文章编号: 1001-3555(2022)05-0446-10

HCN 消除反应机理的理论研究

彭国建,杨 蒙,王国微,刘永军,杨春晓,张艳珉,夏福婷^{*} (云南民族大学云南省高校民族地区资源清洁转化重点实验室,云南昆明650500)

摘要:采用密度泛函理论方法从 HCN 氧化和水解两个方面研究了 HCN 消除反应机理,并考虑了 HCN 的直接消除反应(途径 I 和途径 II)和 CuO 上的 HCN 消除反应(途径 II 和途径 IV).途径 I 为 HCN 与 2 个 O₂ 分子生成 CO₂、NO 和 H 原子;途径 II 为 HCN 与 1 个 O₂ 分子和 1 个 H₂O 分子生成 CO₂和 NH₃;途径 III 为 CuO 上 HNCO 水 解为 CO₂和 NH₃;途径 IV 为 CuO 上 HCN 水解为 CO 和 NH₃.研究发现,途径 III 速控步骤的活化自由能垒为 157.32 kJ/mol,比途径 II 中 HNCO 水解降低 12.34 kJ/mol;比途径 IV降低了 63.80 kJ/mol.可见,HNCO 是 HCN 净化过程中 的重要中间体,CuO 的加入降低了反应能垒,促进了 HCN 消除.

关键词:HCN;CuO;B3LYP;密度泛函理论

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2022.05.004

HCN是一种伴有苦杏仁味的无色液体,极易挥发,常温下为气态,存在于含氰化工品的加工使用、煤的燃烧与热解、生物质的高温热解、废气脱硝以及矿热电炉尾气的排放等过程中,对生态环境和人体健康具有极大的威胁^[1-2].HCN通过皮肤和呼吸系统进入人体,阻止细胞呼吸链的电子传递,导致细胞缺氧窒息,严重时造成人体死亡^[3-4].随着人们环保意识的提高和HCN排放标准的日益严格,HCN 去除成为国内外科研工作者的研究热点,关于HCN 净化的实验研究和理论计算也越来越多,脱除HCN 的研究也愈加深入^[5].

目前,去除烟气中HCN的方法主要有吸收法^[6]、 吸附法^[7-9]、催化燃烧法^[10]、催化氧化法^[11-12]、催 化水解法^[13]等.吸收法是工业领域中应用最广、最 成熟的技术手段,但CN-的处理难度较大.吸附法 虽然对HCN去除非常有效,但吸附过程存在二次污 染,且受吸附容量的影响,限制其工业应用.高温是 燃烧法的必要条件,需要消耗大量的能源,增加了 处理成本.因此,催化氧化法和催化水解法是去除 HCN最有前景的方法.催化水解法和催化氧化法净 化HCN的原理如下所示:

 $HCN + H_2O \rightarrow NH_3 + CO$ $4HCN + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 2N_2 + 2H_2O$ 这两种方法将HCN转化为其它无毒或低毒物质,从 而净化HCN. Miyadera等^[14]探究了在氧气过量的条 件下,负载了Rh、Pd和Pt的TiO2催化剂对HCN的还 原情况.结果表明,HCN在高温下容易转化为NO_x, N2产率最高为37%. 有研究证明, MnO,/TiO2-Al2O3催 化剂表面吸附的H₂O和羟基氧在HCN去除过程中起 着重要作用^[15]. 气相中水和氧气共存时, Cu-ZSM-5 的HCN转化率和N,产率有了显著提高^[16]. Wang 课题组[17]考察了在10%相对湿度和1%氧气条件 下,La_rCu_v/TiO₂催化剂上HCN的催化氧化和水解. 研究发现,当反应温度为150 ℃时,La₁Cu₉/TiO₂的 HCN转化率接近100%, N2选择性为62.24%, 无副产 物NO_r.可见HCN的水解和氧化产生了协同效应提 高了HCN转化率和N,产率.此外,经Cu(CH₃COO), 溶液改性后的活性炭对HCN有很好的吸附性能是 因为改性后得到CuO有利于形成更多的活性氧,促 进HCN的氧化-水解反应^[18].因此,越来越多的研 究开始关注HCN氧化和水解的协同作用,但关于 HCN氧化和水解协同作用的反应机理尚不明确. 与实验研究相比,去除HCN的理论研究也越来越 多^[19-22]. 胡建明等^[19]利用簇模型探究了HCN和 HNC在Cu催化剂表面的吸附方式和成键情况. 过 渡金属Fe改变了HCN的电荷分布,加速HCN解离

收稿日期:2022-06-09;修回日期:2022-07-30.

基金项目:国家自然科学基金(21966033, 21567030)(The National Natural Science Foundation of China(21966033, 21567030)).

