

УДК 541.15

## СИНТЕЗ ПЕРЕКИСНО-РАДИКАЛЬНЫХ КОНДЕНСАТОВ ИЗ СМЕСЕЙ $\text{H}_2 + \text{O}_2$

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

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

Один из методов синтеза перекисно-радикальных конденсатов (ПРК) – конденсация при температуре жидкого азота смеси  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ , диссоциированной в электрическом разряде при низком давлении. Считается, что в ПРК присутствуют значительные количества высших перекисей  $\text{H}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_4$ . Исследовано влияние параметров эксперимента на синтез ПРК из смесей  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ , проведен анализ соответствующей литературы и рекомендованы оптимальные условия синтеза. Синтез проводится в реакторе, представляющем собой U-образную газоразрядную трубку диаметром ~15 мм, погруженную в жидкий азот, при достаточно низком давлении (0,5–1 мм рт. ст.). Наибольшая степень связывания исходного кислорода в высшие перекиси наблюдалась при составе исходной смеси 67 об.%  $\text{H}_2$  + 33 об.%  $\text{O}_2$ .

**Ключевые слова:** высшие перекиси водорода, перекисно-радикальный конденсат, низкотемпературный синтез, электрический разряд.

### Введение

Перекисно-радикальный конденсат (ПРК) – желтоватое стеклообразное вещество, образующееся при конденсации на холодной (77 К) поверхности диссоциированных в электрическом разряде паров  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , смесей  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ , а также продуктов реакций  $\text{H} + \text{O}_3(\text{ж})$ ,  $\text{H} + \text{O}_3(\text{г})$ ,  $\text{H} + \text{O}_2(\text{г})$ . Наиболее примечательное свойство ПРК – разложение при нагревании выше 150 К с выделением кислорода и образованием концентрированного раствора перекиси водорода. Считается, что это обусловлено присутствием в ПРК значительных количеств высших перекисей  $\text{H}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_4$ . В настоящей работе мы также придерживаемся этого допущения. Наиболее полные и систематические исследования синтеза и свойств ПРК были проведены в 50–80 гг. XX в. в лаборатории катализа и газовой электрохимии химического факультета МГУ под руководством Н.И. Кобозева и Л.И. Некрасова [1–3]. Настоящая работа является продолжением и обобщением этих исследований в части синтеза ПРК из смесей  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ .

Вымораживание при низкой температуре (жидкий азот) продуктов взаимодействия  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  в тлеющем разряде – весьма эффективный метод синтеза ПРК. Этот метод, впервые предложенный Н.И. Кобозевым [4], использовался достаточно широко. Однако из имеющейся литературы можно извлечь лишь сведения о влиянии какого-либо одного параметра эксперимента на эффективность синтеза. Систематические исследования влияния всей совокупности значимых экспериментальных факторов отсутствуют.

На эффективность синтеза ПРК влияют конструкция и размеры реактора, давление и температура синтеза, состав и скорость потока исходной смеси газов, мощность разряда. На основании имеющихся литературных данных можно определить оптимальную температуру синтеза и конструкцию реактора. Определение оптимальных значений других параметров эксперимента требует дополнительных исследований.

Для анализа влияния конструкции реактора и температуры реактор для синтеза можно представить состоящим из трех частей: 1) зоны разряда, 2) зоны синтеза (низкотемпературная ловушка), 3) канала, соединяющего зону разряда и зону синтеза (соединительный канал). В разряде происходит диссоциация исходных газов или паров на атомы и радикалы. По соединительному каналу они подаются в ловушку. Образование ПРК происходит при химических реакциях атомов и радикалов на стенках низкотемпературной ловушки. Специальными опытами установлено [5], что если при прочих равных условиях температура ловушки превышает температуру жидкого азота, выход ПРК уменьшается. Кроме того, для получения наибольшего выхода атомы и радикалы, образовавшиеся в разряде, должны как можно быстрее попасть на поверхность, охлаждаемую жидким азотом. Если на их пути находится поверхность с промежуточной температурой, в частности соединительный канал, выход сильно снижается вследствие гибели некоторой доли активных частиц [6]. Исходя из этого можно предположить, что оптимальной будет такая

конструкция реактора, в которой соединительный канал отсутствует, а зона разряда непосредственно соприкасается с зоной вымораживания или совпадает с ней. Этим требованиям удовлетворяет реактор в виде *U*-образной газоразрядной трубки, погруженной в жидкий азот. Впервые такой реактор применили для синтеза ПРК в [4]. Аналогичную конструкцию использовали и в настоящей работе, но, в отличие от [4], применяли охлаждаемые водой электроды, что позволяло прикладывать более высокую мощность.

Цель настоящей работы – исследование влияния значимых экспериментальных факторов (геометрические размеры реактора, давление, состав и скорость потока исходной смеси газов, мощность электрического разряда, удельная энергия) на количество и состав образующегося конденсата при проведении синтеза в *U*-образной газоразрядной трубке, погруженной в жидкий азот; анализ имеющихся литературных данных с точки зрения эффективности получения ПРК из смесей  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ ; выявление оптимальных условий синтеза.

