



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL  
INSENERITEADUSKOND  
Virumaa kolledž

**Väevlit sisaldavate ühendite kromatograafilise-  
spektromeetriline määramine enne ja pärast töötlust**

**CHROMATOGRAPHIC SPEKTROMETRIC DETERMINATION OF  
SULFUR-CONTAINING COMPOUNDS BEFORE AND AFTER  
TREATMENT**

KÜTUSTE KEEMIA JA TEHNOLOOGIA ÕPPEKAVA MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Anastassia Raag

Üliõpilaskood: 204028RAKM

Juhendaja: Allan Niidu, Professor,  
Teadus- ja uuringujuht

# AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Magistritöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“20” mai 2022.

Autor: Anastassia Raag

/ allkiri /

Töö vastab rakenduskõrgharidusõppe lõputööle/magistritööle esitatud nõuetele

“20” mai 2022.

Juhendaja: Allan Niidu

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“20” mai 2022

Kaitsmiskomisjoni esimees: Allan Niidu

/ nimi ja allkiri /

## **LIHTLITSENTS MAGISTRITÖÖ ÜLDSUSELE KÄTTESAADAVAKS TEGEMISEKS JA REPRODUTSEERIMISEKS**

Mina Anastassia Raag (sünnikuupäev: 22.10.1978)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose väävlit sisaldavate ühendite kromatograafiline spektromeetriline määramine enne ja pärast töötlust, mille juhendaja on Allan Niidu,
  - 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja elektroonilise avaldamise eesmärgil, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
  - 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. Olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta kolmandate isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ja teistest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

# TalTech Inseneriteaduskond Virumaa kolledž

## MAGISTRITÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Anastassia Raag, 204028RAKM

Õppekava, peeriala: RAKM11, kütuste keemia ja tehnoloogia

Juhendaja(d): Professor ja teadusjuht, Allan Niidu, allan.niidu@taltech.ee

### Magistritöö teema:

(eesti keeles) Väävliit sisaldavate ühendite kromatograafilise spektromeetrilise määramine enne ja pärast töötlust

(inglise keeles) Chromatographic spectrometric determination of sulfur-containing compounds before and after treatment

### Magistritöö põhieesmärgid:

1. Olemasolevate metallvõrestruktuuri (MOF) sünteesimeetoditega tutvumine
2. MOF ja sünteeskütuste koostöö uurimine
3. Kütustes sisalduvate väävliühendite vähendamine MOF abil

### Magistritöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjandusega tutvumine ja lõputöö teoreetilise osa kirjutamine. Materjali läbitöötamine	28.02.2022
2.	Töömeetodite valimine ja praktilise osa teostamine	21.06.2021
3.	Katseandmete töötlemine ja analüüsimine	01.05.2022
4.	Magistritöö vormistamine	20.05.2022

**Töö keel:** eesti keel      **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "01".juuni.2022a

**Üliõpilane:** Anastassia Raag ..... "01".juuni.2022a  
/allkiri/

**Juhendaja:** Allan Niidu ..... "01".juuni.2022a  
/allkiri/

**Programmijuht:** Diana Berseneva ..... "01".juuni.2022a

## SISUKORD

EESSÕNA .....	7
LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU.....	8
SISSEJUHATUS .....	10
1. VÄÄVLIÜHENDID JA NENDEST PÕHJUSTATUD OHT .....	11
1.1 Väävli liigid .....	11
2. KÜTUSE OLEMUS .....	14
2.1 Kütuseliigid .....	14
2.2 Kütustest tingitud keskkonnasaaste .....	15
3. KATALÜSAATORID .....	16
3.1 Katalüsaatorite omadused.....	16
3.2 Katalüütilise oksüdatsiooni meetod .....	17
3.3 Metallorgaanilised võrrestruktuurid (MOF).....	22
3.3.1 Metall-orgaaniliste võrrestruktuuride omadused ja eelised .....	24
3.3.2 Metall-orgaaniliste võrrestruktuuride kasutamine .....	25
3.3.3 Katalüütiline tsükkel .....	30
3.3.4 Kütuse katalüüsiks sobivad orgaanilised metallvõrestruktuurid.....	31
4. EKSPERIMENTAALNE OSA .....	32
4.1 Probleemi sõnastamine.....	32
4.2 Töö tehniline osa .....	32
4.2.1 Kasutatud kemikaalid .....	32
4.2.2 Kasutatud seadmed .....	32
4.2.3 Mudelikütus koostiskütuse valmistamiseks kasutati: .....	33
4.2.4 Gaasikromatograafia-massispektromeetria analüüs .....	34
4.3. Katsed .....	36
4.3.1 Mudelikütuste valmistamine .....	36
4.3.2 MOF valmistamine.....	36

4.3.3	Väävliühendite katalüütiline oksüdatsioon	39
5.	KATSETE TULEMUSED	41
5.1	MOF struktuuri analüüs	41
5.2	Kütuse GC/MS gaasikromatograafia massispektromeetria väävliühendite analüüs	46
5.3	Gaasikromatograafia massispektromeetria väävliühendite analüüs	50
5.3.1	Kalibreerimine ja arvutused	52
5.3.2	Massibilansi analüüs	60
	KOKKUVÕTE	69
	SUMMARY	70
	Kasutatud allikad	71
	LISAD	74

## **EESSÕNA**

Käesoleva magistritöö teema sõnastati juhendaja: Allan Niidu algatusel.