作者简介: 彭国建(1997-), 男, 硕士研究生, 主要从事催化反应的理论及实验研究, E-mail:3439557186@qq.com(Peng Guo-jian (1997-), male, master degree candidate, mainly engaged in theoretical and experimental research of catalytic reaction, E-mail:3439557186@qq.com).

^{*} 通信联系人, E-mail: xiafuting@163.com.

反应的发生^[20].根据前人研究,HCN水解主要通过 氢转移、中间体分解等过程完成^[21-22].然而,目前 关于HCN氧化和水解同时发生的理论研究并不多. 因此,我们采用簇模型研究了HCN的氧化和水解, 并探讨了催化剂对HCN水解反应机理的影响,以期 为开发高效、绿色的催化剂起指导作用.

1 计算方法

在B3LYP/6-31++G(d, p)水平下,对反应体系 中反应复合物(RC)、过渡态(TS)、中间体(INT)和产 物复合物(PC)构型进行优化,Cu原子采用包含相 对论校正的LANL2DZ赝势基组,H、C、N、O等非 金属原子采用6-31++G(d, p)基组.以分离化合物 的能量之和为零点,对反应路径上的各驻点进行 频率分析,全实频的是稳定点,有唯一虚频的是过 渡态,在相同水平下通过内禀反应坐标(IRC)计算, 证实过渡态与反应物、中间体和产物之间的关联 性.为获取精确的能量,对总能量的零点能、焓和 吉布斯自由能在温度为25 °C、压力为0.1 MPa时进 行校正.其中 Δ Ee表示电子能量, Δ E₀表示零点振 动能, Δ ETRV= Δ Ee+转动能, Δ H表示焓变, Δ S 表示熵变, Δ G表示吉布斯自由能, Δ G^{*}表示吉布 斯自由能垒.上述计算全部由GaussianO3程序包完成.

2 结果与讨论

为了评估计算方法和参数的可靠性,在B3LYP/ LANL2DZ/6-31++G(d, p)水平下优化CuO、HCN、 H₂O和O₂的几何构型.计算结果如图1所示.CuO中 Cu-O键的键长为0.1707 nm; HCN的H-C键和C-



图1 CuO、HCN、H₂O和O₂在B3LYP/LANL2DZ/6-31++G(d,p) 水平下几何构型

Fig.1 The geometric configurations of CuO, HCN, $\rm H_2O$ and $\rm O_2$ optimized at the level of B3LYP/LANL2DZ/6-31++G(d, p)

N键的键长分别为0.1070、0.1158 nm; H₂O中H-O键的键长均为0.0965 nm; O₂键长为0.1215 nm. 根 据前人研究^[23-25],发现HCN中C-H键和C-N键 的键长分别为0.1065±0.0004 nm和0.1153±0.0003 nm, H₂O中O-H键的键长为0.0961±0.0005 nm, O₂ 的键长为0.1210 nm, Cu-O键的键长为0.1789 nm. 计算结果与前人研究相差不大,表明所选的计算方 法和参数是可靠的,满足了后续的计算要求.

2.1 HCN直接消除反应

反应复合物(RC1)的 \triangle H为-70.67 kJ/mol,表明 HCN与 O_2 形成反应复合物为放热过程.在HCN的 脱除过程中,HCN分子首先被氧化为HNCO,根据 HNCO所处环境的不同分为:

HNCO氧化为CO₂和NO(途径 I):

 $\label{eq:RC1} \begin{array}{c} \mathrm{RC1} \rightarrow \mathrm{TS1} \rightarrow \mathrm{INT1} \rightarrow \mathrm{INT2} \rightarrow \mathrm{TS2} \rightarrow \mathrm{INT3} \rightarrow \\ \mathrm{TS3} \rightarrow \mathrm{PC1} \end{array}$

HNCO水解为CO₂和NH₃(途径Ⅱ):

 $\mathrm{RC1} \rightarrow \mathrm{TS1} \rightarrow \mathrm{INT1} \rightarrow \mathrm{INT4} \rightarrow \mathrm{TS4} \rightarrow \mathrm{INT5} \rightarrow$