#### Методика эксперимента

Синтез ПРК проводили в проточной электроразрядной установке при низком давлении (порядка 1 мм рт. ст.). Газы ( $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ ) поступали в установку через предварительно откалиброванные стеклянные капилляры. Скорость потока газов регулировалась путем изменения давления на входе капилляров. Перед подачей в реактор газовая смесь проходила через ловушку, охлаждаемую жидким азотом, для очистки от следов влаги и других конденсирующихся примесей. Реактор (рис. 1) представлял собой газоразрядную трубку *U*-образной формы, изготовленную из стекла “пирекс”. При проведении эксперимента ее опускали в сосуд Дьюара, заполненный жидким азотом. Использовали шесть трубок, длина которых от входа газов до выхода была одинаковой и составляла 70 см, а внутренние диаметры равнялись 8,5; 13,5; 18; 23,5; 27,5; 36 мм. В верхние части газоразрядных трубок вставляли на шлифе охлаждаемые цилиндрические электроды, выполненные из нержавеющей стали. К одному из электродов подводили высокое переменное напряжение (50 Гц), другой был заземлен. Силу тока измеряли с помощью комбинированного прибора “Ц-4311”, высокое напряжение – с помощью киловольтметра “С-96”. Для измерения рабочего давления на входе в реактор использовали дифференциальный манометр, заполненный трикрезилфосфатом.

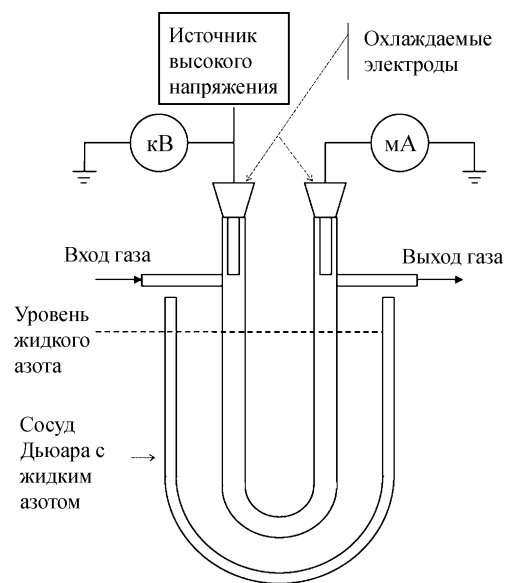


Рис. 1. Схема реактора

Перед началом работы проводили откачивание установки до  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  мм рт. ст. Затем включали подачу газов и устанавливали скорость потока. В сосуд Дьюара, служащий для охлаждения реактора, заливали жидкий азот. После этого зажигали электрический разряд и устанавливали давление. Момент зажигания разряда считался началом эксперимента. Длительность каждого эксперимента составляла 1 ч. Параметрами эксперимента, которые в ходе одного и того же опыта поддерживались постоянными, а в различных опытах варьировались, являлись: диаметр реактора, сила тока, напряжение горения разряда, давление в реакторе, скорость потока и состав исходной смеси газов.

При планировании экспериментов мы считали, что мощность разряда и скорость потока газов не являются независимыми параметрами, а влияют на выход продуктов низкотемпературного синтеза постольку, поскольку их изменение ведет к изменению *удельной энергии* разряда. В настоящей работе удельная энергия (Вт·ч/л) оценивалась по формуле

$$u/v = IU/v,$$

где  $I$  и  $U$  – измеренные значения силы тока (мА) и напряжения (кВ) разряда,  $v$  – скорость потока исходной смеси газов при ст.у.\* (л/ч).

Такой подход основывается на постулате Васильева–Кобозева–Еремина о скорости химических реакций в электрических разрядах [7]. Согласно постулату в кинетические уравнения реакций, протекающих под

\*Стандартные условия (давление 1 атм, температура 25°C).

действием разряда, вместо времени подставляется удельная энергия  $u/v$ , равная отношению активной мощности  $u$  к скорости потока газов  $v$ . Мощность разряда  $u$  и время пребывания вещества в разряде  $\tau \approx 1/v$  не являются независимыми факторами (увеличение мощности в  $k$  раз эквивалентно уменьшению скорости в  $k$  раз). Несмотря на приближенный характер постулата, однозначная зависимость выхода продуктов от удельной энергии действительно наблюдается для весьма значительного числа различных плазмохимических процессов.

Таким образом, в наших экспериментах независимыми были следующие параметры: удельная энергия, диаметр реактора, давление и состав исходной смеси газов. Продукт реакции (перекисно-радикальный конденсат) вымораживался на стенках разрядной трубки в виде прозрачного, слегка окрашенного в желтый цвет стеклообразного вещества. По истечении времени опыта выключали электропитание разряда, подачу газов и снимали служащий для охлаждения реактора сосуд Дьюара с жидким азотом. Находящийся в реакторе ПРК нагревался до комнатной температуры и разлагался с выделением значительного количества газообразного кислорода. По окончании разложения на дне разрядной трубки оставался концентрированный (30–60 вес.%) раствор перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  в воде.

