

文章编号:0253-4339(XXXX)XX-0001-13

doi: 10.12465/issn.0253-4339.20260727001

R1132(E)/R1234ze(E)混合工质氧化燃烧特性的 ReaxFF 分子动力学研究

吕子建^{1,2} 杨豪¹ 陈裕博³ 金昕祥^{1,2} 车福亮⁴

(1 郑州轻工业大学能源与动力工程学院 郑州 450002; 2 河南省高效能量转化与利用国际联合实验室 郑州 450002;

3 天津商业大学农业农村部农产品低碳冷链重点实验室 天津 300134; 4 亿联鑫工程科技有限公司 郑州 450000)

摘要 为评估二元可燃工质 R1132(E)/R1234ze(E)在实际应用中的安全性,采用反应分子动力学及密度泛函方法,研究温度、氧当量比、组分配比及水分子对 R1132(E)/R1234ze(E)混合工质氧化燃烧行为的影响。结果表明:反应温度是控制体系反应速率的主导因素,2 000 K 及以上反应物在 3 000 ps 内完全消耗,高温显著加速初始热解并促进后续氧化转化;氧气含量主要影响氧化深度,氧当量比由 0.5 增至 1.5 时,CO 和 CO₂ 生成量显著上升,但对初始热解速率影响较小;R1132(E)/R1234ze(E)在不同组分配比中,HF 的生成量基本保持恒定,约 350 个分子,占体系总氢含量的 90% 以上;较高 R1234ze(E)占比会延长混合工质完全分解时间并加剧 COF₂ 生成;环境水分子通过热解提供活性自由基并捕获氟化中间体,显著促进碳完全氧化并提高 HF 产率。在混合体系内,R1132(E)优先通过自分解路径启动反应,而 R1234ze(E)优先发生 C-C 键断裂生成·CF₃ 和·C₂H₂F 自由基,二者分别经 COF₂/COF 路径和逐步 C-F/C-H 断裂路径最终氧化为 CO₂。

关键词 R1132(E);分子动力学模拟;混合制冷剂;计算化学;安全性

中图分类号: TB61⁺2;O643.2

文献标识码: A

ReaxFF Molecular Dynamics Study on the Oxidative Combustion Characteristics of R1132(E)/R1234ze(E) Mixed Working Fluid

Lü Zijian^{1,2} Yang Hao¹ Chen Yubo³ Jin Tingxiang^{1,2} Che Fuliang⁴

(1. School of Energy & Power Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

2. Henan International Joint Laboratory of Energy Efficient Conversion and Utilization, Zhengzhou 450002, China;

3. Key Lab of Agricultural Products Low Carbon Cold Chain of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China; 4. Yilianxin Engineering Technology, Co., Ltd., Zhengzhou 450002, China)

Abstract

Objective R1132(E)/R1234ze(E) is a promising low-GWP binary working fluid, but both components are flammable. Leakage of the fluid during transport or operation may trigger combustion and release highly toxic fluorinated products, posing serious risks to human health and the environment. Therefore, this study aims to investigate the safety of this blended fluid in practical applications.

Methods This study employs reactive force field (ReaxFF) molecular dynamics and density functional theory (DFT) methods to examine the effects of temperature, oxygen equivalence ratio, component ratio, and water molecules on the oxidative combustion behavior of the blended fluid. The DFT calculations are conducted at the M06-2X/6-311+G(d,p) level using Gaussian 16W to obtain the bond dissociation energies and bond lengths of the two fluids, and the reliability of the CHOSFCIN-2014 force field is validated against the DFT results. ReaxFF simulations are performed with LAMMPS on systems containing 200 working fluid molecules together with O₂, covering R1132(E)/R1234ze(E) molar ratios of 8:2–2:8, oxygen equivalence ratios of 0.5–1.5, and temperatures of 1 000–3 000 K; the effect of water molecules is further examined by introducing them into a specific system. The time evolution of reactants, main

收稿日期:2026-07-27;修回日期:2026-08-14;录用日期:2026-08-19

责任编辑:王亚薇



移动阅读

products, and key radicals is analyzed.

Results and Discussions The results indicate that the oxidative combustion of R1132(E)/R1234ze(E) is initially dominated by pyrolysis, with oxygen gradually participating in the reaction at subsequent stages. Reaction temperature is the dominant factor controlling the system reaction rate: at 2 000 K and above, the reactants are completely consumed within 3 000 ps. Elevated temperatures significantly accelerate initial pyrolysis and promote subsequent oxidative conversion. Oxygen content primarily affects the oxidation depth: the yields of CO and CO₂ increase significantly as the oxygen equivalence ratio rises from 0.5 to 1.5, but the initial pyrolysis rate is barely affected. The component ratio regulates the reaction pathway by altering the hydrogen-to-fluorine ratio in the system; HF yield remains constant at about 350 molecules, accounting for over 90% of the total hydrogen in the system, whereas a higher proportion of R1234ze(E) prolongs the complete decomposition time of the mixed working fluid and enhances COF₂ formation. Environmental water molecules significantly promote complete carbon oxidation and increase HF yield by thermally dissociating to provide active radicals and capturing fluorinated intermediates.

Conclusions At the molecular level, it is revealed that R1132(E) preferentially initiates reaction through a self-decomposition pathway, while R1234ze(E) preferentially undergoes C-C bond cleavage to generate $\cdot\text{CF}_3$ and $\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{F}$ radicals. These intermediates are subsequently oxidized to CO₂ via the COF₂/COF pathway and stepwise C-F/C-H dissociation pathways, respectively. This study investigates the combustion reaction mechanism of the binary flammable working fluid R1132(E)/R1234ze(E) at the microscopic scale, providing a theoretical reference for its safe application in refrigeration and air-conditioning systems.

Keywords R1132(E); molecular dynamic simulation; mixed refrigerants; computational chemistry; safety

随着《基加利修正案》对高全球变暖潜值(Global Warming Potential, GWP)氢氟碳化物(hydrofluorocarbons, HFCs)淘汰进程的推进,开发环境友好型替代制冷剂已成为制冷空调领域的核心议题。2025年,我国发布《中国履行〈关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书〉国家方案》,进一步明确了含氢氯氟烃(hydrochlorofluorocarbons, HCFCs)和HFCs受控用途的削减目标,并从源头管控、过程控制、末端治理等方面强化履约管理;其中,家电行业自2026年1月1日起将禁止生产以HFCs为制冷剂的电冰箱和冰柜产品,这进一步加快了低GWP替代工质的研发与应用需求。氢氟烯烃(hydrofluoroolefins, HFOs)物理化学性质与HFCs接近,且分子中含有碳碳双键,大气寿命短、GWP极低,被视为新一代制冷剂的重要发展方向。在近期的研究中发现HFOs存在三氟乙酸(trifluoroacetic acid, TFA)的问题^[1],但相关政策并未出台,就目前制冷剂的替代形势而言,HFOs的应用依然具有优势。其中,反式-1,2-二氟乙烯(R1132(E), C₂H₂F₂)由大金工业于2018年开发^[2],ODP(臭氧损耗潜值, ozone depletion potential)为0, GWP仅为0.005 6^[3],饱和蒸气压特性与R32相近,可作为低GWP混合制冷剂的重要组分使用。

目前,研究人员已对R1132(E)的热物理性质开展了部分研究。N. Sakoda等^[4]首次报道了R1132(E)完整的 p - v - T 曲面数据,临界温度为348.82 K、临界密度为438 kg/m³。U. A. Perera等^[5]采用等容法测量了R1132(E)在240 K至临界温度范围内的20组饱和蒸气压数据,建立了Wagner型关联式。R.