 $TS5 \rightarrow INT6 \rightarrow TS6 \rightarrow PC2$

2.1.1 途径 I

如图2所示, 0,中的两个0原子分别连接在



图2 在 B3LYP/6-31++G(d, p)水平下计算得到的 HCN+O₂ 反应势能面图



HCN分子的N原子和C原子上,形成能量为-29.25 kJ/mol的反应复合物RC1.随后RC1翻越过渡态TS1, 得到中间体HNCO和游离O原子.过渡态TS1所对 应的虚频值为-1455.08i cm⁻¹,结构特征对应着H原 子朝N原子转移.在RC1到INT1过程中,C原子与 H原子之间距离从0.1080伸长至0.1298 nm;N原子 与H原子之间的距离从0.2188 缩短为TS1的0.1316 nm,直至NIT1中的0.1013 nm;N-O键从0.1415伸 长至0.1443 nm. 表明该过程发生了C-H键、N-H 键的形成和N-O键的断裂,并伴随着133.05 kJ/mol 能量的释放.随后以HNCO为反应底物加入1分子 O₂优化得到INT2,其能量为16.36 kJ/mol,如图3所示. INT2 翻越过渡态TS2得到INT3. 过渡态TS2的自由 能垒为185.85 kJ/mol,由过渡态TS2进行频率振动 分析可知,反应过程中存在唯一虚频,值为-504.33i cm⁻¹. 其振动模式对应0,分子的双键变为单键,01





原子进攻C原子, 02原子进攻N原子.根据过渡态 TS2的Mulliken电荷密度可知,N原子和C原子所带 电荷量分别为-0.381 e和0.463 e, 01原子和02原 子电荷量分别为-0.032 e和0.036 e, C-01和N-02两原子之间距离分别为0.1604和0.2227 nm.由 库仑相互作用强度公式可知,F_{(C-01}=0.005 758 k > F_(N-02)=0.002 765 k,故C-01原子之间静电作用 强于N-02原子.在INT2到INT3的过程中,C-01两原子之间的距离从0.4110缩短为TS2中的 0.1604 nm,当缩短为INT3中的0.1382 nm时,形成 C-01键;N-02两原子之间距离从0.3722缩短为 TS2中的0.2227 nm.紧接着,INT3中游离的02原子 受静电作用力的影响朝N原子移动,克服自由能垒 为62.38 kJ/mol的过渡态TS3,并释放出335.02 kJ/ mol的能量形成结构更稳定的产物PC1. 过渡态TS3 所对应的唯一虚频值为-644.63i cm⁻¹,结构特征为 O2原子迁移到N原子上.在INT3到PC1的过程中, N-O2键缩短了0.0157 nm, N-H键伸长了0.0033 nm, C-N键伸长了0.1703 nm. 这些变化表明产物 PC1在形成过程中,发生了C-N键的断裂和N-O2 键的形成,且N-H键变弱.

2.1.2 途径Ⅱ

首先,1分子HCN和1分子的 O_2 反应得到 HNCO,如图2所示.随后以HNCO为反应底物加入 1分子H₂O优化得到INT4,能量为14.64 kJ/mol,如图 4所示.INT4翻越过渡态TS4得到中间体INT5,过渡 态TS4的自由能垒为169.66 kJ/mol,所对应的唯一虚 频值为-1625.13i cm⁻¹,其结构特征对应着O原子进



图4在B3LYP/6-31++G(d,p)水平下计算得到的HNCO+H2O反应势能面图 Fig.4 Potential energy surface gained at the level of B3LYP/6-31++G(d, p) for HNCO+H2O

攻C原子,H1原子进攻N原子.在INT4到TS4过程中, N原子与H1原子之间距离由0.2119缩短至0.1301 nm,C原子和O原子之间距离由0.4060缩至0.1742 nm.在INT5之后,出现了一个连接INT5和INT6的 过渡态TS5,其虚频值为-468.95i cm⁻¹,振动模式对应 着H2原子朝N原子的扭转.紧接着,H2原子继续 朝N原子迁移,克服自由能垒为138.70 kJ/mol的过 渡态TS6.由过渡态TS6进行频率振动分析可知,反 应过程中存在唯一虚频,值为-1705.46i cm⁻¹,结构 特征为H2原子转移到N原子.由于过渡态TS6不稳 定,释放出196.02 kJ/mol的能量得到PC2.在INT6到 PC2过程中,C-N键的键长伸长了0.1528 nm;N原 子与H2原子之间的距离缩短了0.1073 nm.这表明产 物PC2的形成对应于C-N的断裂和N-H2键的形成.