Анализ продуктов разложения ПРК ( $\text{O}_2(\text{r})$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) проводили следующим образом. Измеряли давление кислорода, выделившегося в предварительно определенный объем установки, и по уравнению состояния идеального газа рассчитывали  $n(\text{O}_2)$  – число молей  $\text{O}_2$ . Реактор отсоединяли от установки, снимали электроды, осторожно протирали шлифы, удаляя следы смазки, взвешивали и определяли массу  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Затем содержимое реактора количественно переносили в мерную колбу и доводили до метки, добавляя дистиллированную воду. Аликвоту этого раствора титровали раствором  $\sim 0,15$  М  $\text{KMnO}_4$  в сернокислой среде, согласно методике [8]. По результатам титрования определяли количество перекиси водорода  $n(\text{H}_2\text{O}_2)$ . Зная  $n(\text{H}_2\text{O}_2)$  и массу  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ , находили  $n(\text{H}_2\text{O})$ . Значения степени превращения исходного кислорода в конечные продукты реакции рассчитывали по формулам

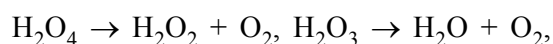
$$a(\text{O}_2) = n(\text{O}_2)/n(\text{O}_2)_{\text{исх}},$$

$$a(\text{H}_2\text{O}_2) = n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{O}_2)_{\text{исх}},$$

$$a(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O})/2n(\text{O}_2)_{\text{исх}}.$$

Число молей исходного кислорода  $n_{\text{O}_2, \text{исх}}$  определяли, исходя из времени эксперимента по синтезу ПРК (1 ч), скорости потока и состава исходной смеси газов.

Считается, что основными компонентами ПРК являются высшие перекиси  $\text{H}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_4$ , а также перекись водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  и вода  $\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, ПРК содержит радикалы  $\text{HO}_2$ , однако их мало, и ими можно пренебречь. При большой доле кислорода в исходных газах в состав ПРК может входить и озон, но в наших экспериментах его образования не наблюдалось. При температуре выше 150 К высшие перекиси водорода разлагаются по реакциям



поэтому  $n(\text{O}_2)$  равно числу молей  $\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_3$  в конденсате,  $n(\text{H}_2\text{O}_2)$  – числу молей  $\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $n(\text{H}_2\text{O})$  – числу молей  $\text{H}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Однозначно определить состав конденсата при использовании вышеописанного метода анализа невозможно.

В качестве критерия эффективности синтеза ПРК использовали величину  $a(\text{O}_2)$ , равную степени превращения исходного кислорода в высшие перекиси  $\text{H}_2\text{O}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}_3$ , а также отношение  $n(\text{O}_2)/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ .

Ценность показателя  $n(\text{O}_2)/n(\text{H}_2\text{O}_2)$  состоит в том, что его можно определить только по результатам химического анализа продуктов разложения ПРК (воду определять не требуется), и он отражает “качество” конденсата – чем больше в ПРК активного компонента (высших перекисей) по сравнению с обычной перекисью водорода, тем большее значение принимает этот показатель. Ранее [3, 6, 9] именно отношение  $n(\text{O}_2)/n(\text{H}_2\text{O}_2)$  применялось в качестве основного критерия эффективности синтеза ПРК, поскольку считалось, что в состав конденсата входят  $\text{H}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и не входит  $\text{H}_2\text{O}_3$ . В этом случае равенство  $n(\text{O}_2)/n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1$  означало бы, что ПРК содержал только  $\text{H}_2\text{O}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Однако в дальнейшем было показано [10], что может быть  $n(\text{O}_2)/n(\text{H}_2\text{O}_2) > 1$ . Это свидетельствует о возможности присутствия в ПРК значительных количеств  $\text{H}_2\text{O}_3$  и, следовательно, о недостаточности критерия  $n(\text{O}_2)/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ .

### Результаты и обсуждение

В настоящей работе снимались зависимости значений  $a(\text{O}_2)$ ,  $a(\text{H}_2\text{O}_2)$  и  $a(\text{H}_2\text{O})$  от удельной энергии разряда, диаметра реактора, давления и состава исходной смеси газов. При определенных значениях диаметра, давления и состава проводили серию экспериментов, в

которых варьировалась удельная энергия. Затем диаметр, давление или состав изменяли и проводили другую серию экспериментов. Таким образом были получены зависимости  $a(\text{O}_2)$ ,  $a(\text{H}_2\text{O}_2)$  и  $n(\text{O}_2)/n(\text{H}_2\text{O}_2)$  от  $u/v$ , в которых: 1) варьировался внутренний диаметр реактора (8,5; 13,5; 18; 23,5; 27,5; 36 мм) при постоянном давлении (0,5 мм рт. ст.) и постоянном составе исходной смеси газов (25 об.%  $\text{O}_2$ ) (рис. 2); 2) варьировалось давление (0,5; 1; 2; 4 мм рт. ст.) при постоянном диаметре реактора (13,5 мм) и составе исходной смеси газов (25 об.%  $\text{O}_2$ ) (рис. 3); 3) варьировался состав исходной смеси газов (17; 25; 33; 40 об.%  $\text{O}_2$ ) при постоянном давлении (0,5 мм рт. ст.) и диаметре реактора (13,5 мм) (рис. 4).

