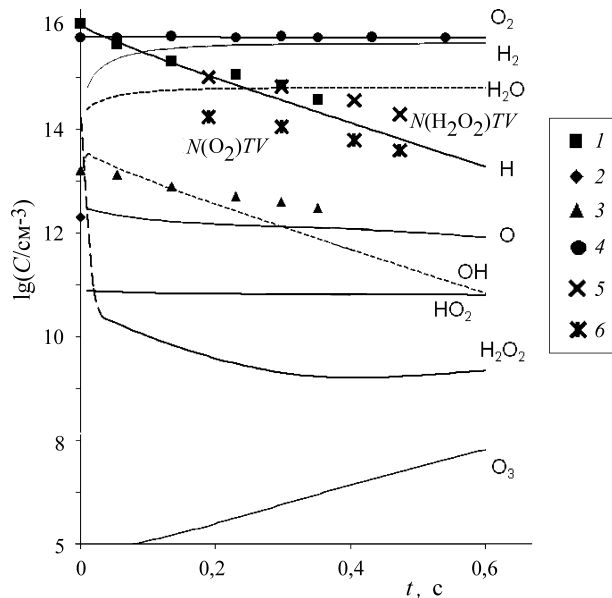


Рис. 4. Расчетные (линии) и экспериментальные (1 – H; 2 – O; 3 – OH; 4 – O<sub>2</sub>) концентрации частиц в послесвечении электрического разряда в парах H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а также число молекул H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5) и O<sub>2</sub> (6) в продуктах разложения конденсата, отнесенное к объемной скорости потока и времени вымораживания (давление 0,5 мм рт. ст., скорость потока 74 см/с)

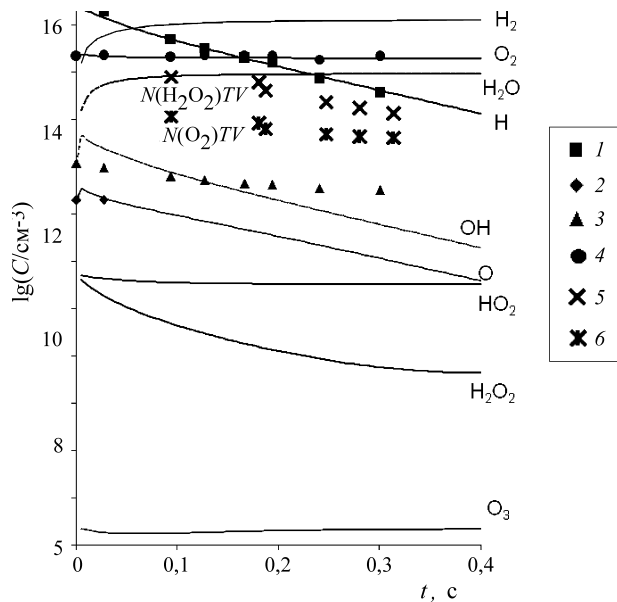


Рис. 5. Расчетные (линии) и экспериментальные (1 – H; 2 – O; 3 – OH; 4 – O<sub>2</sub>) концентрации частиц в послесвечении электрического разряда в парах H<sub>2</sub>O, а также число молекул H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5) и O<sub>2</sub> (6) в продуктах разложения конденсата, отнесенное к объемной скорости потока и времени вымораживания (давление 0,5 мм рт. ст., скорость потока 150 см/с)