如表1所示,途径 I 的反应物 RC1 的吉布斯 自由能 \triangle G为-29.25 kJ/mol、过渡态TS1 的 \triangle G为 229.95 kJ/mol, INT1 的 \triangle G为96.90 kJ/mol,该步骤所 对应的活化吉布斯自由能全 \triangle G^{*}为259.20 kJ/mol. 引入1分子的O₂后发生了 HNCO氧化,这一过程分 为两个步骤,每个步骤所对应的活化吉布斯自由能 垒 \triangle G^{*}为185.85 和62.38 kJ/mol. 在途径 II 中,第一 步与途径 I 中的第一步完全相同,因此该步骤所对 应的活化吉布斯自由能垒为259.20 kJ/mol. 引入1分 子的H₂O后发生了 HNCO水解,这一过程分为3个 步骤,每个步骤所对应的活化吉布斯自由能垒 ΔG^{*} 分别为169.66、46.02和138.70 kJ/mol. 通过途径 I 和途径 II 的 ΔG^{*} 可知,两条途径中的第一步所对 应的活化自由能垒最高,为HCN直接消除途径的速 控步骤.此外,HNCO水解所克服的活化自由能垒 ΔG^{*} (169.66 kJ/mol)低于HNCO氧化所克服的活化 自由能垒 ΔG^{*} (185.85 kJ/mol),可见HNCO水解比 HNCO氧化更容易.

2.2 CuO催化HCN消除反应

据上述研究发现,HNCO的水解反应比HNCO 氧化反应更容易发生.因此,本部分探究了CuO上 HNCO水解.同时,为了更好地揭示HCN消除反应 的过程,本部分还研究了CuO上HCN的水解.

CuO催化HNCO水解(途径Ⅲ):

 $\begin{array}{c} \mathrm{RC2} \rightarrow \mathrm{TS7} \rightarrow \mathrm{INT7} \rightarrow \mathrm{TS8} \rightarrow \mathrm{INT8} \rightarrow \mathrm{INT9} \rightarrow \\ \mathrm{TS9} \rightarrow \mathrm{INT10} \rightarrow \mathrm{TS10} \rightarrow \mathrm{INT11} \rightarrow \mathrm{TS11} \rightarrow \mathrm{INT12} \rightarrow \\ \mathrm{TS12} \rightarrow \mathrm{PC3} \end{array}$

CuO催化HCN水解(途径Ⅳ):

表1 为 B3LYP/6-31++G(d, p)水平下HCN直接消除反应各驻点在气相中相对于分离反应物的能量(kJ/mol)

Table 1 The energy of each stagnation point of HCN direct elimination reaction at the level of B3LYP/6-31++G(d, p)

	in gas phase relative to separated reactants (kJ/mol)						
	\triangle Ee	$\triangle S$	$\triangle E_0$	$ riangle E_{\mathrm{TRV}}$	\triangle H	$\triangle G$	$\triangle G^{\neq}$
pathway I							
RC1	-80.00	258.45	-63.85	-68.16	-70.67	-29.25	
TS1	193.68	257.86	195.27	190.87	188.41	229.95	259.20
INT1	51.46	267.11	63.39	60.58	58.07	96.90	
INT2	-7.03	369.28	-4.44	-0.67	-3.18	16.36	
TS2	160.25	295.06	165.48	163.05	160.54	202.21	185.85
INT3	-63.81	279.28	-46.78	-51.09	-53.56	-7.24	
TS3	5.48	281.37	16.11	11.92	9.46	55.15	62.38
PC1	-302.38	377.02	-298.32	-294.60	-297.06	-279.87	
pathway II							
RC1	-80.00	258.45	-63.85	-68.16	-70.67	-29.25	
TS1	193.68	257.86	195.27	190.87	188.41	229.95	259.20
INT1	51.46	267.11	63.39	60.58	58.07	96.90	
INT4	-14.31	351.46	-8.03	-5.56	-8.03	14.64	
TS4	141.63	276.60	146.86	141.80	139.33	184.31	169.66
INT5	-96.52	287.94	-74.52	-78.41	-80.92	-39.29	
TS5	-50.92	272.13	-31.34	-37.11	-39.58	6.74	46.02
INT6	-62.93	277.40	-40.75	-45.52	-47.99	-3.22	
TS6	87.15	272.50	97.57	91.76	89.29	135.48	138.70
PC2	-95.86	348.69	-82.93	-81.55	-84.01	-60.54	

INT15→TS16→PC4 2.2.1 途径Ⅲ

 $\text{RC3} \rightarrow \text{TS13} \rightarrow \text{INT13} \rightarrow \text{TS14} \rightarrow \text{INT14} \rightarrow \text{TS15} \rightarrow$