Оптимальный внутренний диаметр реактора в наших экспериментах составляет 13,5 мм (рис. 2). Именно при этом значении диаметра можно достичь максимального выхода высших перекисей,

при этом выход обычной перекиси  $\text{H}_2\text{O}_2$  относительно небольшой.

Согласно рис. 3, наибольшее количество высших перекисей образуется при минимально возможном давлении в реакционной системе – 0,5 мм рт. ст. Увеличение давления от 0,5 до 4 мм рт. ст. приводит к снижению доли высших перекисей в конденсате и некоторому увеличению выхода  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

С учетом этих результатов эксперименты по исследованию влияния состава исходной смеси газов на образование компонентов ПРК проводили в реакторе с внутренним диаметром 13,5 мм при давлении 0,5 мм рт. ст. Как следует из рис. 4, при увеличении доли  $\text{O}_2$  в исходной смеси газов наблюдается тенденция к повышению выхода высших перекисей. Однако для исходной смеси с наибольшим содержанием кислорода (40 об.%) и выход высших перекисей (величина  $a(\text{O}_2)$ ), и отношение  $n(\text{O}_2)/n(\text{H}_2\text{O}_2)$  оказыва-

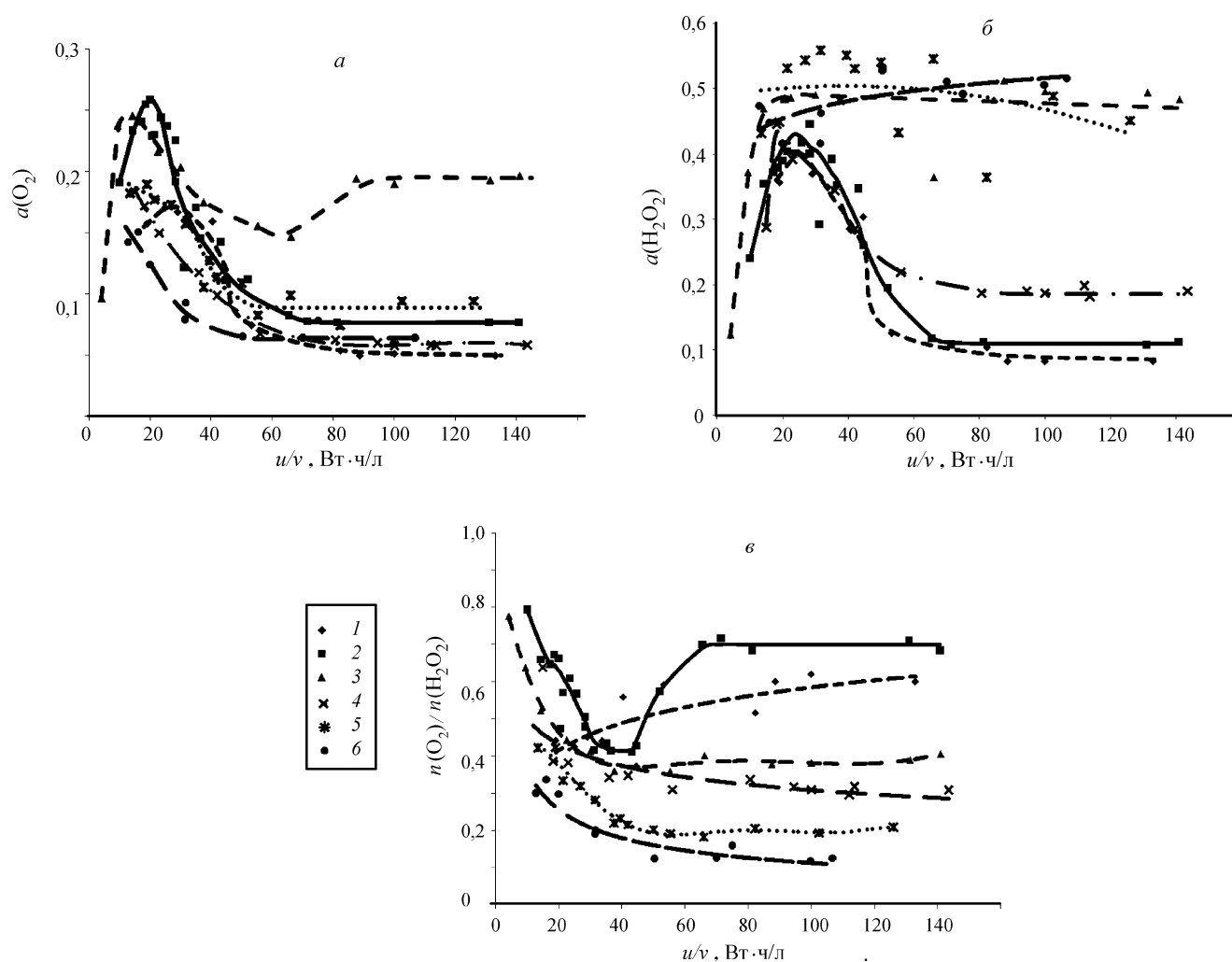


Рис. 2. Зависимости величин: а –  $a(\text{O}_2)$ , б –  $a(\text{H}_2\text{O}_2)$  и в –  $(\text{O}_2)/n(\text{H}_2\text{O}_2)$  от удельной энергии при различных значениях диаметра реактора, мм: 1 – 8,5; 2 – 13,5; 3 – 18; 4 – 23,5; 5 – 27,5; 6 – 36). Давление 0,5 мм рт. ст., состав исходной смеси газов 75 об.%  $\text{H}_2$  + 25 об.%  $\text{O}_2$

