

炭化水素の酸化劣化反応シミュレーション

Simulation of Oxidative Degradation Reactions in Hydrocarbons

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 聡

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。近年、例えば 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、すなわち潤滑寿命に至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、PAO (poly- α -olefin) 系の潤滑油を対象に酸化劣化過程のシミュレーションを行い、分子量分布変化を予測した。

2. 計算手法

PAO 系潤滑油のように原子数が多い分子を扱う反応シミュレーションでは、分子数や化学反応数が膨大となり、メモリ・計算時間の面で解析が困難である。しかし、化学反応の大半は分子全体ではなく、特定の局所構造で起こる。そのため、反応に直接関与しない部分を詳細に追跡するのは計算資源の無駄になる。そこで、反応機構生成ツール RMG (reaction mechanism generator)²⁾ に実装されている計算手法 AFM (auto fragment method)³⁾ を適用した。AFM とは、大きい分子を小さなフラグメント (断片) に切り分け、各断片がどのように反応するかを追うことで、シミュレーションで扱う分子数と化学反応数を大幅に削減できる手法である。

Figure 1 に示すように、1-decene の 3 量体である PAO 3.5 (14.4 mm²/s at 40°C) 分子の C-C 結合を切断し、炭素数 12 の中央断片 1 個と炭素数 6 の末端断片 3 個に分割した。切断面には X と Y のラベルを付与し、これらは凹 (X) と凸 (Y) の嵌合の役割を果たす。中央断片と末端断片に分割後、酸化反応シミュレーションを行い、各断片の酸化劣化挙動を予測した。

反応シミュレーション後、切り分けた断片を再結合して PAO 骨格へ戻す。再結合ステップでは、次の手順を実行する。①X ラベル付き断片を 1 分子選定する。②該当断片が持つ X ラベル数と同数の Y ラベル付き断片をランダムに選び、結合させて 1 本の炭素鎖を再構築する。③結合させた箇所が持つ X と Y のラベルを消し、残りの断片に対して①と②を繰り返す。これにより、実際の PAO 骨格を保ったまま多様な組成・分子長が得られる。

3. 結果及び考察

Table 1 に示す酸化劣化素反応について、AFM を用いた反応シミュレーションを実施し、得られた各断片のモル分率変化を Fig. 2 に示す。ただし、温度 135°C、PAO 3.5 のモル濃度 1.7×10^{-3} mol/cm³、O₂ のモル濃度 2.6×10^{-7} mol/m³ とし、O₂ のモル濃度は常に一定とした。Figure 2 より、反応開始からおよそ 10 h までは、破線で示した酸化生成物がほとんど現れず、実線で示した未酸化 PAO 断片にも大きな変化が見られない。この挙動は、急激に酸化劣化反応が始まるまでの誘導期間に相当し、

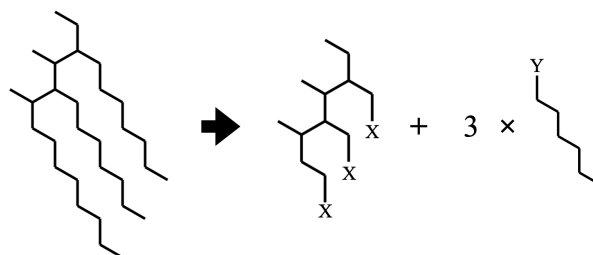


Fig. 1 Auto Fragment Method applied to PAO 3.5: three C-C bonds are cleaved at the X and Y labeled positions to generate one central C₁₂ fragment (X) and three terminal C₆ fragments (Y).

Table 1 Elementary Reactions in Hydrocarbon Oxidation [4]

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	$\text{RCOH} + \text{RCOOOH} \rightarrow 2\text{RCOOH}$

同様の挙動が文献⁵⁾にも報告されている。10 h を過ぎると破線で示した酸化生成物が急激に増え始め、酸化反応が一気に進行することが確認できた。この結果を基に、各断片を再結合して得られた分子量分布を Fig. 3 で示す。なお、本計算条件である 135°C では生成した水は沸点を超えて気相に移行するため、Fig. 3 の分子量分布には水を含めていない。Figure 3 (a) は、反応時間 0.2 h における PAO 3.5 の分子量分布であり、切り分けた断片を再結合することで元の分子量分布を再現できることを確認した。Figure 3 (b) は、反応時間 20 h における分子量分布である。酸化反応の進行に伴い、初期の PAO 3.5 成分が減少し、高分子量側と低分子量側に酸化生成物が生じて分布が広がった。Figure 3 (c) は、反応時間 40 h における分子量分布を示す。酸化劣化がさらに進行すると、分布の広がりも一層顕著となることが確認できた。なお、低分子量成分は揮発しやすいため、実際には分子量分布がさらに高分子側へシフトすると予測される。

