

量子化学計算に基づく炭化水素の酸化劣化過程シミュレーション

Simulation of Hydrocarbon Oxidative Degradation Processes Based on Quantum Chemical Calculations

NSK (正) *山口 康誠 (正) 岩瀬 駿介 (正) 中川 和紀 (正) 丸山 泰右 Science Tokyo (正) 桃園 聰

Kosei Yamaguchi*, Shunsuke Iwase*, Kazunori Nakagawa*, Taisuke Maruyama*, Satoshi Momozono**

*NSK Ltd., **Institute of Science Tokyo

1. 背景と目的

潤滑油は、軸受などのしゅう動部における摩擦や摩耗を低減し、機械の長期稼働を確保する上で重要な役割を担う。しかし近年、例ええばEV (electric vehicle) に使用されるモーター用軸受は高速化が求められており、軸受トルクに起因するグリースの酸化劣化が懸念されている。酸化劣化が進行すると、グリース基油中の分子量分布が高分子量側にシフトし、基油動粘度が上昇する要因となる。この高粘度化は、枯渇潤滑¹⁾が生じる原因となり、その結果EHD (elastohydrodynamics) 接触域における油膜破断(潤滑寿命)に繋がることが予測される。よって、潤滑油の酸化劣化反応過程を定量的に理解することは、潤滑寿命を精度良く予測する上で必要不可欠である。しかし、潤滑油の酸化劣化過程は、ラジカル連鎖反応を含むため極めて複雑である。そこで本研究では、分子構造が単純なオクタンを潤滑剤と想定し、量子化学計算とRMG (reaction mechanism generator)²⁾を組み合わせて複雑な酸化劣化過程のシミュレーションを行った。

2. 計算手法

Table 1に、炭化水素の酸化劣化過程における素反応³⁾を示す。なお、酸化劣化物の生成において重要な反応の一つであるBaeyer–Villiger反応についても考慮した³⁾。本研究では、まず量子化学計算を用いて各素反応の反応速度定数を求め、それらをRMGに組み込むことでオクタンの酸化劣化過程をシミュレートし、分子量分布の経時変化を予測した。計算条件は、雰囲気温度393 K、オクタンの初期モル濃度5.60 mol/L、溶存酸素濃度2.74*10⁻³ mol/Lであり、溶存酸素濃度は酸化劣化が進行しても常に一定値とした。RMGは、反応速度の大きい素反応を優先的に考慮し、自動的に酸化劣化過程を構築するため、効率的に反応モデルを作成できる。ここで、各素反応の反応速度定数 k_f [cm³/(mol·s)]は式(1)で表される。

$$k_f = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

ただし、式(1)中の A [cm³/(mol·s)]は頻度因子、 E_a [kJ/mol]は活性化エネルギー、 R [kJ/(mol·K)]は気体定数、 T [K]は絶対温度である。なお、 A と E_a は、①Gaussian 16⁴⁾を用いたCBS-QB3法で得られるエネルギー計算結果と、②遷移状態理論(TST, transition state theory)を併用して求めた。

3. 結果及び考察

本研究では、Table 1に示す5つの素反応(Primary radical formation, Peroxide bond cleavage, Oxygen addition, Alkoxy radical β -cleavage, Hydrogen abstraction)について、式(1)より反応速度定数を求めた。Figure 1は、反応速度定数について計算した結果であり、例として(a) Primary radical formation, (b) Alkoxy radical β -cleavageの結果を示す。Figure 1より、本研究で求めた計算結果(赤線)は、過去の研究³⁾で報告されている予測式(黒破線)とおおよそ一致することが確認された。なお、過去の予測式は経験則(Evans–Polanyi則)より求められたものである。

次に、上記計算により得られた反応速度定数を考慮し、酸化劣化物の生成についてRMGを用いたシミュレーションを行った。なお、本研究で未計算の反応速度定数については文献値³⁾を利用した。Figure 2に、オクタンの酸化劣化に伴う各生成物のモル分率変化を示す。酸化劣化の初期段階では誘導期間が存在し、約1週間後から急激に酸化劣化反応が進行することが示された。これは、ラジカル反応の連鎖が本格的に進行し始めるタイミングを反映しており、河野ら⁵⁾も酸化劣化過程における誘導期間が存在す

Table 1 Typical Radical Chain Mechanisms in Hydrocarbon Oxidation [3].