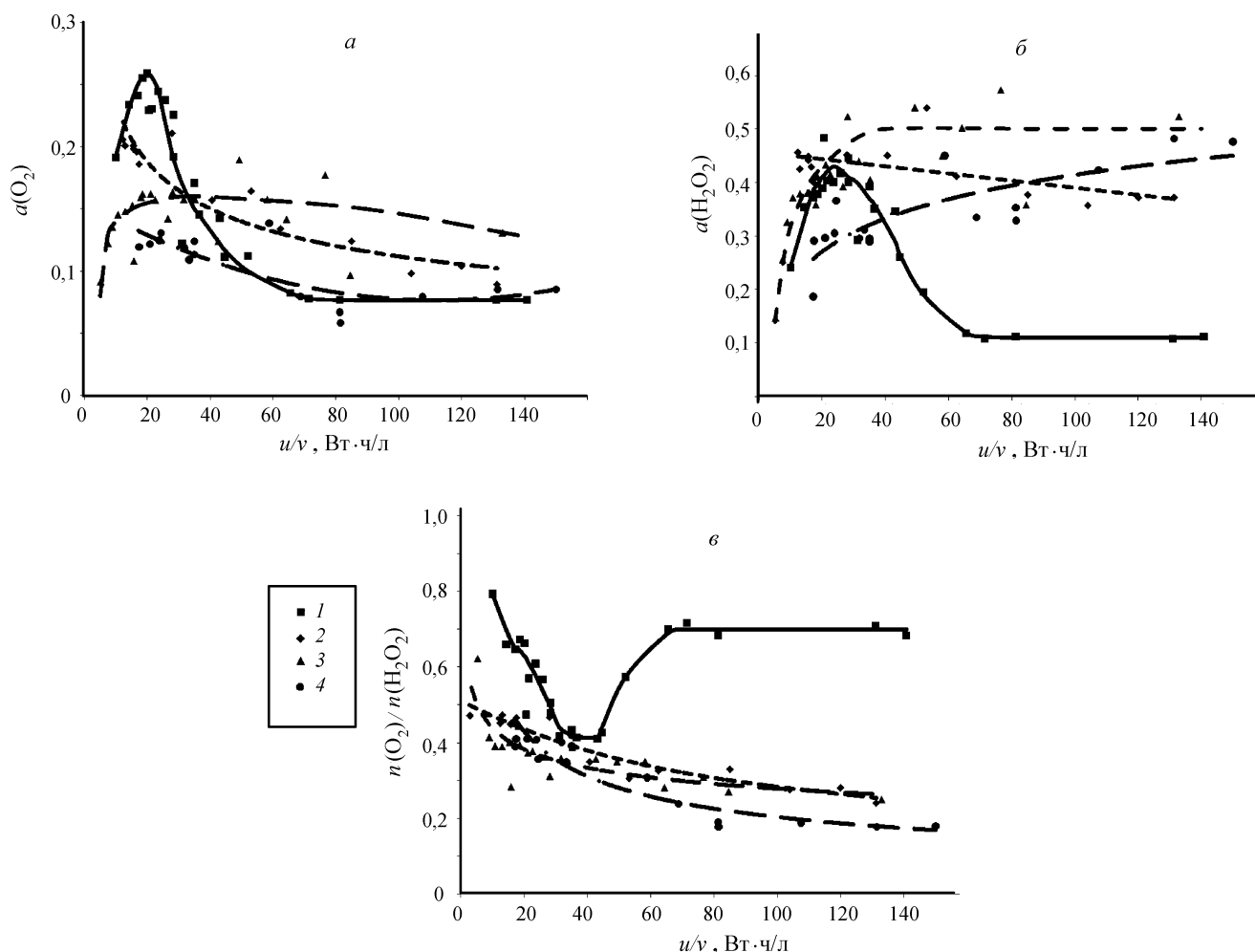


Рис. 3. Зависимости величин: а –  $a(\text{O}_2)$ , б –  $a(\text{H}_2\text{O}_2)$  и в –  $n(\text{O}_2)/n(\text{H}_2\text{O}_2)$  от удельной энергии при разных значениях давления, мм рт. ст.: 1 – давление 0,5; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 4. Диаметр реактора 13,5 мм, состав исходной смеси газов 75 об.%  $\text{H}_2$  + 25 об.%  $\text{O}_2$

ются несколько меньшими, чем для смеси 67 об.%  $\text{H}_2$  + 33 об.%  $\text{O}_2$ .

Таким образом, в наших экспериментах оптимальные условия синтеза ПРК имеют место при внутреннем диаметре реактора 13,5 мм, давлении 0,5 мм рт. ст. и содержании  $\text{O}_2$  в исходной смеси газов 33 об.%. В этих условиях при скорости потока 1,8–3,6 л/ч, напряжении 2,0–2,5 кВ и силе тока разряда 30–120 мА, величина  $a(\text{O}_2)$  достигает наибольших значений (0,31–0,35), при этом  $a(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,32$ –0,43,  $n(\text{O}_2)/n(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,75$ –0,99.