如图5所示,1分子的HCN被吸附在CuO催 化剂表面,形成吸附能为-113.43 kJ/mol的复合物 RC2. RC2翻越过渡态TS7,得到中间体INT7.过渡 态TS7(-298.34i cm⁻¹)所对应的自由能垒为119.45 kJ/mol,其虚频结构特征为C原子进攻O原子,Cu原 子进攻N原子.在TS7中,C-O键长为0.2167 nm, Cu-N键长为0.2107 nm.与RC2比,C-O键缩短了 0.2539 nm,即C原子与O原子间相互作用大大加强. 紧接着,H原子朝N原子移动,经过渡态TS8,得到 中间体HNCO和游离的Cu原子.这一过程需克服的 自由能垒为121.96 kJ/mol.由过渡态TS8频率振动分 析可知,其虚频值为-1540.91i cm⁻¹,振动模式对应 于C-H键的伸长和N-H键的缩短.随后加入1分 子H₂O,以H₂O和HNCO为反应底物优化得到INT9, 然后出现一个连接INT9与INT10的过渡态TS9,其 虚频值为-855.61i cm⁻¹,结构特征为H1原子进攻 N原子和H₄O分子中的O原子进攻C原子.在INT9 到TS9的过程中,所需克服的自由能垒为147.40 kJ/mol, H1-N两原子之间的距离从0.1924缩短至 0.1114 nm, H₂O分子中的O原子到C原子的距离由 0.3856 缩短至 0.2215 nm. 然后 INT10 中的 H2 原子发 生迁移得到INT11,其间经历具有唯一虚频且虚频 值为-1817.94i cm⁻¹的过渡态的TS10, 其结构特征 对应着H2-O键的断裂. 随后INT11异构为INT12, 此反应过程中存在具有唯一虚频的过渡态TS11. 过渡态TS11的自由能垒为40.84 kJ/mol, 虚频值为 454.49i cm⁻¹, 振动模式对应着 H2 原子的扭转. 随着 H2原子朝N原子移动,出现一个连接INT12和PC3 的过渡态TS12. 对过渡态TS12进行频率振动分析可 知,反应过程中存在唯一虚频,值为-1737.04i cm⁻¹. 在INT12到TS12的过程中,所需克服的活化能垒为



图 5 在 B3LYP/LANL2DZ/6-31++G(d, p)水平下计算得到的HNCO+H₂O在CuO上的反应势能面图 Fig.5 Potential energy surface gained at the level of B3LYP/LANL2DZ/6-31++G(d, p) for HNCO+H₂O on CuO

157.32 kJ/mol, H2原子到N原子的距离从0.2409 缩 短至0.1.289 nm, C-N的键长由0.1352 伸长至0.1527 nm, 表明产物形成过程中,发生的是N-H键的形成 和C-N键的断裂.

如表2所示,途径Ⅲ中反应复合物RC2的△G 为-113.43 kJ/mol, 过渡态TS7的△G为6.02 kJ/ mol, 故这一步所需的活化吉布斯自由能垒△G[≠]是 119.45 kJ/mol. 过渡态TS8的△G为-6.57 kJ/mol, 与 INT7的△G差值121.96 kJ/mol为该步骤所需的活化 吉布斯自由能垒. 随后引入1分子H₂O后在CuO上 发生了HNCO水解,该过程所需的活化吉布斯自由 能垒△G[≠]分别为147.40、93.22、40.84和157.32 kJ/ mol. 比较 $△G^{\neq}$ 可知, 最后一步所对应的自由能垒 最高,为该途径的速控步骤,通过途径Ⅲ和途径Ⅱ 的△G和△G[≠]可知,该途径的速控步骤的吉布斯 自由能垒降低,说明CuO的加入可以有效地降低反 应所需的活化能,对HCN净化有很好的促进作用. 此外, INT9的 \triangle G(-66.61 kJ/mol)低于INT4的 \triangle G (14.64 kJ/mol), 表明CuO的加入有利于反应复合物 (HNCO+H₂O)的生成.

2.2.2 途径IV

如图6所示,1分子的HCN和1分子H2O优化

得到反应复合物RC3,吸附能为-126.94 kJ/mol,其 中C-H键长为0.1071 nm. N-H两原子之间的距离 为0.2225 nm. 随着H原子朝N原子移动, 出现一个 连接RC3和INT13的过渡态TS13. 过渡态TS13的自 由能垒为196.94 kJ/mol, 所对应的虚频值为-979.26i cm⁻¹,其结构特征对应着C-H键的断裂.在RC3到 TS13中, N-H两原子的距离缩短了0.0685 nm, C-H两原子之间的距离伸长了0.0097 nm. 表明在此反 应历程中没有H₂O参与反应,仅发生HCN上的异构 化. 随后 INT13 中的 01-H1 键断裂, 断裂后的 H1 原 子和-01H2基团分别朝HNC上的N原子和C原子 移动,形成H1-N键和O1-C键.在该反应过程中, 出现了一个有唯一虚频的过渡态TS14. 过渡态TS14 的自由能垒为221.12 kJ/mol, 其虚频值为-1617.37i cm⁻¹. 在INT13到TS14的过程中,01原子与C原子 的距离由0.4565 缩短至0.1558 nm, H1原子与N原 子的距离由0.6486 缩短到0.1378 nm. 紧接着, H2原 子移动到靠近N原子一侧,此反应过程存在具有唯 一虚频的过渡态TS15,其虚频值为-616.93i cm⁻¹, 振动模式对应着H2原子的扭转. 然后H2原子继 续向N原子转移,翻越过渡态TS16,得到产物NH。 和CO. 在该反应过程中, 过渡态TS16的唯一虚频