Magistritöö autor koostas ja viis teadustöö läbi TalTech Virumaa kolledži Põlevkivi Kompetentsikeskuse kütuste tehnoloogia teadus- ja katselaboratoriumis.

Autor soovib avaldada tänusõnad kaasjuhendaja Bijan Barghile ja Anna Smirnovale osutatud abi eest. Eraldi soovib autor tänada Põlevkivi Kompetentsikeskuse tööühma ja Olga Pihla, kes tegutsevad oma ettevõtte heaks.

*Võtmesõnad:* mudeli kütus, oksüdatiivne katalüüs, metallvõrestruktuur, ekstraktsioon, väävliühendid, magistritöö.

## LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU

ADS – adsorptiivne väävlitustamine  
BDS biodesulfuriseerimine  
BDS- bioloogiline väävlitustamine  
BiCh Bitsükloheksüül  
BT bensotiofeen  
CGO Cokeri gaasiõli  
CHB Tsükloheksüülbenseen  
CSTR tähistab reaktoreid pidev toime segistiga.  
CUS Koordineerivalt küllastumata saidid  
DBF dibensofuraan  
DBT - dibensotiofeen  
DBT dibensotiofeen  
DBT dibensotiofeen  
DBT-MO Dibensotiofeen-monooksügenaas  
DBTO dibensotiofeen-5-oksiid, DBT sulfoksiid  
DBTO2 dibensotiofeen-5,5-dioksiid, DBT sulfoon  
DBTO2-MO Dibensotiofeen-5,5-dioksiid-monooksügenaas  
DDS Otsene väävlitustamine  
DMBPh dimetüülbifenüül  
DMDBT dimetüüldibensotiofeen  
DMSO dimetüülsulfoksiid  
DPS difenüülsulfiid  
EDF tasakaalusadestamise filtreerimine  
EODS - ekstraheeriv ja oksüdatiivne väävlitustamine  
EPA Keskkonnakaitseagentuur  
FCC vedeliku katalüütiline krakkimine  
FMNH2 Vähendatud flaviini mononukleotiid  
FTIR Fourier' teisenduse infrapunaspektroskoopia  
GC gaasikromatograafia  
HBP hüdroksübifenüül  
HBPS 2'-hüdroksübifenüül-2-sulfinaat  
HBPSi 2'-hüdroksübifenüül-2-sulfinaat, sulfinaat  
HBPSo 2'-hüdroksübifenüül-2-sulfonaat, sulfonaat  
HDEBP 2-hüdroksü-3,3'-dietüülbifenüül  
HDS – hüdrosulfureerimine  
HDS hüdrosulfureerimine  
HDS- hüdrosulfuriseerimine



HFBT 3-hüdroksü-2-formüülbensotiofeen  
HHDBT heksahüdrodibensotiofeen  
HPBS Hüdroksüfenüülbenseensulfonaat  
HRP mädarõika peroksüdaas  
HYD hüdrogeenimine  
IL Iooniline vedelik  
LTC - põlemine madalal temperatuuril  
MDBT metüüldibensotiofeen  
MON- mootori oktaanarv  
MT Metüültiofeen  
NA Naftaleen  
NOx Lämmastikoksiidid  
ODS- oksüdatiivne väävlitustamine  
ODS-i oksüdatiivne väävlitustamine  
OLI hüdrodearomatiseerimine  
OS (või S) - kütuse oktaanarvu tundlikkus  
PA Püruviinhape  
PBS 2-fenüülbenseensulfinaat  
PM Tahked osakesed  
ppmw Osa miljoni kohta massi järgi  
RON – uuritav oktaanarv  
SEM skaneeriv elektronmikrograaf  
SOx Väävlioksiidid  
SRGO Straight (destilleerimine) jooksu gaasiõli  
TH tiofeen  
THDBT Tetrahüdrodibensotiofeen  
TPR Temperatuuri programmeeritud alandamine  
UAOD - ultraheli abil oksüdatiivne väävlitustamine  
XRD röntgendifraktsioon