Результаты других работ, в которых синтез ПРК также проводился из смесей  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  в U-образной газоразрядной трубке, согласуются с приведенными данными. Эксперименты, аналогичные методике настоящей работы, представлены в статьях [4, 9, 10]. В работе [4] эксперименты проводили при малой мощности разряда. Наибольшее значение величины  $n(\text{O}_2)/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ , равное 0,84, было достигнуто при

$u/v = 55 \text{ Вт}\cdot\text{ч/л}$ , давлении 0,7 мм рт. ст., составе исходной смеси 75%  $\text{H}_2$  + 25%  $\text{O}_2$ . Увеличение давления до 2 мм рт. ст. или переход к смеси 50%  $\text{H}_2$  + 50%  $\text{O}_2$  приводят к уменьшению  $n(\text{O}_2)/n(\text{H}_2\text{O}_2)$ . В работе [9] эксперименты проводили со смесью 75%  $\text{H}_2$  + 25%  $\text{O}_2$ . Показано, что при любых значениях удельной энергии в диапазоне 10–150  $\text{Вт}\cdot\text{ч/л}$  увеличение давления от 0,5 до 4 мм рт. ст. приводит к значительному снижению доли активного компонента в конденсате.

Данные работы [10] можно представить в виде зависимостей  $a(\text{O}_2)$  и  $a(\text{H}_2\text{O}_2)$  от удельной энергии и сопоставить с результатами настоящей работы. Исходная смесь имела состав 67%  $\text{H}_2$  + 33%  $\text{O}_2$ , давление составляло 1 мм рт.ст., диаметр U-образных разрядных трубок 30 и 35 мм.

На рис. 5 нанесены значения величин  $a(\text{O}_2)$  и  $a(\text{H}_2\text{O}_2)$ , полученные во всех экспериментах настоящей работы при использовании реактора с внутрен-