Akasaka等^[6]构建了R1132(E)的Helmholtz自由能基本状态方程,可直接用于制冷循环模拟。C. Kondou等^[7]结合分子动力学和量子化学方法重新优化了Lennard-Jones势参数,显著提高了R1132(E)在150~350 K区间内饱和密度和表面张力的预测精度。K. Gobo等^[8]通过密封管实验验证了R1132(E)在有无润滑油条件下均具有良好的化学稳定性,表明其具备作为R32直接替代工质的应用潜力。

在R1132(E)混合工质替代方面,T. Nakae等^[9]提出了一种用于汽车热泵系统的混合工质,其沸点低于-40℃、GWP低于1,与R1234yf相比,该混合工质可在相近COP(性能系数, coefficient of Performance)条件下使制热能力提高40%。为兼顾热力学性能与安全性,将R1132(E)与HFO工质混合使用已成为重要技术路线,其中,R474A(质量分数为23% R1132(E)/77% R1234yf)已被考虑用于汽车空调系统^[10]。R1234ze(E)为R1234yf的同分异构体,与R1234yf相比,R1234ze(E)具有更低的可燃性风险,在低湿度条件下可表现出不易燃特性^[11]。翟瑞等^[12]研究表明,R1234ze(E)的阻燃效果虽然不如传统阻燃剂,但其环保性能优异、价格偏低,也是极具发展潜力的阻燃剂之一。基于上述特点,将R1132(E)与R1234ze(E)混合具有明确的研究意义。一方面,R1132(E)可为混合工质提供极低GWP和较好的热力性能匹配性;另一方面,R1234ze(E)可利用其低可燃性和较成熟的工程应用基础,改善混合体系的安全边界。二者复配有望形成兼具低环境影响、良好热力性能和较高应用安全性的候选替代工质,几种

工质的主要物理性质如表 1 所示。

表 1 R1132(E)、R32、R1234yf 和 R1234ze(E) 的物理性质^[16-21]
Tab.1 Physical properties of R1132(E), R32, R1234yf, and R1234ze(E)^[16-21]

制冷剂	分子式	摩尔质量/ (g/mol)	临界 温度/°C	临界压力/ MPa	沸点(101.3 kPa)/°C	25 °C饱和 蒸气压/MPa	25 °C汽化 潜热/(kJ/kg)	可燃 下限/%	ODP	GWP ₁₀₀	安全 等级
R1132(E)	C ₂ H ₂ F ₂	64.05	75.60	5.16	-52.50	1.67	213.70	4.40	0	<1	A2
R32	CH ₂ F ₂	52.02	78.11	5.78	-51.66	1.69	270.90	14.40	0	675	A2L
R1234yf	C ₃ H ₂ F ₄	114.04	94.70	3.38	-29.45	0.68	163.29	7.30	0	<1	A2L
R1234ze(E)	C ₃ H ₂ F ₄	114.04	109.36	3.64	-18.97	0.49	184.18	5.70	0	<1	A2L

由于 R1132(E) 与 R1234ze(E) 均具有可燃性,在运输及使用过程中存在泄漏风险,遇明火可能引发燃烧反应,生成的高毒性含氟气体严重危害人体健康并污染环境。研究二者在高温环境下的氧化燃烧行为具有重要意义。在制冷工质研究中,ReaxFF(反应力场, reactive force field) 已逐渐用于含氟工质热解、燃烧和组分相互作用分析。Chen Yubo 等^[13]利用 ReaxFF 分析了 R1234yf/R134a 混合体系中反应物消耗和主要产物生成过程,揭示了 R134a 组分对活性自由基和链式反应的抑制作用。Wang Xueyan 等^[14]结合可燃极限实验与 ReaxFF 模拟,研究了 R744/R152a 混合物的可燃特性及反应机理。Bai Mengna 等^[15]进一步采用 ReaxFF 和 DFT(密度泛函理论, density functional theory) 研究了 R134a 与低密度聚乙烯在超临界水环境中的共气化过程,发现聚合物分解产生的含氢自由基能够促进 R134a 脱氟,并使氟元素更多地转化为 HF。因此,本文采用 ReaxFF 反应力场分子

动力学方法,系统性研究温度、氧当量比、组分配比及水分子含量对 R1132(E)/R1234ze(E) 混合工质氧化燃烧行为的影响。通过分析主要产物和关键自由基的时变演化规律,揭示该混合体系有害燃烧产物生成特性与反应机理。以期为 R1132(E) 混合工质在制冷空调系统中的安全应用提供理论参考。

1 计算方法

1.1 DFT 计算

为获取 R1132(E) 和 R1234ze(E) 分子中各化学键的解离能基准数据,采用 Gaussian 16W 量子化学软件,在 M06-2X/6-311+G(d,p)^[22-23] 计算水平下对 2 种工质的平衡几何结构进行优化,并计算键解离能(bond dissociation energy, BDE)与键长。分子结构如图 1 所示, R1132(E) 的初始分解路径如图 2 所示, R1234ze(E) 的详细键解离能数据如表 2 所示。

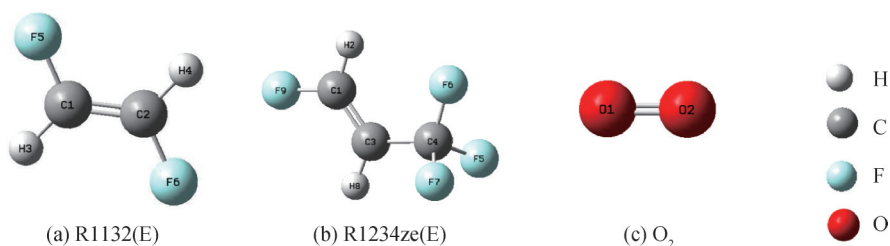


图 1 R1132(E)、R1234ze(E) 和 O₂ 的分子结构

Fig.1 Molecular structures of R1132(E), R1234ze(E), and O₂

结果表明, R1132(E) 的初始分解优先通过自分解路径进行,生成 HF 和 $\cdot\text{C}_2\text{HF}$ 自由基,此路径能垒最低,为 269.2 kJ/mol; R1234ze(E) 的初始分解则优先发生 C-C 键断裂,生成 $\cdot\text{CF}_3$ 自由基,最低能垒为 465.92 kJ/mol。

1.2 ReaxFF 分子动力学模拟

采用 LAMMPS(大规模原子/分子并行模拟器, large-scale atomic/molecular massively parallel simulator) 软件包进行 ReaxFF 反应力场分子动力学模拟。分子

力场是描述分子内以及分子间相互作用的势能函数。选用包含 C、H、F、O 元素的 CHOSFCIN-2014^[24] 力场参数,该力场已被广泛用于含氟化合物的热解与氧化反应研究,具有较好的模拟精度。模拟体系包含 200 个混合工质分子(R1132(E) 与 R1234ze(E) 按不同摩尔比混合),并引入 O₂ 以构建氧化燃烧环境,模拟模型如图 3 所示。模拟采用正则系综(constant number, volume and temperature ensemble, NVT),首先进行能量最小化以获得稳定构型;随后在

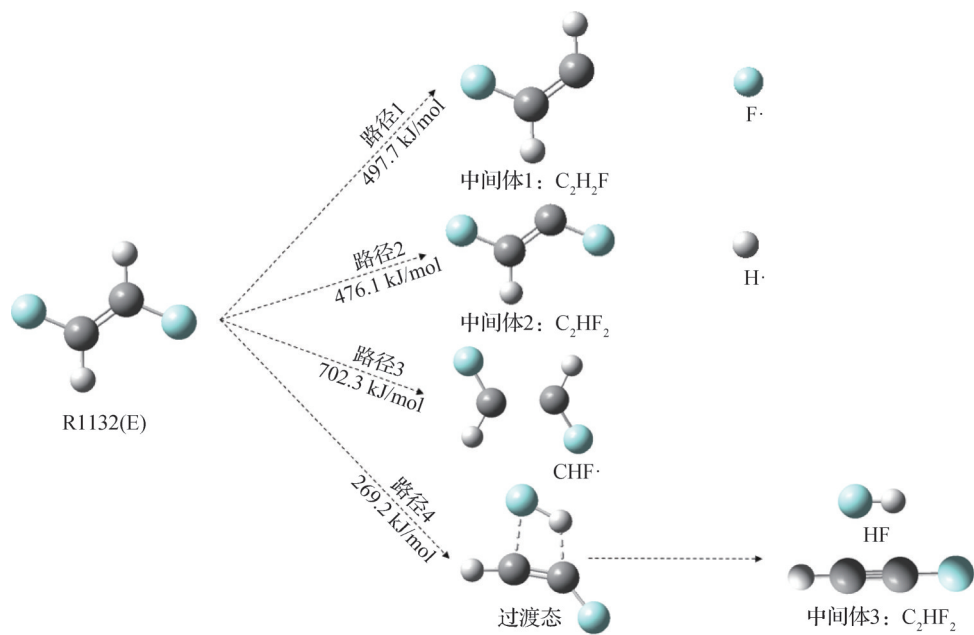


图2 R1132(E)的初始分解路径
Fig.2 Initial decomposition pathways of R1132(E)