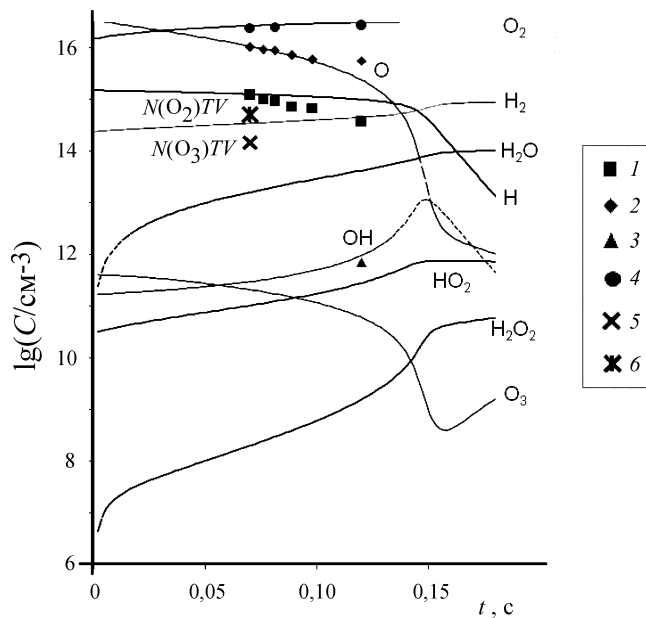


Рис. 6. Расчетные (линии) и экспериментальные (1 – H; 2 – O; 3 – OH; 4 – O<sub>2</sub>) концентрации частиц в послесвечении электрического разряда в смеси 3% H<sub>2</sub> + 97% O<sub>2</sub>, а также число молекул O<sub>3</sub> (5) и O<sub>2</sub> (6) в продуктах разложения конденсата, отнесенное к объемной скорости потока и времени вымораживания (давление 1 мм рт. ст., расстояние от зоны разряда до точки детектирования 16 см)

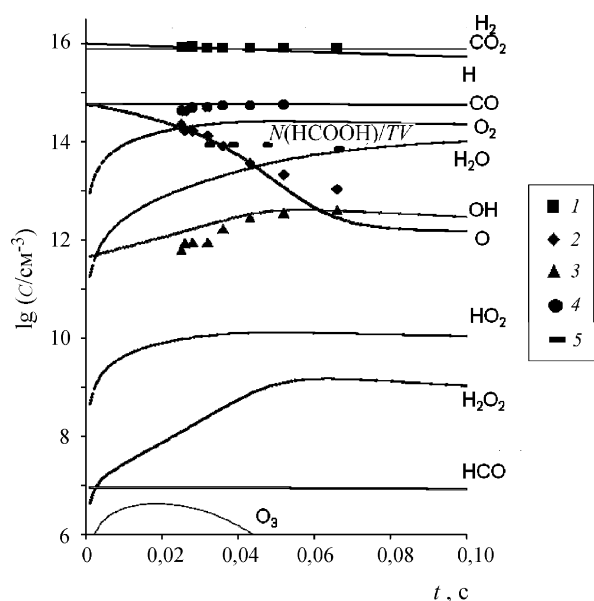


Рис. 7. Расчетные (линии) и экспериментальные (1 – H; 2 – O; 3 – OH; 4 – O<sub>2</sub>) концентрации частиц в послесвечении электрического разряда в смеси 75% H<sub>2</sub> + 25% CO<sub>2</sub>, а также число молекул HCOOH (5) в конденсате, отнесенное к объемной скорости потока и времени вымораживания (давление 1 мм рт.ст., расстояние от зоны разряда до точки детектирования 12 см)

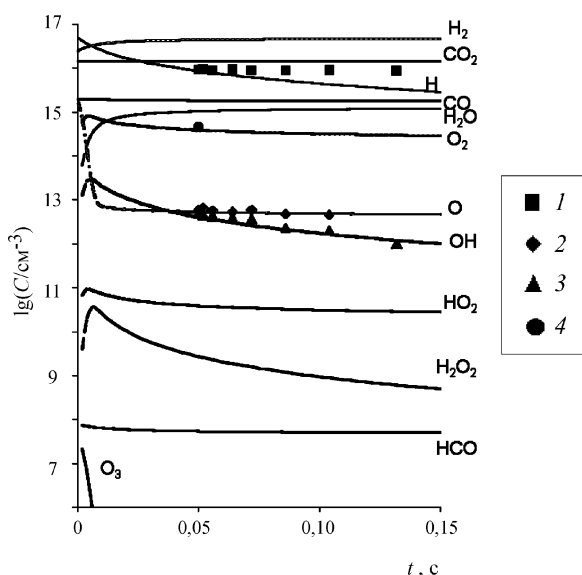
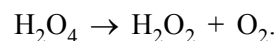
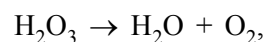


Рис. 8. Расчетные (линии) и экспериментальные (1 – H; 2 – O; 3 – OH; 4 – O<sub>2</sub>) концентрации частиц в послесвечении электрического разряда в смеси 75% H<sub>2</sub> + 25% CO<sub>2</sub> (давление 2 мм рт. ст., расстояние от зоны разряда до точки детектирования 12 см)

экспериментальные и расчетные концентрации газофазных частиц и выходы продуктов низкотемпературной конденсации в соответствующих условиях (данные работ [2, 4, 28–29]). В работах [2, 28] исследован низкотемпературный синтез из диссоциированной в разряде смеси 66,7% H<sub>2</sub> + 33,3% O<sub>2</sub>, а также паров H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Продуктом синтеза является перекисно-радикальный конденсат (ПРК), который при нагревании до комнатной температуры разлагается с выделением молекулярного кислорода и образованием концентрированного водного раствора перекиси водорода. Состав продуктов низкотемпературной конденсации диссоциированной смеси 3% H<sub>2</sub> + 97% O<sub>2</sub> изучался в работах [4, 29]. Образовавшийся ПРК при разложении дает молекулярный кислород, озон и воду.