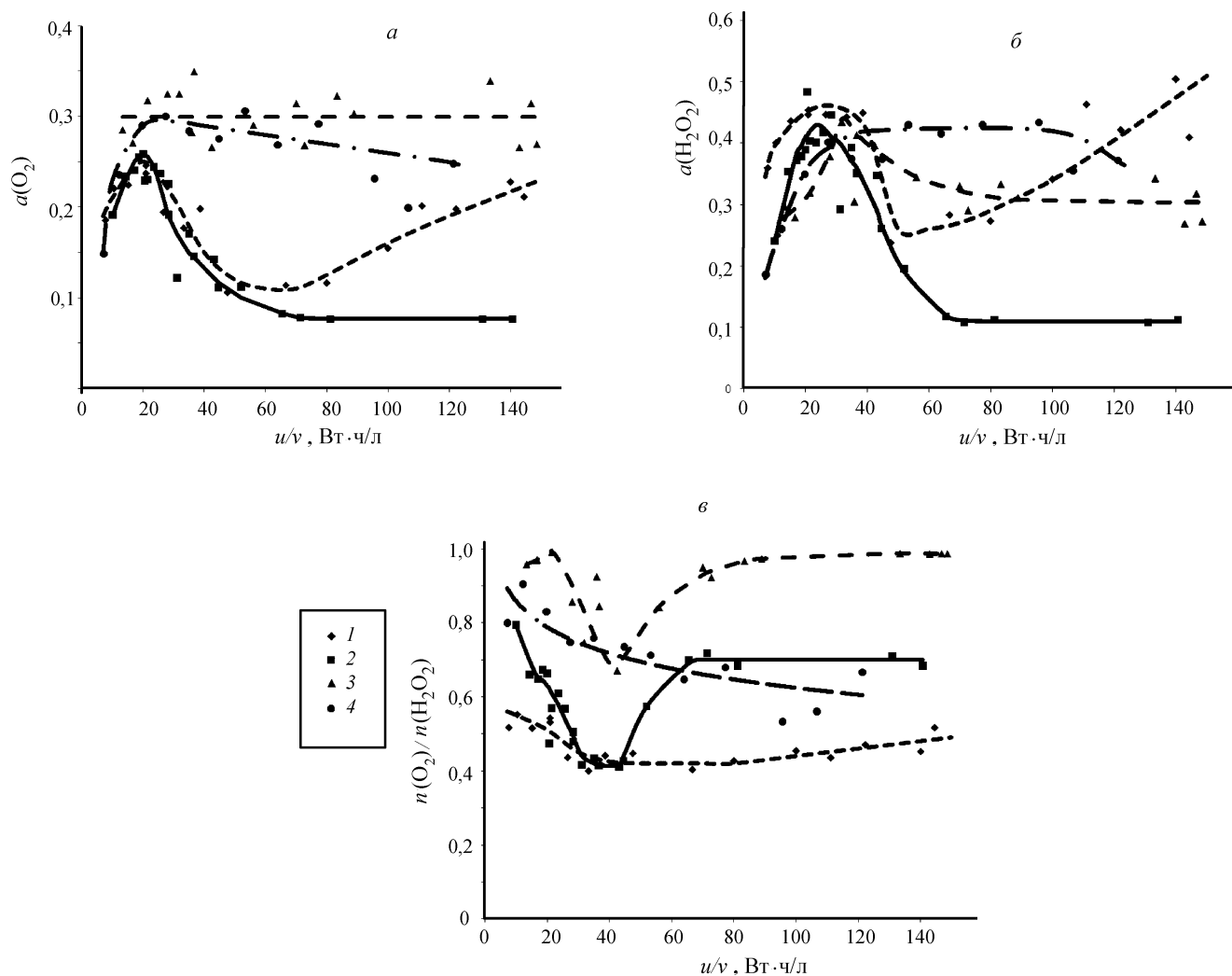


Рис. 4. Зависимости величин: *a* –  $\alpha(\text{O}_2)$ , *б* –  $\alpha(\text{H}_2\text{O}_2)$  и *в* –  $(\text{O}_2)/n(\text{H}_2\text{O}_2)$  от удельной энергии при различных составах исходной смеси газов, об.%  $\text{O}_2$  (остальное  $\text{H}_2$ ): 1 – 17; 2 – 25; 3 – 33; 4 – 40. Диаметр реактора 13,5 мм, давление 0,5 мм рт. ст.

ним диаметром 13,5 мм, а также полученные в экспериментах работы [10]. Параметры экспериментов указаны в подписях к рисунку. Пунктирная линия на рис. 5 соответствует  $\alpha(\text{O}_2) = \alpha(\text{H}_2\text{O}_2)$ . Как было сказано выше, наибольшие выходы высших перекисей в наших экспериментах наблюдаются при давлении 0,5 мм рт. ст. для исходной смеси состава 67 об.%  $\text{H}_2$  + 33 об.%  $\text{O}_2$ . Исходная смесь состава 60 об.%  $\text{H}_2$  + 40 об.%  $\text{O}_2$  при том же давлении также позволяет получить значительный выход высших перекисей. Однако в наших экспериментах всегда  $\alpha(\text{O}_2) < \alpha(\text{H}_2\text{O}_2)$  (соответствующие точки лежат ниже пунктирной линии на рис. 5), и лишь в нескольких случаях эти значения приближаются друг к другу.

В экспериментах работы [10] удалось получить конденсаты, в которых содержание высших перекисей превышает содержание  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\alpha(\text{O}_2) > \alpha(\text{H}_2\text{O}_2)$  (со-

ответствующие точки лежат выше пунктирной линии рис. 5). При этом абсолютные значения  $\alpha(\text{H}_2\text{O}_2)$  и  $\alpha(\text{O}_2)$  меньше, чем в настоящей работе, что обусловлено более высоким давлением, большим диаметром реактора и несколько меньшей мощностью разряда. Анализ данных рис. 5 приводит к заключению, что в исследованной области значений экспериментальных параметров превышение выхода высших перекисей над выходом обычной перекиси  $\text{H}_2\text{O}_2$  может иметь место только при достаточно больших скоростях потока и невысоких значениях удельной энергии.

### Заключение

На эффективность синтеза ПРК оказывают влияние конструкция реактора, давление, состав и скорость потока исходной смеси газов, а также мощность разряда. Результаты настоящей работы в сово-