表2 为B3LYP/LANL2DZ/6-31++G(d, p)水平下CuO催化HNCO水解反应各驻点在气相中相对于分离反应物的能量(kJ/mol)

Table 2. The energy of each stamption	noint of UNCO budgel	unia magazian an CuO mal	ative to the concreted reactants in
Table 2 The energy of each stagnation	point of HINCO hydrol	vsis reaction on CuO rei	ative to the separated reactants in

the gas phase at the level of B3LYP/LANL2DZ/6-31++G (d, p)(kJ/mol)							
	$\triangle E$	$\triangle S$	$ riangle E_0$	$ riangle E_{\mathrm{TRV}}$	$\triangle H$	$\triangle G$	$\triangle G^{\neq}$
RC2	-164.93	273.47	-157.32	-157.90	-160.37	-113.43	
TS7	-30.30	305.77	-28.16	-28.83	-31.30	6.02	119.45
INT7	-175.77	294.89	-164.56	-166.61	-169.12	-128.53	
TS8	-35.65	310.83	-39.37	-39.92	-42.38	-6.57	121.96
INT8	-249.95	299.16	-238.11	-238.11	-240.58	-201.29	
INT9	-150.46	418.82	-134.22	-132.67	-137.61	-66.61	
TS9	-7.45	373.67	3.72	1.26	-3.72	80.79	147.40
INT10	-212.05	362.08	-182.26	-185.85	-190.83	-102.84	
TS10	-109.70	353.38	-90.33	-95.23	-100.21	-9.62	93.22
INT11	-257.23	359.70	-225.89	-229.91	-234.85	-146.19	
TS11	-212.17	357.06	-185.31	-189.87	-194.85	-105.35	40.84
INT12	-226.06	365.26	-196.94	-200.16	-205.10	-118.07	
TS12	-57.99	359.24	-40.08	-44.60	-49.54	39.25	157.32
PC3	-185.14	435.18	-167.90	-164.39	-169.37	-103.18	



图 6 在 B3LYP/LANL2DZ/6-31++G(d, p)水平下计算得到的HCN+H₂O在CuO上的反应势能面图 Fig.6 Potential energy surface gained at the level of B3LYP/LANL2DZ/6-31++G(d, p) for HNCO+H₂O on CuO 值为-1728.45i cm⁻¹,自由能垒为150.88 kJ/mol.在 INT15到TS16的过程,H2原子和O1原子之间的距 离由0.0977伸长为0.1273 nm;C-N键从0.1332伸 长为0.1524 nm.表明在产物的形成过程中发生了 C-N键的断裂和N-H键的形成.

如表3所示,途径IV中的反应复合物RC3的

△G为-126.94 kJ/mol, 过渡态TS13的△G为70.00 kJ/mol,中间体INT13的△G为-106.69 kJ/mol,该步骤所需的活化吉布斯自由能垒△G[≠]为196.94 kJ/mol.后面三步所对应的活化吉布斯自由能垒为221.12、56.61和150.88 kJ/mol.由途径Ⅳ中的△G[≠]

表3 为B3LYP/LANL2DZ/6-31++G(d, p)水平下CuO催化HCN水解反应各驻点在气相中相对于分离反应物的能量(kJ/mol)

Table 3 The energy of each stagnation point of HCN hydrolysis reaction on CuO relative to the separated reac	etants at
--	-----------

 α ()

\. ·

	the level of B5L I P/LANL2DZ/ $0-31++G(d, p)$ in the gas phase (KJ/mol)						
	$\triangle E$	$\bigtriangleup S$	$ riangle E_0$	\triangle E _{trv}	$\triangle H$	$\triangle G$	$\triangle G^{\neq}$
RC3	-207.78	381.62	-193.43	-192.97	-197.90	-126.94	
TS13	8.20	404.22	8.37	10.71	5.73	70.00	196.94
INT13	-187.78	383.46	-172.80	-172.17	-177.15	-106.69	
TS14	26.90	335.98	39.58	34.77	29.83	114.43	221.12
INT14	-203.05	335.22	-171.71	-176.44	-181.42	-96.57	
TS15	-141.08	333.51	-115.14	-120.33	-125.27	-39.96	56.61
INT15	-174.47	335.39	-144.56	-149.29	-154.22	-69.45	
TS16	-7.15	338.36	7.11	2.51	-2.47	81.42	150.88
PC4	-262.55	368.69	-239.99	-240.58	-245.52	-170.67	

可知,第二步所对应的吉布斯自由能垒最高,为该 途径的速控步骤.与途径Ⅲ相比,速控步骤的活化 吉布斯自由能垒明显增加,表明HNCO是HCN消除 过程中的重要中间体.