表 2 R1234ze(E)的详细键解离能数据

Tab.2 Detailed bond dissociation energy (BDE) data for R1234ze(E)

分子	路径	键长/Å	键	反应路径	键解离能/(kJ/mol)
R1234ze(E)	1	1.08	R (C ₁ , H ₂)	CHFCHCF ₃ →CFCHCF ₃ ·+H·	470.16
	2	1.33	R (C ₁ , F ₉)	CHFCHCF ₃ →CHCHCF ₃ ·+F·	510.19
	3	1.08	R (C ₃ , H ₈)	CHFCHCF ₃ →CHFCCF ₃ ·+H·	485.94
	4	1.34	R (C ₄ , F ₆)	CHFCHCF ₃ →CHFCHCF ₂ ·+F·	514.32
	5	1.34	R (C ₄ , F ₅)	CHFCHCF ₃ →CHFCHCF ₂ ·+F·	477.61
	6	1.34	R (C ₄ , F ₇)	CHFCHCF ₃ →CHFCHCF ₂ ·+F·	477.61
	7	1.32	R (C ₁ , C ₃)	CH ₂ CFCF ₃ →CH ₂ ·+ CFCF ₃ ·	732.68
	8	1.49	R (C ₃ , C ₄)	CH ₂ CFCF ₃ →CH ₂ CF·+ CF ₃ ·	465.92

298.15 K 下进行 50 ps 的 NVT 平衡模拟(时间步长 0.25 fs)。1 000~3 000 K, 间隔 500 K 的温度下, 进行 3 000 ps 的 NVT 反应模拟。为了评估 ReaxFF 分子动力学模拟的随机不确定性, 各体系均进行了 3 次独立计算, 使用了不同的初始速度种子。结果表明, 各计算中主要产物产率和自由基浓度的变化很小, 整体趋势保持一致, 因此, 本文研究均采用第 1 条轨迹进行机制分析。实际工况温度进行 ReaxFF 模拟一般因反应速率过低而导致时间尺度过长、计算成本过高。可通过适当升高体系温度来加速化学反应进程, 该策略可在不改变反应表观活化能的前提下, 显著提升反应速率, 从而在可接受的模拟时间内获得有效结果^[25]。本文采用的高温加速策略旨在获取反应初始及中间阶段的分子层面机理信息, 模拟结论适用于高温快速反应的早期动力学特征。采用 Berendsen

温度控制, 阻尼常数为 100 fs, 键截断距离为 0.3 Å, 详细模拟参数如表 3 所示。

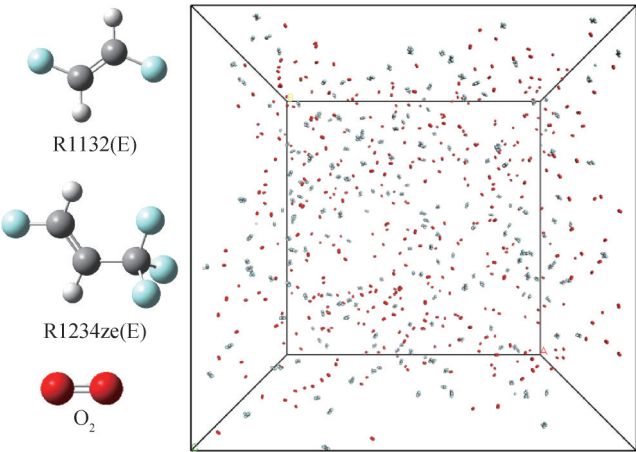


图3 A5体系模型图
Fig.3 Simulation model of the A5 system

表3 详细模拟参数
Tab.3 Detailed simulation parameters

体系	分子数量			O ₂ 当量比	模型尺寸/Å	温度/K
	R1132(E)	R1234ze(E)	O ₂			
A1	160	40	210	0.5	255.2×255.2×255.2	1000~3000 K (间隔 500 K)
A2	120	80	220		257.5×257.5×257.5	
A3	80	120	230		259.4×259.4×259.4	
A4	40	160	240		263.0×263.0×263.0	
A5	160	40	420	1.0	293.2×293.2×293.2	
A6	120	80	440		295.9×295.9×295.9	
A7	80	120	460		299.1×299.1×299.1	
A8	40	160	480		302.0×302.0×302.0	
A9	160	40	630	1.5	323.2×323.2×323.2	
A10	120	80	660		327.1×327.1×327.1	
A11	80	120	690		330.5×330.5×330.5	
A12	40	160	720		334.2×334.2×334.2	

注:O₂当量比定义为实际氧气量与化学计量氧气量之比,其中化学计量氧气量为 R1132(E) 与 R1234ze(E) 完全燃烧所需的氧气量。

1.3 力场参数验证

ReaxFF 力场参数通过拟合量子化学数据获得,为验证该力场对本研究体系描述精度,分别采用 ReaxFF 模拟和 DFT 计算拉伸 R1132(E)中 C=C、C-F 和 C-H 键的键解离能,如图 4 所示。对比结果表明,2 种方法获得的 BDE 数值吻合良好,说明所选力场参数能够准确描述该混合工质氧化分解过程中的化学键断裂行为。

2 结果与讨论

2.1 温度对氧化燃烧特性的影响

在当量比为 1.0、组分为 6:4 条件下,研究了 1 000~3 000 K(间隔 500 K)区间内温度对 R1132(E)/R1234ze(E)混合工质氧化燃烧行为的影响,如图 5 所示。温度是控制该混合体系反应速率的核心参数,在 1 000~1 500 K 区间内,在 3 000 ps 后仍有部分反应物未完全反应,低温环境下反应速率较慢。当温度升至 2 000 K 及以上时,反应物在模拟时间内完全消耗,体系进入充分燃烧阶段。

主要含氟产物 HF 的生成量随温度升高持续增加,于 2 500 K 和 3 000 K 时达到平衡,最终生成量约为 350 个分子,占体系中总氢含量的 90% 以上。CO 生成量随温度的升高逐步增加,在 2 000 K 以上趋于稳定,约为 250 个分子。在高温下 CO₂ 发生热分解(CO₂ → CO + O)或与碳自由基反应转化为 CO(CO₂ + C → 2CO),因此 CO₂ 的生成量在 1 500 K 时达到峰

值,约为 120 个分子,之后随温度的继续升高而下降。COF₂ 的变化趋势与 CO₂ 类似,其峰值同样出现在 1 500 K 附近,且生成量相对较低,表明 COF₂ 在高温下易与其他活性基团发生反应从而降低 COF₂ 生成量。

·C₂HF 自由基可由 R1132(E)分子中 H 与 F 的消除反应生成(C₂H₂F₂→C₂HF+HF),为主要的中间产物,在反应初始阶段(约 100 ps)·C₂HF 自由基迅速积累,随后被逐步消耗。随着温度升高,·C₂HF 自由基峰值含量显著升高,表明高温促进了 R1132(E)的初始裂解。·CF₃ 自由基来源于 R1234ze(E)中 C-C 单键的断裂,其演化趋势与·C₂HF 相似,约在 500 ps 达到峰值。高温不仅提高了·CF₃ 的生成速率,也加速了其后续消耗,表明高温下氧化反应对氟化碳中间体向生成物方向的快速转化。·H 自由基在反应初期(< 500 ps)迅速达到峰值,随后不断减少。·COF 自由基的含量随温度升高先增后减,在 1 500 K 时达到较高水平,但在 2 500 K 和 3 000 K 时下降较为明显,表明在高温下更有效地促进了·COF 自由基向 HF 的转化。