Основные компоненты ПРК – высшие перекиси водорода (H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), обычная перекись H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и вода H<sub>2</sub>O. При высоком содержании молекулярного кислорода в исходной смеси газов в состав ПРК может входить озон O<sub>3</sub>. Выделение молекулярного кислорода при нагревании ПРК обусловлено разложением высших перекисей водорода при температуре выше 150 К по реакциям:



Перекись водорода может образовываться как непосредственно в ходе низкотемпературного синтеза, так и при разложении высшей перекиси H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В работах [2, 4, 28–29] экспериментально определяли количества O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в продуктах разложения ПРК и на основе этих данных делали выводы о содержании H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в конденсате. Количество O<sub>2</sub> равно суммарному количеству высших перекисей H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в исходном конденсате N(H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) + N(H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), количество H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> равно суммарному количеству H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в исходном конденсате.

Выходы HCOOH при низкотемпературной конденсации смеси 75% H<sub>2</sub> и 25% CO<sub>2</sub>, диссоциированной в СВЧ-разряде ( $p = 1,1$  мм рт. ст.,  $l = 12$  см), в зависимости от скорости потока определены в настоящей работе. Методика эксперимента такая же, как в работе [27].

Разделим число молекул  $N$  продуктов низкотемпературной конденсации ( $N(\text{H}_2\text{O}_3) + N(\text{H}_2\text{O}_4)$ ,  $N(\text{H}_2\text{O}_2) + N(\text{H}_2\text{O}_4)$ ,  $N(\text{O}_3)$ , или  $N(\text{HCOOH})$ ) на время вымораживания ( $T$ , с) и объемную скорость по-



Т а б л и ц а 2

**Эффективные реакции гетерогенной гибели и их константы скорости (с<sup>-1</sup>)**

Система	$\text{OH} \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2$	$\text{H} \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$
66,7% H <sub>2</sub> + 33,3% O <sub>2</sub>	3×10 <sup>4</sup>	1,4×10 <sup>3</sup>	–
Пары H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,4×10 <sup>3</sup>	–	–
Пары H <sub>2</sub> O	3×10 <sup>3</sup>	3×10 <sup>2</sup>	6,4
3% H <sub>2</sub> + 97% O <sub>2</sub>	3×10 <sup>3</sup>	–	–
75% H <sub>2</sub> + 25% CO <sub>2</sub> , 1 мм рт. ст.	2,3×10 <sup>3</sup>	–	–
75% H <sub>2</sub> + 25% CO <sub>2</sub> , 2 мм рт. ст.	1×10 <sup>4</sup>	–	–

Т а б л и ц а 3

**Минимальный набор гомогенных химических реакций, необходимых для адекватного описания экспериментальных данных**

Номер в табл. 1	Реакция	Система		
		66,7% H <sub>2</sub> + 33,3% O <sub>2</sub> ; пары H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; пары H <sub>2</sub> O	3% H <sub>2</sub> + 97% O <sub>2</sub>	75% H <sub>2</sub> + 25% CO <sub>2</sub> , 1 и 2 мм рт. ст
1	$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	✓	✓	✓
3	$\text{H} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{M}$	✓	✓	✓
6	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	✓	–	✓
10	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	✓	✓	✓
13	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	–	✓	–
14	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	✓	✓	✓
15	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	✓	✓	✓
20	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	✓	✓	✓
21	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	–	✓	–
23	$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	✓	✓	✓
28	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	✓	✓	
36	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	✓	✓	✓
41	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	–	✓	–
45	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	✓	✓	–
80	$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$	–	–	✓

Примечание. Галочки (✓) означают, что реакция включена в минимальный набор.

