

審査の結果の要旨

氏名 Shukla Bikau

(シュクラ ビカウ)

本論文は「A Kinetic Study on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Soot Generation Mechanisms」(多環芳香族炭化水素と煤生成機構に関する反応論的研究)と題し、炭化水素熱分解過程における煤前駆体としての PAH (多環芳香族炭化水素) 生成の化学反応機構の解明を目的として全 7 章より構成されている。

第 1 章は序論であり、燃焼系および熱分解系における煤生成の化学反応に関する既往の研究を概説している。炭化水素からのベンゼン環生成の化学反応機構は理解されているが、PAH 成長と煤生成の化学反応機構の理解はいまだ不十分であることを指摘し、煤生成機構を明らかにするためには実験的に高質量数の PAH を検出することが重要であるとしている。これを踏まえて、本論文の目的を炭化水素熱分解における高質量 PAH を検出しその生成機構を明らかにすることであるとしている。

第 2 章では本研究で用いている実験手法を説明している。これまでの PAH 検出法を概説してその限界を明らかにしたうえで、本研究で用いている真空紫外光イオン化飛行時間型質量分析装置の利点を述べている。この方法では高質量 PAH をフラグメンテーションなしにその場観測できることが利点であるとしている。また真空紫外光の発生方法、熱分解実験の条件設定など、実験手法の詳細を記述し、この方法により 14 員環 (質量数 522) 程度までの PAH が検出できることを示している。

第 3 章ではトルエンおよびトルエンにアセチレンを添加した系の熱分解実験の結果をのべ、PAH 成長反応機構について論じている。質量数 500 程度までの様々な PAH が検出されているが、質量スペクトルには固有の系列があり、これを解析することにより反応機構が推定できることを見出している。その結果、トルエン熱分解機構ではベンジルラジカル及びシクロペンタジエニルラジカルが重要であるとして反応機構を構築している。また PAH 成長にはフェニルおよびメチルラジカルの寄与が大きいとしている。

第 4 章では PAH 生成におけるフェニルラジカルの役割を明らかにするために、ベンゼンおよびベンゼン/トルエン混合気の熱分解における PAH 生成を調べている。この系で得られた質量スペクトルの解析から、新規にフェニル付加一環化 (PAC: phenyl-addition/cyclization) 反応機構を提案している。煤生成機構として有名な HACA (Hydrogen abstraction and C_2H_2

addition) 機構のトルエン熱分解における役割についても説明しているが、PAC 機構と HACA 機構の協調により従来解明されていなかった高速の PAH 成長が説明できることを見出している。また PAC 機構により 5 員環の生成も説明でき、フラレーン生成の前駆体としてのジベンゾフルオランテンの生成機構も PAC 機構により説明できることを示している。

第 5 章では PAH 生成におけるメチルラジカルの役割を論じている。メチルラジカルの寄与を明らかにするために、アセトンおよびアセトン/トルエンの熱分解実験を行い、質量スペクトルの温度依存、圧力依存性を調べ反応機構を論じている。HACA や PAC 機構以外の PAH 生成経路として MAC (Methyl addition/cyclization) 反応機構を提案し、特に脂肪族炭化水素やアルキルベンゼンにおける PAH 成長での、この機構の重要性を指摘している。

第 6 章ではアセチレン、エチレンおよびこれらにベンゼン、トルエンを添加した系の熱分解実験の結果、およびこれらの結果から脂肪族炭化水素における PAH 生成反応機構を論じている。脂肪族炭化水素からのベンゼン環の生成には C_4H_4 (ビニルアセチレン) および C_4H_3 が重要であることを指摘し、7 員環までの PAH の生成経路を明らかにしている。

第 7 章は総括の章であり、本論文で明らかにした反応機構をまとめ、PAH 生成の詳細反応機構構築に向けての展望を概説している。

以上要するに、本論文は高質量 PAH を直接に観測する手法を確立し、これを用いて煤前駆体としての PAH 成長機構を明らかにしたものであり、燃焼化学および化学システム工学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。