上述结果表明,R1132(E)/R1234ze(E)混合体系的燃烧过程可分为 2 个阶段:反应初期以热解反应为主导,反应物部分分解;反应中后期以热解与氧化反应协同进行,反应物完全反应,反应中间体被逐步消耗,HF 和 CO 成为主要稳定产物,温度升高显著加速了热解速率并促进了后续氧化转化。

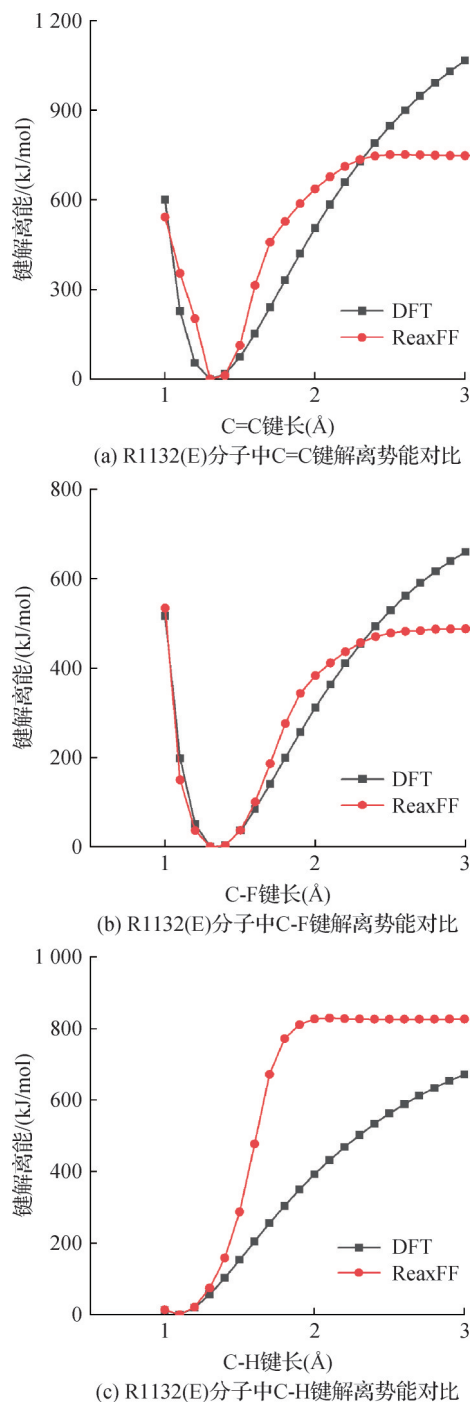


图4 R1132(E)分子中各个键的ReaxFF模拟与DFT解离势能曲线对比

Fig.4 Comparison of dissociation potential energy curves of each bond in the R1132(E) molecule calculated by ReaxFF MD and DFT

2.2 氧气含量对氧化燃烧特性的影响

在温度为2 500 K、组分为6:4条件下,研究了氧气当量比为0.5、1.0和1.5这3种条件下的燃烧行为,如图6所示。不同氧气含量下反应物的消耗曲线基本重合,说明初始热解过程对氧气含量的依赖性较弱,温度仍是主导因素。HF生成量主要取决于体

系中的氢原子含量,其生成量在不同氧气含量下保持稳定,约为350~360个分子。充足的氧气促进了碳中间体的氧化:CO生成量在氧气当量比0.5时最低,在1.0和1.5条件下分别稳定在约245个分子和265个分子;CO₂生成量随氧气含量的增加而显著上升,从0.5时的约45个分子增至1.5时的约110个分子。COF₂的生成需要氧参与,其初始生成速率在氧气当量比1.5时最高,但整体生成量较低。

·C₂HF和·CF₃自由基是最主要的中间产物,其中·C₂HF峰值含量随氧气含量的升高而递增,表明充足的氧供应促进了R1132(E)的初始分解。由于R1234ze(E)分子中仅含1个·CF₃基团,断裂后无额外补充,·CF₃自由基峰值含量较低且消耗迅速。·H自由基含量随氧气含量的升高而显著增加,氧气含量较高时促进了C-H键的断裂,生成更多的·H自由基。·COF自由基含量随氧气含量的增加而升高,在氧气当量比为1.5时达到最高,说明在氧气含量较高时,促进了氟化碳中间体向·COF的生成与转化平衡。氧气含量主要影响氧化深度(CO→CO₂)和含氟中间体转化路径,对初始热解速率影响有限。

2.3 组分配比对氧化燃烧特性的影响

在温度为2 500 K、当量比为1.0条件下,研究了不同组分摩尔比(8:2、6:4、4:6和2:8)对氧化燃烧特性影响,如图7所示。随着R1234ze(E)占比增加,混合工质的完全分解时间延长,从8:2时的约782.5 ps增至2:8时的约2 902.5 ps,表明R1234ze(E)较复杂的分子结构,减缓了混合工质的氧化燃烧过程。由于R1132(E)和R1234ze(E)分子中均含有2个氢原子,在不同配比下,体系内氢原子数保持不变,而具有极高的氧化能力的F自由基,极易参与夺氢、加成、取代等反应生成HF,因此HF的生成在所有配比下基本保持恒定不受配比影响。CO的生成随R1234ze(E)占比的增加保持稳定,CO₂和COF₂则呈现明显的递增趋势,生成量随R1234ze(E)占比的增加而上升。

·C₂HF自由基的峰值含量随R1132(E)占比的降低而减少,从8:2时的约39个分子降至2:8时的约5个分子,直接反映了R1132(E)初始分解路径(C₂H₂F₂→C₂HF+HF)的贡献减弱。·CF₃自由基的峰值随R1234ze(E)占比增加而显著升高,在R1234ze(E)占比较高时,·CF₃的衰减更为缓慢,表明F原子含量较高时·CF₃的消耗路径相对受限。·H自由基在各配比下均维持较高水平,从8:2到2:8呈现递减趋势。·COF自由基在2:8配比时达到约80个分子,表明高R1234ze(E)占比促进了·COF自由基的积累。