3 结论

采用密度泛函理论研究了HCN消除反应机理, 并探究了CuO对HCN消除机理的影响.通过反应过 程中各驻点的能量、键长以及分子振动状态可知, 途径III的速控步骤自由能垒最低,比HNCO直接水 解(169.66 kJ/mol)和CuO上HCN水解(221.12 kJ/mol) 低了12.34、63.8 kJ/mol.说明HNCO是HCN净化过 程中的重要中间体,CuO的加入有效地降低了反应 活化能垒,有利于HCN的消除,将为HCN消除反应 高效催化剂的寻找和开发奠定理论基础.

参考文献:

 [1] Yuan Xiao-ning(袁小宁). Selective catalytic oxidation of hydrogen cyanide over metal modified ZSM-5 and Beta zeolite catalysts: A quantitative calculation study(ZSM-5 和Beta分子筛选择性催化氧化HCN的量化计算研 究)[D]. Beijing(北京): Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学), 2017.

- [2] Jiang Ming(蒋明), Ning Ping(宁平), Wang Zhong-hua (王重华), et al. Research progress of HCN-containing exhaust gas treatment(含氰化氢废气治理研究进展)[J]. Chem Ind Eng Pro(化工进展), 2012, 31(11): 2563-2569.
- [3] Qiu Rong(邱榕), Fan Wei-cheng(范维澄). Biological toxicology of harmful reactive products in fire(I) — Carbon monoxide, hydrocyanic acid(火灾常见有害燃烧产物的 生物毒理(I) ——氧化碳、氰化氢)[J]. Fire Safety Sci(火灾科学), 2001, 10(3): 154–158.
- [4] Li Cheng-yong(黎成勇), Liu Jian-fu(刘建福), Li Ke(李克), *et al.* Catalytic properties of CuO for hydrogen cyanide oxidation(CuO催化剂对氢氰酸氧化的催化性能)
 [J]. *Ind Catal*(工业催化), 2005, **13**(5): 40-42.
- [5] Yuan Xin(袁信), Zhou Jian(周键), Tian Sen-lin(田森林), *et al.* Effects of transition metals grafted γ-Al₂O₃ on catalytic hydrolysis of HCN(过渡金属负载γ-Al₂O₃对HCN催化水解性能的影响)[J]. *Res Environ Sci*(环境科学研究), 2014, 27(12): 1465–1471.
- [6] Zhang Feng-min(张奉民), Li Kai-xi(李开喜), Lu Chunxiang(吕春祥), et al. Removal methods of hydrogen cyanide(氰化氢脱除方法)[J]. New Carbon Mater(新型

炭材料), 2003, 18(2): 151-157.

- Oliver T M, Jugoslav K, Aleksandar P, *et al.* Synthetic activated carbons for the removal of hydrogen cyanide from air
 [J]. *Chem Eng Process*, 2005, 44(11): 1181–1187.
- [8] Li B S, Wang Y P, Dong H K. First-principle study of structural, electronic, vibrational and magnetic properties of HCN adsorbed graphene doped with Cr, Mn and Fe[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **329**: 330–336.
- [9] Zhao Q, Tian S L, Yan L X, et al. Novel HCN sorbents based on layered double hydroxides: Sorption Mechanism and Performance[J]. J Hazard Mater, 2015, 285: 250– 258.
- [10] Tan H Z, Wang X B, Wang C L, et al. Characteristics of HCN removal using CaO at high temperatures [J]. Energy Fuel, 2009, 23(2): 1545-1550.
- [11] Guo X, Winkler A, Chorkendorff I, *et al.* Oxidation of HCN on the Pt(111) and Pt(112) surface[J]. *Surf Sci*, 1988, 203(1/2): 17–32.
- [12] Zhao H B, Tonkyn R G, Barlow S E, et al. Catalytic oxidation of HCN over a 0.5% Pt/Al₂O₃ catalyst [J]. Appl Catal B-Environ, 2006, 65(3): 282–290.
- [13] Tadaaki S, Kazuya I, Sadamu K, et al. Hydrolysis and oxidation of hydrogen cyanide over limestone under fluidized bed combustion conditions[J]. Energy Fuel, 1993, 7(5): 645-647.
- [14] Miyadera T. Selective reduction of NO_x by ethanol on catalysts composed of Ag/Al₂O₃ and Cu/TiO₂ without formation of harmful by-products
 [J]. Appl Catal B-Environ, 1998, 16(2): 155-164.
- [15] Wang X Q, Cheng J H, Wang X U, et al. Mn based catalysts for driving high performance of HCN catalytic oxidation to N₂ under micro-oxygen and low temperature conditions[J]. Chem Eng J, 2018, 333: 402–413.
- [16] Kröcher O, Elsener M. Hydrolysis and oxidation of gaseous HCN over heterogeneous catalysts[J]. Appl Catal B-Environ, 2009, 92(1): 75–89.
- [17] Wang Q, Wang X Q, Wang L L, et al. Catalytic oxidation and hydrolysis of HCN over La_xCu_y/TiO₂ catalysts at low temperatures
 [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2019, 282: 260–268.
- [18] Jiang Ming(蒋明), Ning Ping(宁平), Wang Zhong-hua (王重华), et al. Adsorption removal of hydrogen cyanide by modified activated carbon(改性活性炭吸附脱除氰 化氢)[J]. J Cent South Univ Sci Technol(中南大学学 报(自然科学版)), 2012, 43(8): 3294-3299.
- [19] Hu Jian-ming(胡建明), Li Yi(李 奕), Li Jun-qian(李俊 篯), *et al.* Study of HCN and HNC adsorption on Cu(100)