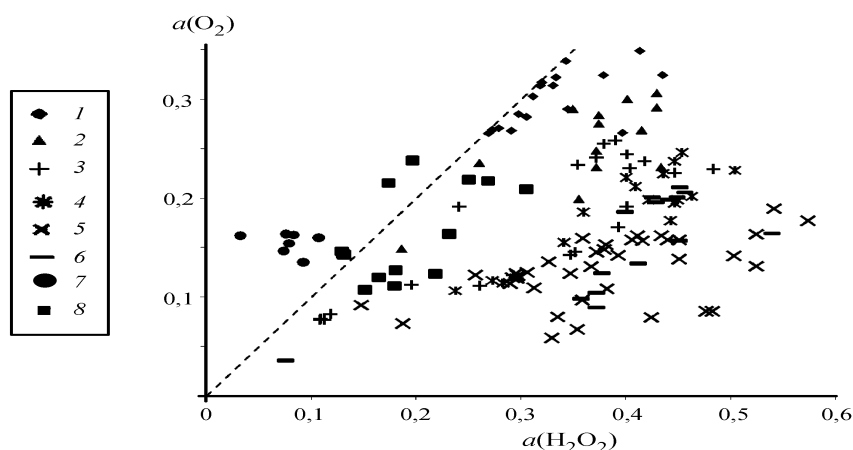


Рис. 5. Значения величин  $a(\text{O}_2)$  и  $a(\text{H}_2\text{O}_2)$  в различных областях изменения параметров эксперимента: 1 – диаметр реактора 13,5 мм, давление 0,5 мм рт.ст., состав исходной смеси газов 67 об.%  $\text{H}_2$  + 33 об.%  $\text{O}_2$ , скорость потока 1,8–3,6 л/ч (ст.у.), удельная энергия 13 – 150 Вт·ч/л; 2 – диаметр реактора 13,5 мм, давление 0,5 мм рт.ст., состав исходной смеси газов 60 об.%  $\text{H}_2$  + 40 об.%  $\text{O}_2$ , скорость потока 1,5–2,5 л/ч (ст.у.), удельная энергия 7–107 Вт·ч/л; 3 – диаметр реактора 13,5 мм, давление 0,5 мм рт.ст., состав исходной смеси газов 75 об.%  $\text{H}_2$  + 25 об.%  $\text{O}_2$ , скорость потока 1,2–2,8 л/ч (ст.у.), удельная энергия 4 – 144 Вт·ч/л; 4 – диаметр реактора 13,5 мм, давление 0,5 мм рт.ст., состав исходной смеси газов 83 об.%  $\text{H}_2$  + 17 об.%  $\text{O}_2$ , скорость потока 1,8 – 4,2 л/ч (ст.у.), удельная энергия 8–144 Вт·ч/л; 5 – диаметр реактора 13,5 мм, давление 2 и 4 мм рт. ст., состав исходной смеси газов 75 об.%  $\text{H}_2$  + 25 об.%  $\text{O}_2$ , скорость потока 3,6–13,2 л/ч (ст.у.), удельная энергия 5 – 150 Вт·ч/л; 6 – диаметр реактора 13,5 мм, давление 1 мм рт.ст., состав исходной смеси газов 75 об.%  $\text{H}_2$  + 25 об.%  $\text{O}_2$ , скорость потока 1,9–9,6 л/ч (ст.у.), удельная энергия 3–131 Вт·ч/л; 7 – диаметр реактора 30 и 35 мм, давление 1 мм рт. ст., состав исходной смеси газов 67 об.%  $\text{H}_2$  + 33 об.%  $\text{O}_2$ , скорость потока 5,4–10 л/ч (ст.у.), удельная энергия 7,5 Вт·ч/л [10]; 8 – диаметр реактора 30 и 35 мм, давление 1 мм рт. ст., состав исходной смеси газов 67 об.%  $\text{H}_2$  + 33 об.%  $\text{O}_2$ , скорость потока 1,8–4,5 л/ч (ст.у.), удельная энергия 7,5–35 Вт·ч/л [10]

купности с литературными данными позволяют рекомендовать значения параметров эксперимента, оптимальные с точки зрения получения ПРК, содержащих высшие перекиси водорода. Самым важным является то, что зона разряда должна соприкасаться с поверхностью, охлаждаемой жидким азотом, или находиться на минимальном расстоянии от нее. Конструкция реактора, использованная в настоящей

работе ( $U$ -образная газоразрядная трубка диаметром ~15 мм с охлаждаемыми электродами, погруженная в жидкий азот), представляется оптимальной. Эксперимент следует проводить при возможно более низком давлении (0,5–1,0 мм рт. ст.). Наибольшие степени превращения исходного кислорода в конечные продукты наблюдались для исходной смеси газов 67%  $\text{H}_2$  + 33%  $\text{O}_2$ .

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кобозев Н.И., Некрасов Л.И., Еремин Е.Н. // ЖФХ. 1956. **30**. С. 2580.
2. Некрасов Л.И. Дис. ... докт. хим. наук. М., 1972.
3. Ягодковская Т.В., Некрасов Л.И. // ЖФХ. 1977. **51**. С. 2434.
4. Кобозев Н.И., Карташёв И.М., Страхов Б.В., Некрасов Л.И. // ЖФХ. 1972. **46**. С. 356.
5. Громов А.Р., Антипенко Э.Е., Страхов Б.В. // ЖФХ. 1990. **64**. С. 350.
6. Некрасов Л.И., Кобозев Н.И., Еремин Е.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1960. № 4. С. 12.
7. Васильев С.С., Кобозев Н.И., Еремин Е.Н. // ЖФХ. 1936. **7**. С. 619.
8. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М., 1958. С. 376.
9. Антипенко Э.Е., Страхов Б.В., Некрасов Л.И. // ЖФХ. 1975. **49**. С. 13.
10. Березин О.Ю., Антипенко Э.Е., Страхов Б.В. // ЖФХ. 1980. **54**. С. 2145.

Поступила в редакцию 25.01.2010

## SYNTHESIS OF PEROXY-RADICAL CONDENSATES FROM MIXTURES $H_2+O_2$

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

*(Division of Physical Chemistry)*

One of the methods of synthesis of peroxy-radical condensates is the condensation at liquid nitrogen temperature of  $H_2+O_2$  mixture, dissociated in an electrical discharge at low pressure. Peroxy-radical condensates are considered to contain substantial quantities of higher hydrogen peroxides  $H_2O_3$  and  $H_2O_4$ . The present work investigates the influence of experimental parameters on synthesis of peroxy-radical condensates from  $H_2+O_2$  mixture, analyses the relevant literature, and recommends the optimal experimental conditions for the synthesis. The synthesis is carried out in the U-tube electrical discharge reactor (inner diameter ~15 mm), immersed into liquid nitrogen, at sufficiently low pressure (0,5–1 Torr). The maximum conversion of initial  $O_2$  into higher hydrogen peroxides was observed at the composition of initial gas mixture 66,7%  $H_2+33,3\%$   $O_2$ .

**Key words:** *higher hydrogen peroxides, peroxy-radical condensate, low temperature synthesis, electrical discharge.*

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