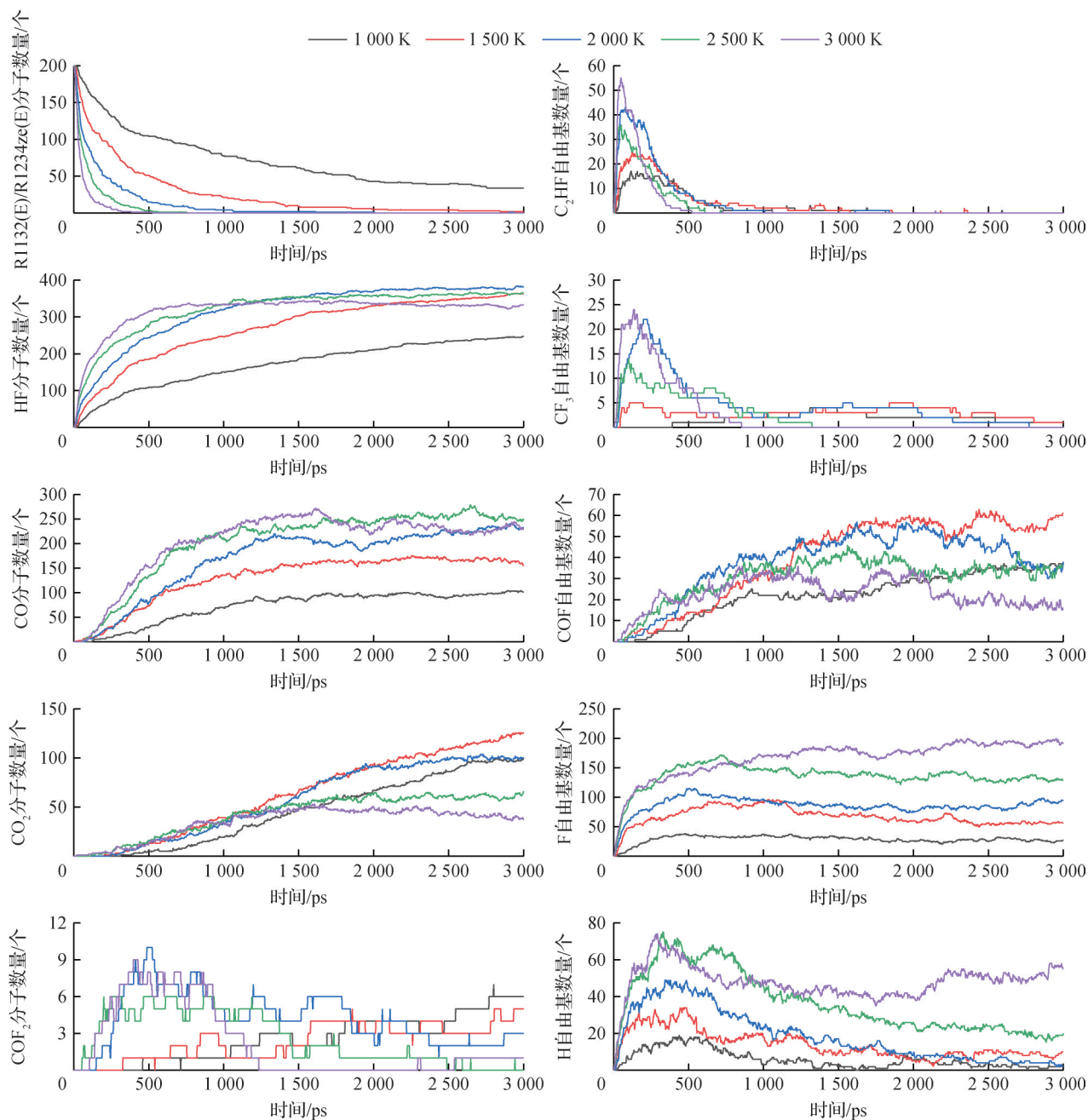


图5 温度对R1132(E)/R1234ze(E)混合工质氧化燃烧特性的影响

Fig.5 Effect of temperature on the oxidative combustion characteristics of the R1132(E)/R1234ze(E) mixed working fluid

组分配比通过改变系统的氢氟比和特定基团含量调控反应路径。在高R1234ze(E)占比下, $\cdot\text{CF}_3$ 自由基的消耗受限主要归因于 $\cdot\text{H}$ 自由基相对减少, 导致氢抽提和重组反应速率下降; 同时, $\cdot\text{COF}$ 自由基在低氢环境下更易积累, 难以进一步转化为HF和 CO_2 , 使反应更倾向于转化为 COF_2 。

2.4 水分子对氧化燃烧特性的影响

在温度为2500 K、R1132(E)/R1234ze(E)混合工质组分配比为6:4、氧气当量比为1.0条件下, 研究了不同水分子含量(0、100、200、300)对其燃烧行为的影响, 如图8所示。可以发现, 随着体系内水分子含

量的增加, 反应物分解速率加快, HF、CO和 CO_2 的生成量增加。水分子可以调控体系内自由基的生成, $\cdot\text{C}_2\text{HF}$ 和 $\cdot\text{CF}_3$ 自由基的消耗速率随水含量的增加而加快, 表明水分子促进了这些氟化中间体的消耗。 $\cdot\text{CF}_3$ 自由基呈现初始快速生成至峰值后快速消耗的特征, R1234ze(E)分子中仅含1个 $\cdot\text{CF}_3$ 基团, 该基团一旦断裂即被迅速消耗。体系内水分子的热解显著增加了 $\cdot\text{H}$ 自由基的生成, 进而不断捕获 $\cdot\text{COF}$ 和 $\cdot\text{F}$ 自由基, 促使其向HF等稳定产物转化。

研究表明, 水分子主要通过以下2种机制影响燃烧过程: 一是热解产生 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 加速链式反

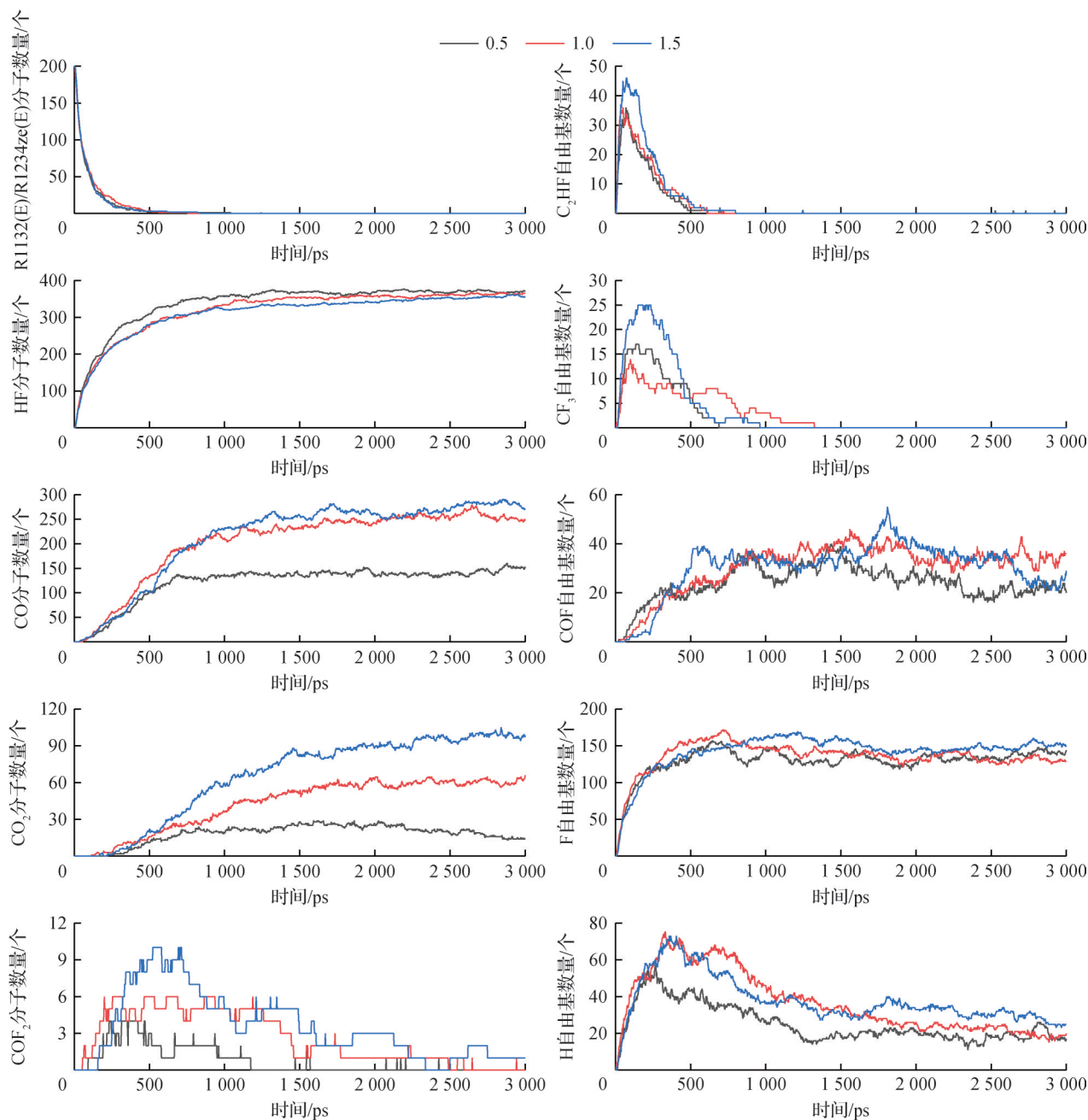


图6 氧气含量对R1132(E)/R1234ze(E)混合工质氧化燃烧特性的影响

Fig.6 Effect of oxygen content on the oxidative combustion characteristics of the R1132(E)/R1234ze(E) mixed working fluid

应进程;二是与氟化自由基反应生成HF,抑制 $\cdot\text{COF}$ 和 $\cdot\text{F}$ 等有害中间体的积累。在R1132(E)/R1234ze(E)体系中,水分子与工质本身的氢原子共同维持较高的 $\cdot\text{H}$ 自由基含量并推动反应向完全氧化方向进行。