тока  $V$  газовой смеси в реакторе в условиях эксперимента ( $\text{см}^3/\text{с}$ ). Нанесем полученные величины  $N/(T \cdot V)$  на графики зависимостей концентраций газофазных частиц от времени в соответствующих системах (рис. 3–7). Понятно, что обеспечить образование продуктов низкотемпературной конденсации могут только те газофазные частицы, концентрация которых превышает значения  $N/(T \cdot V)$ . Кроме того, эти частицы должны обладать достаточно высокой химической активностью. Последнее требование позволяет исключить из рассмотрения молекулы  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$ .

В послесвечении электрического разряда в смеси 66,7%  $\text{H}_2$  + 33,3%  $\text{O}_2$  и в парах  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  исходными веществами низкотемпературного синтеза высших перекисей водорода  $\text{H}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_4$  и обычной перекиси  $\text{H}_2\text{O}_2$  могут быть только атомы водорода  $\text{H}$  и молекулы кислорода  $\text{O}_2$  (рис. 3–5). В послесвечении разряда в смеси 3%  $\text{H}_2$  + 97%  $\text{O}_2$  большими, чем величины  $(N(\text{H}_2\text{O}_3) + N(\text{H}_2\text{O}_4))/(T \cdot V)$  и  $N(\text{O}_3)/(T \cdot V)$ , являются концентрации атомов  $\text{H}$  и  $\text{O}$  и молекул  $\text{O}_2$  (рис. 6). Таким образом, в системах, богатых кислородом, нельзя исключить участие атомов  $\text{O}$  в образовании активных компонентов ПРК наряду с атомами  $\text{H}$  и молекулами  $\text{O}_2$ . Озон при низких температурах образуется в результате реакции  $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$  на холодной поверхности [30]. Данные рис. 6 согласуются с таким механизмом образования озона: газофазные концентрации  $\text{O}$  и  $\text{O}_2$  с избытком превышают величину  $N(\text{O}_3)/(T \cdot V)$ . Согласно рис. 7 исходными веществами для синтеза муравьиной кислоты являются

атомы  $\text{H}$  и молекулы  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$ . При рассмотрении смеси  $\text{H}_2 + \text{CO}_2$  необходимо учитывать, что данные по составу газовой фазы относятся к давлению 1,0 мм рт. ст., а по выходу  $\text{НСООН}$  – к давлению 1,1 мм рт. ст. С учетом того, что с ростом давления концентрация атомов кислорода около зоны синтеза очень сильно уменьшается [31], атомы  $\text{O}$  можно исключить из числа исходных веществ низкотемпературного синтеза  $\text{НСООН}$  в рассматриваемых условиях.

### Заключение

Низкотемпературная конденсация диссоциированных в электрических разрядах газов может использоваться как метод синтеза различных соединений, причем некоторые из этих соединений другими способами приготовить невозможно. Образование соединений в низкотемпературном конденсате происходит за счет реакций активных частиц – атомов и радикалов, приходящих из газовой фазы. В настоящей работе показано, что образование высших перекисей водорода ( $\text{H}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_4$ ) и обычной перекиси ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) при низкотемпературной конденсации диссоциированных кислород-водородных систем происходит в основном за счет реакций только атомов  $\text{H}$  и молекул  $\text{O}_2$ . В некоторых случаях можно допустить участие атомов  $\text{O}$  в образовании высших перекисей. При низкотемпературной конденсации, диссоциированной в разряде смеси  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ , наблюдается образование муравьиной кислоты, а исходными веществами этой сложной реакции являются только атомы  $\text{H}$  и молекулы  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 09-03-00630-а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин О.Ю., Антипенко Э.Е., Страхов Б.В. // ЖФХ. 1983. 57. С. 2222.
2. Березин О.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1981.
3. Громов А.Р., Антипенко Э.Е., Страхов Б.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1990. 31. С. 343.
4. Громов А.Р. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1988.
5. Леванов А.В., Громов А.Р., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2000. № 4. С. 665.
6. Tsang W., Hampson R.F. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. 15. P. 1087.
7. Baulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J., Cox R.A., Just Th., Kerr J.A., Pilling M.J., Stocker D., Troe J., Tsang W., Walker R.W., Warnatz J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2005. 34. P. 757.
8. Miller J.A., Pilling M.J., Troe E. // Proc. Combust. Inst. 2005. 30. P. 43.
9. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. // Atmos. Chem. Phys. 2004. 4. P. 1461.
10. Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Frank P., Hayman G., Just Th., Kerr J.A., Murrells T., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1994. 23. P. 847.
11. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F. Jr., Kerr J.A., Troe J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. 18. P. 881.
12. Baulch D.L., Cox R.A., Crutzen P.J., Hampson R.F. Jr., Kerr J.A., Troe J., Watson R.T. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. 11. P. 327.
13. Кондратьев В.Н. Константы скорости газофазных реакций. Справочник. М., 1971. С. 75.
14. Steinfeld J.I., Adler-Golden S.M., Gallagher J.W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. 16. P. 911.
15. Hack W., Preuss A.W., Wagner H.G., Hoyer mann K. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1979. 83. S. 212.
16. Nizkorodov S.A., Harper W.W., Blackmon B.W., Nesbitt D.J. // J. Phys. Chem. A. 2000. 104. P. 3964.
17. Herndon S.C., Villalta P.W., Nelson D.D., Jayne J.T., Zahniser M.S. // J. Phys. Chem. A. 2001. 105. P. 1583.