Chain Initiation	
Primary radical formation	$\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R} \cdot + \text{HOO} \cdot$
Peroxide bond cleavage	$\text{ROOH} \rightarrow \text{RO} \cdot + \text{HO} \cdot$
Hydroperoxide-mediated initiation	$\text{RH} + \text{R}'\text{OOH} \rightarrow \text{R} \cdot + \text{R}'\text{O} \cdot + \text{H}_2\text{O}$
Chain Propagation	
Oxygen addition	$\text{R} \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO} \cdot$
Alkoxy radical β -cleavage	$\text{RO} \cdot \rightarrow \text{R}'\text{C}(\text{=O})\text{H} + \text{R}''\cdot$
Hydroperoxide β -cleavage	$\text{ROOH} \rightarrow \text{RO} \cdot + \text{HO} \cdot$
Hydrogen abstraction	$\text{ROO} \cdot + \text{R}'\text{H} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}'\cdot$
Chain Termination	
Disproportionation (1)	$2\text{ROO} \cdot \rightarrow \text{RO} + \text{ROH} + \text{O}_2$
Disproportionation (2)	$2\text{ROO} \cdot \rightarrow 2\text{RO} \cdot + \text{O}_2$
Radical combination	$2\text{R} \cdot \rightarrow \text{R}-\text{R}$
Other Reactions	
Baeyer–Villiger reaction	$\text{RCOOH} + \text{RCOOH} \rightarrow 2\text{RCOOH}$

ることを実験的に確認している。また Fig. 2 の結果から、オクタンのモル分率減少に伴い、水やその他酸化劣化物(例: CH_3COOH , $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$)のモル分率増加が確認された。最後に、約 2.5 週間後における分子量分布の計算結果について Fig. 3 に示す。酸化劣化反応が進むと、低分子量と高分子量の酸化劣化物生成が確認され、分子量分布がブロード化することが示された。一般的に、低分子量の酸化劣化物は蒸発しやすいため、現実的には分子量分布のピークが高分子量側にシフトすると予測される。

4. 結言

本研究では、オクタンを潤滑油と想定し、反応速度定数の計算結果を基に RMG を用いたシミュレーションを行うことで、酸化劣化反応による分子量分布の変化を予測した。反応速度定数の計算結果は経験則に基づいた予測式とおおよそ一致した。また RMG を用いたシミュレーションの結果から、誘導期間と分子量分布のブロード化の確認ができた。これらの結果から、本研究で示した解析手法を用いることで、オクタンに限らず様々な潤滑油の酸化劣化過程をシミュレーションできる可能性が示唆された。

文献

- 1) T. Maruyama & T. Saitoh: Relationship between Supplied Oil Flow Rates and Oil Film Thicknesses under Starved Elastohydrodynamic Lubrication, *Lubricants*, 3, 2 (2015) 365–380.
- 2) M. Liu et al.: Reaction Mechanism Generator v3.0: Advances in Automatic Mechanism Generation, *J. Chem. Inf. Model.*, 61, 6 (2021) 2686–2696.
- 3) J. Pfaendtner & L. J. Broadbelt: Mechanistic Modeling of Lubricant Degradation. 1. Structure–Reactivity Relationships for Free-Radical Oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 12 (2007) 3706–3713.
- 4) M. J. Frisch et al.: Gaussian 16, Revision C.02, Gaussian Inc., Wallingford CT (2016).
- 5) K. Kawano, H. Shiomori, A. Shibahara, Y. Baba: Oxidation Reaction Rate of Squalene, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 46, 3 (1997) 249–258.