2.5 反应路径分析

基于ReaxFF模拟轨迹分析,对反应物消耗及关键中间体演化进行了系统追踪,R1132(E)/R1234ze(E)混合体系的主要氧化燃烧路径如图9所示。

由于R1132(E)自身发生自分解反应具有最低的反应能垒($\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{HF} + \text{HF}$),该反应在初始阶段最

易发生。生成的 $\cdot\text{C}_2\text{HF}$ 分子进一步发生自分解反应,形成 $\cdot\text{C}_2$ 自由基和HF。 $\cdot\text{C}_2$ 自由基进一步与O发生氧化反应生成 $\cdot\text{C}_2\text{O}$,随后再次与O发生氧化反应生成 CO_2 。同时,由于R1132(E)中C-H键和C-F键在高温下易断裂,该过程在初始阶段也易于发生。在高温下,含碳基团会先发生热解分离出 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{F}$ 自由基,随后进一步与O反应脱除 $\cdot\text{F}$ 和 $\cdot\text{H}$,最终生成CO和 CO_2 分子。

由于R1234ze(E)($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$)分子中C-C单键键能相对较低,该键在初始阶段易于断裂,直接生成 $\cdot\text{CF}_3$ 自由基和 $\cdot\text{CH}=\text{CHF}$ ($\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{F}$)自由基($\text{CF}_3\text{CH}=\cdot\text{CH}=\text{CHF}$)。

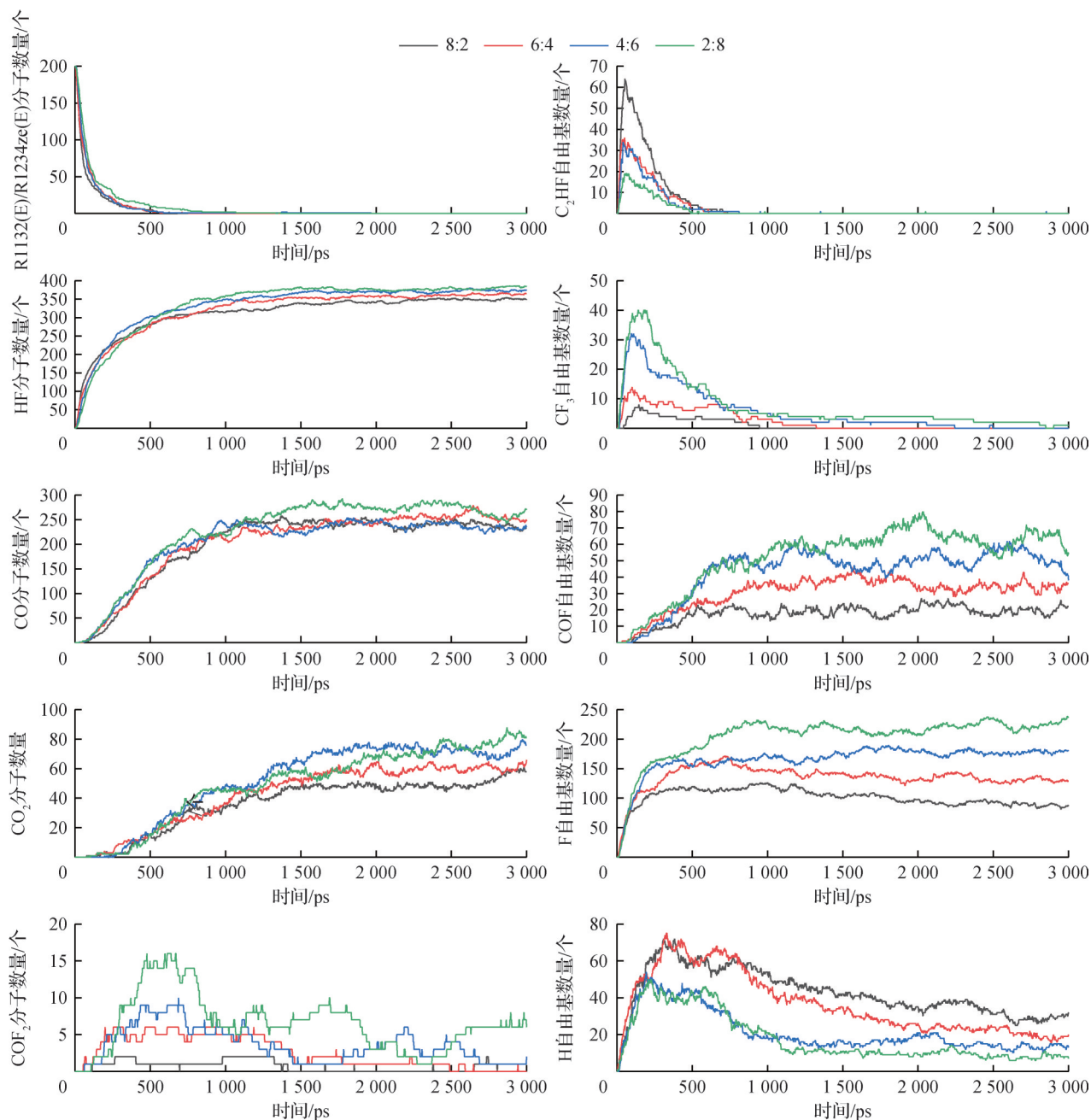


图7 组分配比对R1132(E)/R1234ze(E)混合工质氧化燃烧特性的影响

Fig.7 Effect of component ratio on the oxidative combustion characteristics of the R1132(E)/R1234ze(E) mixed working fluid

$\text{CHF} \rightarrow \cdot\text{CF}_3 + \cdot\text{CH}=\text{CHF}$)。生成的 $\cdot\text{CF}_3$ 自由基进一步与O反应生成 COF_2 和 $\cdot\text{F}$; COF_2 与 $\cdot\text{H}$ 自由基反应生成HF和COF,随后COF首先发生C-F键断裂生成 $\cdot\text{F}$ 自由基,然后与O反应生成 CO_2 。生成的 $\cdot\text{CH}=\text{CHF}$ ($\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{F}$)自由基可进一步发生C-F键断裂生成 $\cdot\text{CH}=\text{CH}(\cdot\text{C}_2\text{H}_2)$ 和 $\cdot\text{F}$ 自由基,然后断裂C-H键生成 $\cdot\text{C}_2\text{H}$,进而与F反应最终生成HF和 $\cdot\text{C}_2$, $\cdot\text{C}_2$ 进一步与O发生反应最终生成CO和 CO_2 。

同时,R1234ze(E)分子中的乙烯基C-F键在高温下易断裂,被游离的 $\cdot\text{H}$ 自由基吸引生成 $\cdot\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_3$ 和HF,该含氟烯烃自由基经逐步脱氟、脱氢及氧化反

应,最终转化为CO和 CO_2 。此外,R1234ze(E)也可发生自分解反应释放HF,生成 $\cdot\text{C}_3\text{HF}_3$ 等含氟中间体,后者进一步断裂C-F和C-C键,经 $\cdot\text{CF}_2$ 、 $\cdot\text{CF}$ 等自由基逐步氧化为 CO_2 。

3 结论

本文采用ReaxFF反应力场分子动力学方法,系统研究了温度、氧当量比、组分配比及环境湿度对R1132(E)/R1234ze(E)混合工质氧化燃烧行为的影响,得到结论如下:

1) 温度主导该体系反应速率,升温加速热解并

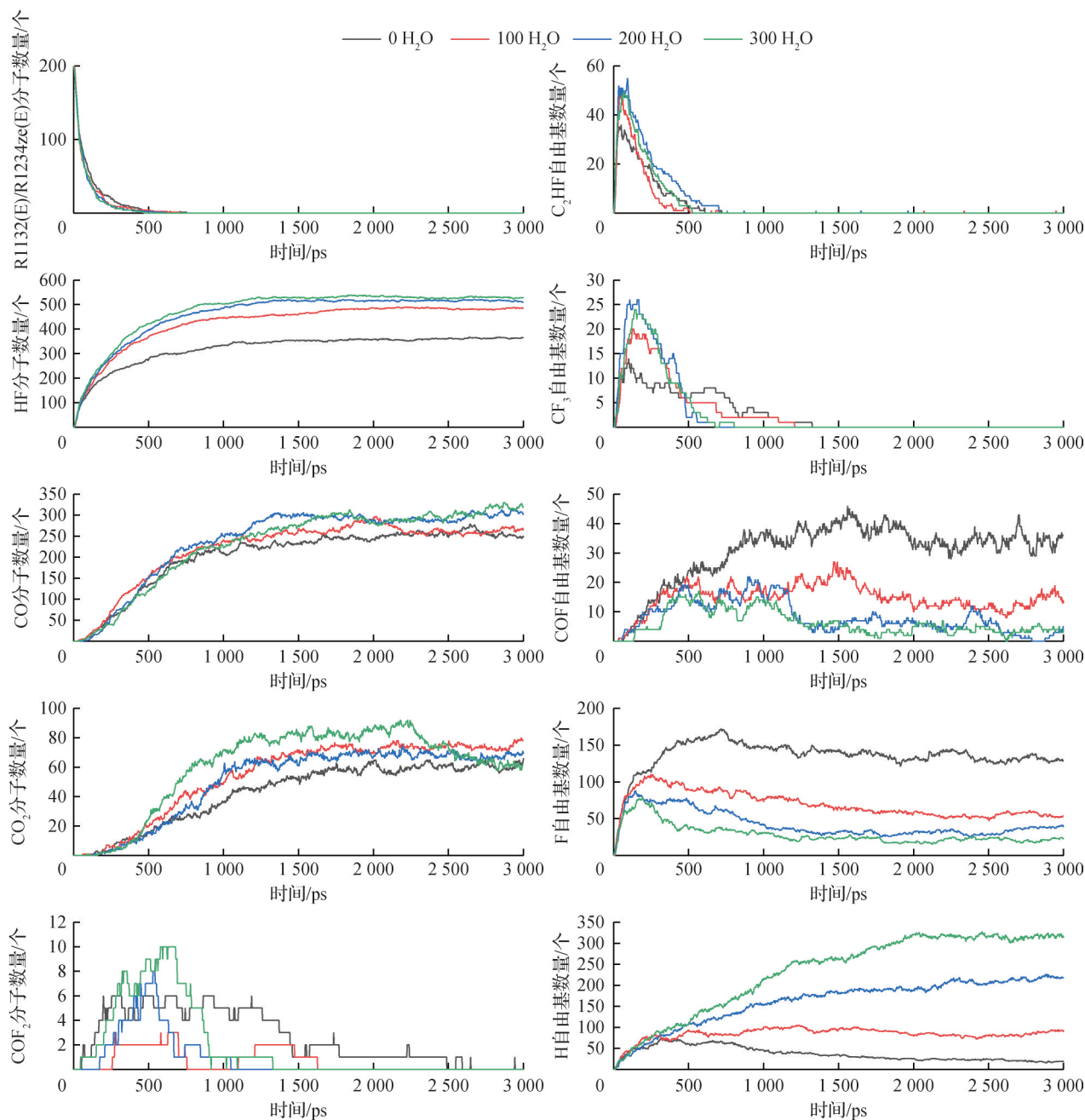


图8 环境湿度对 R1132(E)/R1234ze(E)混合工质氧化燃烧特性的影响

Fig.8 Effect of water molecules on the oxidative combustion characteristics of the R1132(E)/R1234ze(E) mixed working fluid

促进后续氧化。初始阶段制冷剂首先热解,对氧含量依赖较弱;随热解产物和自由基积累,氧化反应逐步进行,氧含量主要影响氧化深度。产物分布上,HF生成量受氢含量控制而与氧含量无关;CO和CO₂生成量随氧当量比增加显著上升;COF₂需氧参与但生成量较低。

2)在 R1132(E)/R1234ze(E)混合燃烧中, HF生成量基本保持恒定。其中, R1234ze(E)占比增加会延长完全分解时间,加剧·CF₃积累并提升COF₂生成。水分子的增加会在热解过程中提供更多的·H和·OH自由基,加速混合制冷剂的分解,同时捕获氟化自由

基促进HF转化,抑制有毒含氟中间体积聚。

3)在混合制冷剂燃烧过程中, R1132(E)会优先发生热解反应,生成的·C₂HF进一步热解并与·O自由基反应生成CO及CO₂;同时,少部分R1132(E)会通过C-H和C-F键断裂释放的·H/F自由基促进CO和CO₂的形成。R1234ze(E)则优先发生C-C键断裂,生成·CF₃和·C₂H₂F自由基,前者经COF₂/COF路径氧化为CO₂,后者经逐步C-F/C-H断裂并与O/F自由基反应最终生成HF、CO和CO₂。

本文受河南省自然科学基金(252300423471),河南省高

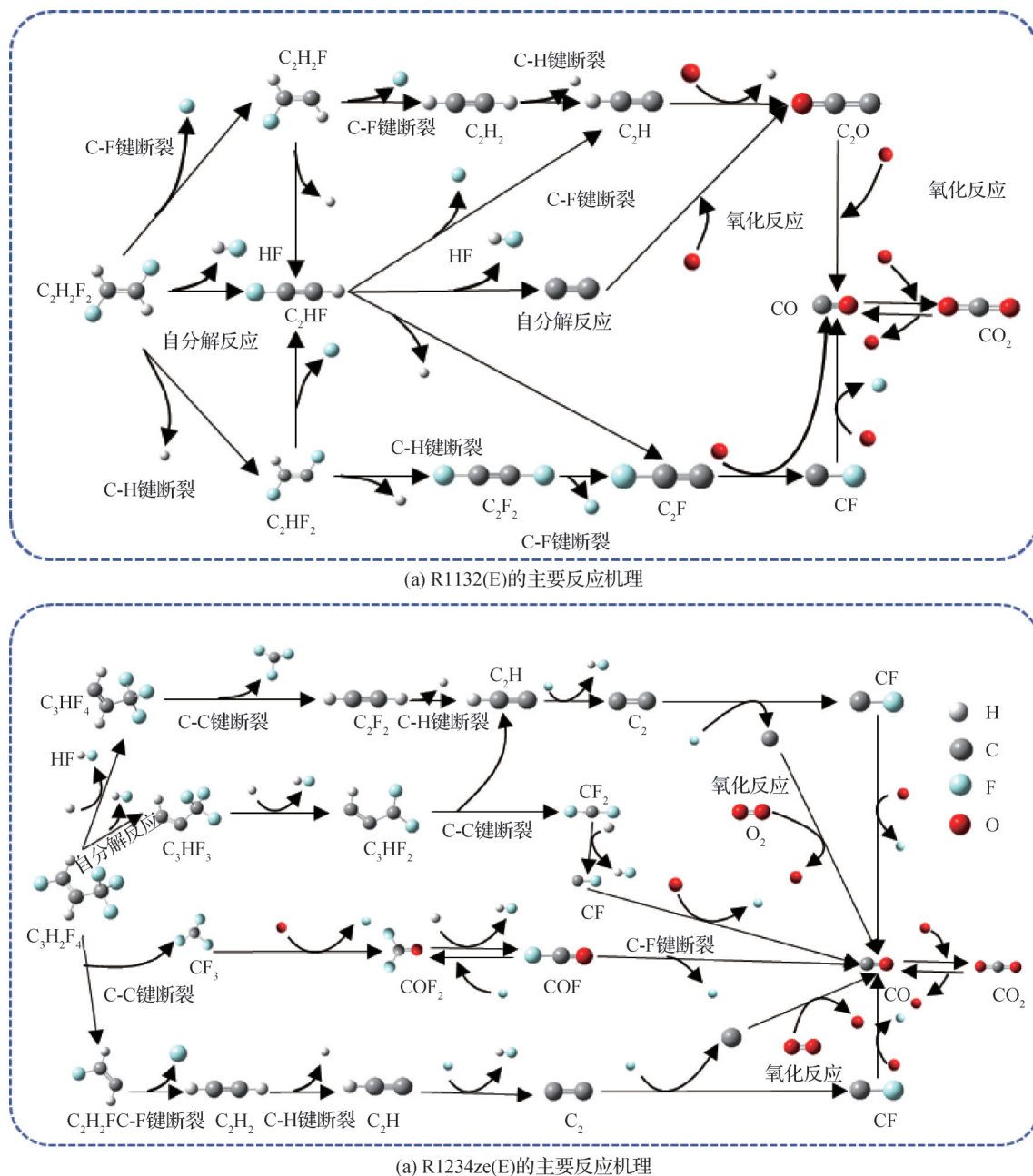


图9 R1132(E)和R1234ze(E)的主要反应机理(2 500 K,101.325 kPa)

Fig.9 Primary reaction mechanisms of R1132(E) and R1234ze(E) at 2 500 K and 101.325 kPa

等学校重点科研项目(25B470002),河南省科技攻关项目(252102320169)资助。(The project was supported by the Natural Science Foundation of Henan Province (No. 252300423471), the Key Research Projects of Higher Education Institutions in Henan Province (No. 25B470002), the Key Technologies R&D Programme of Henan Province (No. 252102320169).)