18. Lloyd A.C. // Int. J. Chem. Kinet. 1974. **6**. P.169.
19. Wallington T.J., Jucks K.W., Tyndall G.S. // Int. J. Chem. Kinet. 1998. **30**. P. 707.
20. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. // Atmos. Chem. Phys. 2006. **6**. P. 3625.
21. Ибрагимова Л.Б. // Химическая физика. 1990. **9**. С. 785.
22. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М., 1980.
23. Germann T.C., Miller W.H. // J. Phys. Chem. A. 1997. **101**. P. 6358.
24. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. М., 1984.
25. Васильев Ф.П. Численные методы решения экстремальных задач. М., 1988. С. 342.
26. Леванов А.В., Громов А.Р., Антипенко Э.Е. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1995. **36**. С. 415.
27. Леванов А.В., Громов А.Р., Антипенко Э.Е., Лунин В.В. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2000. № 4. С. 638.
28. Березин О.Ю., Антипенко Э.Е., Страхов Б.В. // ЖФХ. 1983. **57**. С. 2494.
29. Громов А.Р., Антипенко Э.Е., Страхов Б.В. // ЖФХ. 1990. **64**. С. 77.
30. Некрасов Л.И., Скороходов И.И., Кобозев Н.И. // ЖФХ. 1966. **40**. С. 2361.
31. Громов А.Р., Леванов А.В., Антипенко Э.Е. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1995. **36**. С. 409.

Поступила в редакцию 25.01.2010.

## CHEMICAL REACTION KINETICS IN THE AFTERGLOW OF ELECTRICAL DISCHARGES IN HYDROGEN-OXYGEN SYSTEMS ( $\text{H}_2 + \text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$ ) AND IN THE MIXTURE $\text{H}_2 + \text{CO}_2$

A.V. Levanov, E.E. Antipenko, V.V. Lunin

(Division of Physical Chemistry)

The mathematical modeling of chemical reaction kinetics in the afterglow of electrical discharges in gas mixtures 66,7%  $\text{H}_2$  + 33,3%  $\text{O}_2$ , 3%  $\text{H}_2$  + 97%  $\text{O}_2$ , 75%  $\text{H}_2$  + 25%  $\text{CO}_2$ , and in vapors of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  has been performed. The model included 50 chemical reactions for hydrogen-oxygen systems and 82 reactions for  $\text{H}_2 + \text{CO}_2$  gas mixture. Also the reactions of heterogeneous loss of active particles were included in the model. For every system investigated, the minimal set of significant chemical reactions was constructed, which was sufficient for adequate description of experimental results. The concentrations of particles not detected in experiment were estimated. The initial gas-phase particles were revealed for the synthesis of peroxy-radical condensates in hydrogen-oxygen systems and formic acid from the mixture  $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ .

**Key words:** gas-phase chemical kinetics, mathematical modeling, H atoms, O atoms, OH free radicals, higher hydrogen peroxides, peroxy-radical condensate, formic acid, low temperature synthesis, electrical discharge.

**Сведения об авторах:** Леванов Александр Владимирович – доцент кафедры физической химии химического факультета МГУ (levanov@kge.msu.ru); Антипенко Эвалд Евгеньевич – доцент кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (levanov@kge.msu.ru); Лунин Валерий Васильевич – заведующий кафедрой физической химии, декан химического факультета МГУ, академик РАН, докт. хим. наук (vvlunin@kge.msu.ru).