謝辞

本研究は、東京科学大学のスーパーコンピュータ TSUBAME4.0 を利用して実施した。

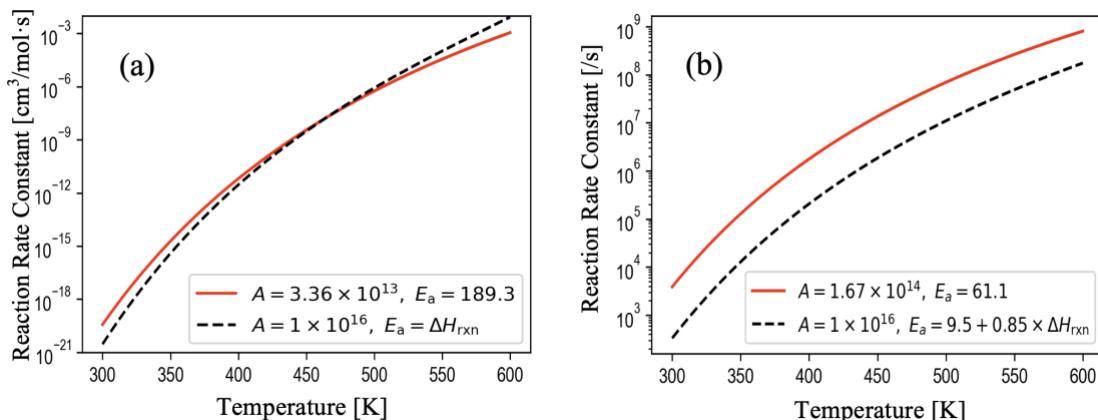


Fig. 1 Comparison of Calculated Rate Constant with Literature Data; (a) Primary radical formation and (b) Alkoxy radical β -cleavage; red line: calculated in this study, black dashed line: literature data; parameters: A [$\text{cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$], E_a [kJ/mol]; ΔH_{rxn} denotes the reaction enthalpy.

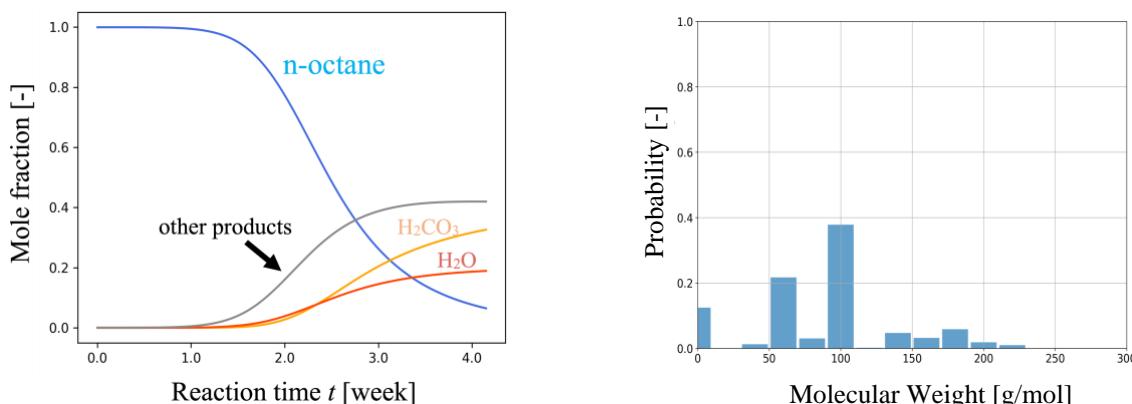


Fig. 2 Mole Fraction Changes of n-Octane and Reaction Products During Oxidation.

Fig. 3 Molecular Weight Distribution at 2.5 weeks of n-Octane Oxidation.