参考文献

[1] Wang Ziyuan, Wang Yuhang, Li Jianfeng, et al. Impacts of the degradation of 2, 3, 3, 3-tetrafluoropropene into trifluoroacetic acid from its application in automobile air conditioners in China, the United States, and Europe[J].

Environmental Science & Technology, 2018, 52 (5) : 2819-2826.

- [2] Daikin Industries Ltd. Refrigerant-containing composition, use therefor, refrigerator having same, and method for operating refrigerator: WO2019124402[P]. 2018-12-18.
- [3] Tokuhashi K, Uchimar T, Takizawa K, et al. Rate constants for the reactions of OH radicals with the (E)/(Z) isomers of $\text{CFCl}=\text{CFCl}$ and (E)- $\text{CHF}=\text{CHF}$ [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2019, 123(23): 4834-4843.
- [4] Sakoda N, Higashi Y. Thermodynamic properties measurement of HFO-1132 (E) [C]// Proceedings of the 2nd IIR International Conference on HFO Refrigerants and

- Blends. Osaka: Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers, 2021: 7–11.
- [5] Perera U A, Thu K, Miyazaki T, et al. Saturation pressure measurements of the new refrigerant HFO–1132(E) [C]// Proceedings of the 2nd IIR International Conference on HFO Refrigerants and Blends. Osaka: Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers, 2021: 12–19.
- [6] Akasaka R, Lemmon E W. A new ISO 17584 standard equation of state for 2, 3, 3, 3-tetrafluoroprop-1-ene (R1234yf) and its modification for trans-1, 2-difluoroethene [R1132(E)] [C]// Proceedings of the 2nd IIR International Conference on HFO Refrigerants and Blends. Osaka: Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers, 2021: 35–42.
- [7] Kondou C, Okumura T, Miura T, et al. Molecular simulation for liquid vapour equilibria of ethylene, R1132a, R1132(E) and R1123 [C]// Proceedings of the 2nd IIR International Conference on HFO Refrigerants and Blends. Osaka: Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers, 2021: 43–50.
- [8] Gobo K, Tsuchiya T, Yamada Y, et al. Thermal stability of novel HFO blend refrigerant [C]// Proceedings of the 2nd IIR International Conference on HFO Refrigerants and Blends. Osaka: Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers, 2021: 1–6.
- [9] Nakaue T, Tsuchiya T, Gobo K, et al. New refrigerant for battery electric vehicles using heat pump [C]// Proceedings of the 2nd IIR International Conference on HFO Refrigerants and Blends. Osaka: Japan Society of Refrigerating and Air Conditioning Engineers, 2021: 67–72.
- [10] Karube D, Nakaue T, Tsuchiya T, et al. Novel refrigerant R-474A for automotive heat pump applications [C]// Proceedings of the 3rd IIR Conference on HFO Refrigerants and Low GWP Blends (HFO2023). Shanghai: International Institute of Refrigeration, 2023: 31–38.
- [11] Mota-Babiloni A, Navarro-Esbrí J, Molés F, et al. A review of refrigerant R1234ze(E) recent investigations [J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 95: 211–222.
- [12] 翟瑞, 黎芷均, 杨昭, 等. 可燃低碳制冷剂匹配阻燃剂的研究及应用现状 [J]. 制冷学报, 2025, 46(4): 13–21. (Zhai Rui, Li Zhijun, Yang Zhao, et al. Research and application status of flame retardants compatible with Flammable low-GWP refrigerants [J]. Journal of Refrigeration, 2025, 46(4): 13–21.)
- [13] Chen Yubo, Yang Zhao, Zhang Yong, et al. Combustion and interaction mechanism of 2, 3, 3, 3-tetrafluoropropene/1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane as an environmentally friendly mixed working fluid [J]. Energy, 2023, 284: 128581.
- [14] Wang Xueyan, Tian Hua, Shu Gequn, et al. Study on flammability limit and combustion reactions behaviors of R744/R152a environmentally friendly mixed working fluid by experiments and molecular dynamic simulation [J]. Energy, 2024, 304: 131985.
- [15] Bai Mengna, Huo Erguang, Wang Shukun, et al. Supercritical water co-gasification of waste R134a and plastics to produce valuable chemicals and fuels: ReaxFF reactive molecular dynamic simulation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12 (6): 114407.
- [16] Goto T, Usui T, Yoshimura T, et al. Study of decomposition of R-1132 (E) as ultra-low GWP refrigerants [J]. International Journal of Refrigeration, 2024, 163: 71–77.
- [17] Peixoto R, Polonara F, Kuijpers L. 2018 Assessment Report of the Refrigeration, Air Conditioning and Heat Pumps Technical Options Committee (RTOC) [R]. Nairobi: United Nations Environment Programme, 2019.
- [18] Feng Biao, Yang Zhao, Zhai Rui. Experimental study on the influence of the flame retardants on the flammability of R1234yf [J]. Energy, 2018, 143: 212–218.
- [19] Xin Liyong, Liu Jinyu, Liu Chao, et al. Insight into the pyrolysis of R32 and R32/CO₂ as working fluid for organic Rankine cycle [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2022, 167: 105672.
- [20] 张迪, 郭智恺, 于万金, 等. 新型低 GWP 制冷剂在 -100~200℃ 的应用研究进展 [J]. 制冷学报, 2024, 45 (3): 23–37. (Zhang Di, Guo Zhikai, Yu Wanjin, et al. Research progress on the application of novel low GWP refrigerants in the temperature range from -100 °C to 200 °C [J]. Journal of Refrigeration, 2024, 45(3): 23–37.)
- [21] 代宝民, 张鹏, 刘圣春, 等. 采用非共沸工质机械过冷跨临界 CO₂ 热泵供暖性能分析 [J]. 制冷学报, 2021, 42 (6): 51–58. (Dai Baomin, Zhang Peng, Liu Shengchun, et al. Performance of transcritical CO₂ air-source heat pump heating system with mechanical subcooling using zeotropic refrigerant [J]. Journal of Refrigeration, 2021, 42(6): 51–58.)
- [22] Zhao Yan, Truhlar D G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals [J]. Theoretical Chemistry Accounts, 2008, 120(1): 215–241.
- [23] Zhao Yan, Truhlar D G. Exploring the limit of accuracy of the global hybrid meta density functional for main-group

thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2008, 4(11): 1849–1868.

- [24] Islam M M, Bryantsev V S, van Duin A C T. ReaxFF reactive force field simulations on the influence of teflon on electrolyte decomposition during Li/SWCNT anode discharge in lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(8): E3009–E3014.
- [25] Guo Dezhou, Zybin S V, Goddard W A III, et al. Enhancing the detonation properties of liquid nitromethane by adding nitro-rich molecule nitril cyanide [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124

(18): 9787–9794.

通信作者简介

金听祥,男,教授,博士,郑州轻工业大学能源与动力工程学院,15670626739, E-mail: txjin@126.com。研究方向:制冷空调系统优化与环保工质应用。

About the corresponding author

Jin Tingxiang, male, professor, Ph. D., School of Energy and Power Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, 86–15670626739, E-mail: txjin@126.com. Research fields: optimization of refrigeration and air-conditioning systems and application of environmentally friendly refrigerants.