4. 結言

本研究では、AFM を用いて PAO 3.5 を C₁₂中央断片と C₆末端断片へ分割し、断片ごとの酸化劣化シミュレーションを実施した。また、得られたシミュレーション結果から酸化劣化に伴う分子量分布変化を予測し、誘導期間の存在や分子量分布のブロード化を含む一般的な酸化劣化挙動を再現できた。以上の結果より、AFM が PAO 系潤滑油をはじめとする各種潤滑油の酸化劣化シミュレーションに有用であることが示唆された。

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) K. Han; W. H. Green: A Fragment-Based Mechanistic Kinetic Modeling Framework for Complex Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (42) (2018) 14022–14030.
- 4) J. Pfaendtner; L. J. Broadbelt: Mechanistic Modeling of Lubricant Degradation. 1. Structure–Reactivity Relationships for Free-Radical Oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (9) (2008) 2886–2896.
- 5) Y. Kawano, K. Shiomori, A. Shibahara, Y. Baba, H. Mitani, Y. Hatate: Oxidation Rate of Squalene, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 46 (11) (1997) 1369–1374.

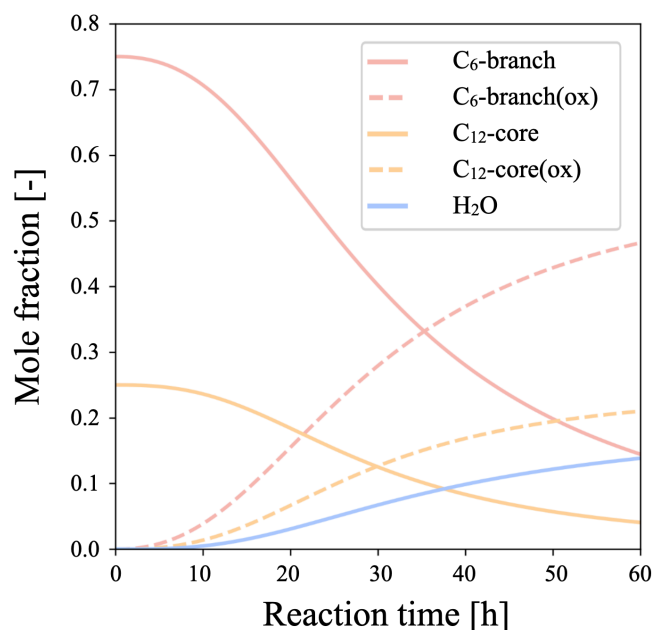


Fig. 2 Simulated mole fractions of fragments and oxidation products; solid lines: un-oxidized fragments, dashed lines: oxidized fragments; red line: terminal fragment (C₆), yellow line: central fragment (C₁₂), light-blue line: water (H₂O).

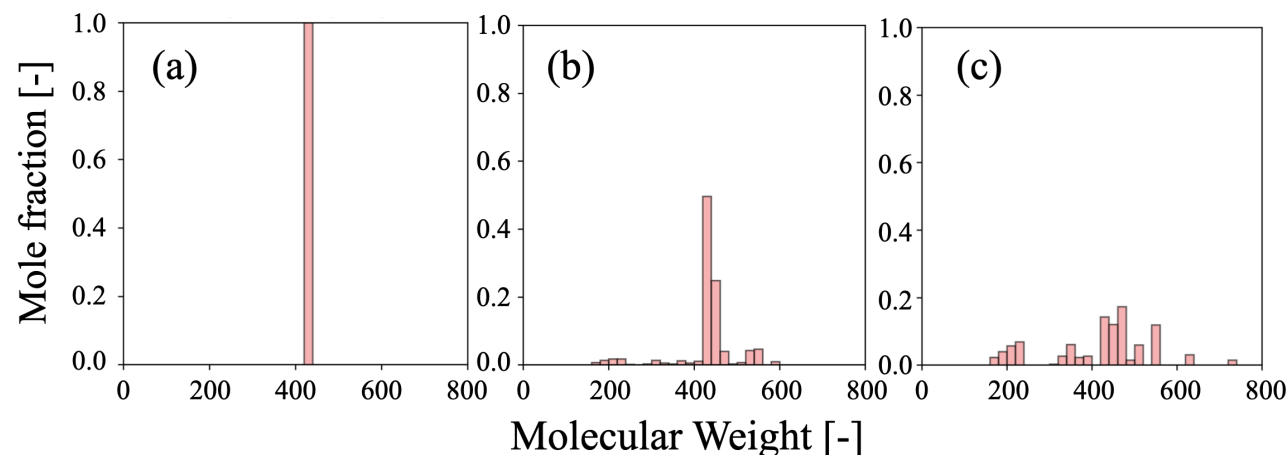


Fig. 3 Simulated molecular weight distributions obtained by fragment recombination after PAO 3.5 oxidation: (a) 0.2 h, (b) 20 h and (c) 40 h of oxidation.