by density functional theory(Cu(100) 表面吸附HCN和HNC的密度泛函研究) [J]. *Acta Chim Sin -ic*(化学学报), 2003, **61**(4): 476-480.

- [20] Xin Z D, Shi W J, Li Q L. HCN Adsorption on the Fe (100), Fe(111) and Fe(110) surfaces: A density functional theorystudy[J]. Chin J Struct Chem, 2013, 32(5): 763– 773.
- [21] Ma Yong-mei(马咏梅), Zhang Xiu-qin(张秀芹), Liu Yan (刘 艳). Theoretical study on the reaction of HCN and H₂O in gas phase(HCN与H₂O气相反应的理论研究)
 [J]. *Henan Sci*(河南科学), 2014, **32**(11): 2228-2232.
- [22] Xia F T, Ning P, Zhang Q L, et al. A gas-phase ab initio study of the hydrolysis of HCN[J]. Theor Chem Acc, 2016, 135(1): 1–14.
- [23] Song X, Ning P, Li K, et al. Hydrogen transfer effect and reaction mechanism for catalytic hydrolysis of HCN in ionic liquids: A density functional theory study[J]. *Chem Eng J*, 2018, 348: 630–636.
- [24] Wang Le-le(王乐乐). The study on adsorption properties of denitrification by CuO/γ-Al₂O₃ catalysts (CuO/γ-Al₂O₃ 催化剂脱硝吸附性能研究)[D]. Wuhan(武汉): Huazhong University of Science and Technology(华中科技大学), 2009.
- [25] Xu Qing-ran(许庆冉), Li Shuo(李 硕), Li Yan(李 燕), et al. First-principles study on the hydrogenation of the O₂ on CrN₄ embedded graphene(第一性原理研究O₂在 CrN₄掺杂石墨烯上的氢化)[J]. J At Mol Phys(原子 与分子物理学报), 2016, **33**(5): 779–784.

Theoretical Study on the Reaction Mechanism of HCN Elimination

PENG Guo-jian, YANG Meng, WANG Guo-wei, LIU Yong-jun, YANG Chun-xiao,

ZHANG Yan-kun, XIA Fu-ting^{*}

(Key Laboratory of Resource Clean Conversion in Ethnic Regions, Education Department of Yunnan, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China)

Abstract: The reaction mechanism of HCN elimination was studied from two aspects of HCN oxidation and hydrolysis by density functional theory method, and the direct elimination of HCN (pathway I and pathway II) and the elimination of HCN on CuO (pathway III and pathway IV) were considered. HCN reacted with two O₂ molecules to form CO₂, NO and H atom in the pathway I. HCN reacted with one O₂ molecule and one H₂O molecule to form CO₂ and NH₃ in the pathway II. HNCO was hydrolyzed to CO₂ and NH₃ on CuO in the pathway III. HCN was hydrolyzed to CO and NH₃ on CuO in the pathway IV. It was found that the activation free energy barrier of the rate-controlling step of pathway III was 157.32 kJ/mol, which was 12.34 kJ/mol lower than that of HNCO hydrolysis in the pathway II, and 63.80 kJ/mol lower than that of pathway IV. It can be seen that HNCO is an important intermediate in the purification process of HCN, and the addition of CuO effectively reduces the reaction energy barrier and promotes the elimination of HCN. **Key words**: HCN; CuO; B3LYP; density functional theory