## SISSEJUHATUS

Kütuse põletamine on seotud toornafta väävlisisalduse tõttu erinevate vääveloksiidide ja metallsulfaatide osakeste atmosfääri paiskamisega. Need heitmed põhjustavad paljusid happevihmade ja rahvatervisega seotud keskkonnaprobleeme, mis on viinud naftakeemiatööstuse range rahvusvahelise reguleerimiseni. Lisaks on need väävliühendid ebasoovitavad ka tööstuslikes naftarafineerimis protsessides, kuna põhjustavad seadmete korrosiooni. [1]

Antud töö eesmärk on mudelikütuse valmistamine ja selles olevate väävliühendite määramine metall-orgaaniliste võrestruktuuride abil katalüütilise oksüdatsiooni reaktsiooni käigus, pöörates samaaegselt tähelepanu ka ekstraktsioonile. Sellele järgnevate reaktsioonisaagiste uurimine gaasikromatograafia-massispektromeetria seadmel väävliühendite tuvastamise eesmärgil.

Töös kirjeldatakse põhjalikult väävliühendite mõju ja nende liike. Vaadeldakse katalüütilise oksüdatsiooni olemust ja reaktsiooni mõjutavaid faktoreid. Kirjeldatakse mudelikütuse valmistamise etappe ja metall-orgaanilise võrestruktuuri (MOF) sünteesi. Töö põhieesmärk on vähendada väävliühendite kontsentratsiooni maksimeerides protsessi intensiivsust, valides sobiv orgaaniline lahusti ning optimaalsed aja ja temperatuuri tingimused. Suuremat tähelepanu pööratakse metall-orgaaniliste võrestruktuuridele ja väävliühendite väävlitustamisele. Tuginedes kirjanduses olemasolevatele lähenemisviisidele valitakse optimaalne meetod, mille alusel teostatakse katsete seeriad.

Reaktsiooniprodukte analüüsitakse gaasikromatograafia massispektromeetria abil, mille alusel koostatakse materjalibilanss. Seejärel arvutatakse ekstraheerimise jaotuskoefitsient.

# 1. VÄÄVLIÜHENDID JA NENDEST PÕHJUSTATUD OHT

Kütuse põletamisel lendavad mürgised väävliühendid õhku, mis põhjustavad inimesele ohtu ning on keskkonnale kahjulikud. Õhus leiduvad väävliühendid reageerivad vihmaveega, moodustades happevihma. Sademetega jõuavad maapinnale happelised ühendid, mis mõjutavad omakorda ümbritsevat keskkonda. Autode heitgaasid sisaldavad mürgiseid süsiniku, väävli ja lämmastiku ühendeid ning süsinikmonooksiidi. Need kahjulikud ained ja ühendid tekivad kütuse põlemisel, avaldavad kahjulikku mõju keskkonnale ning settivad pinnasesse, vette ja taimedesse. [2, 3]

Ained settivad tahkete osakeste kujul. Kütuse mittetäielikul põlemisel eraldub süsinikmonooksiid, mis on surmavalt mürgine. [2, 3]

Kõige kahjulikumad agressiivsed ained on naftas leiduvad väävliühendid (väävel, vesiniksulfiid, merkaptaanid), mis põhjustavad metallide korrosiooni ja halvendavad nafta rafineerimise kõrvalsaaduste (naftakoks) kvaliteeti. [4, 5]

Eestis mootorikütusena kasutatav diislikütus vastab standardile. [5, 6]

Väävliühendid omavad tugevat ebameeldivat lõhna. Tehased ja sisepõlemismootorid paiskavad õhku vääveldioksiidi, põhjustades tõsiseid tervisekahjustusi. Vääveldioksiid võib sattuda maapinnale sademetega, mis omakorda oksüdeerub sulfaatideks (mürgine mõnele taimele). Vääveldioksiid redutseerub atmosfääris sulfiidiks või oksüdeerub sulfaatideks ja reageerib veega, moodustades väävelhapet, kusjuures vesi on happelise sadestamise põhikomponent. Väävli kogus naftatoodetes on rangelt reguleeritud. Väävel on õlides ja naftatoodetes levinud heteroelement. Väävlisisaldus õlis ulatub mitmesaja protsendini. Kütuse väävlisisaldus kõigub vahemikus 6-14%. Naftafraktsioonides jaotuvad väävliit sisaldavad ühendid ebaühtlaselt ja nende kontsentratsioon suureneb keemistemperatuuri tõustes. Väävliit leidub destillaadi fraktsioonides märkimisväärses koguses. Teised heteroelemendid leiduvad õli raskes bituumeni fraktsioonis. [5, 6]

## 1.1 Väävli liigid

Kõige sagedamini esineb väävel naftatoodetes järgmistes vormides:

1.  $S + H_2 \rightarrow H_2S$ ; [7, 8]
2.  $S + Fe \rightarrow FeS$ ; [7]
3.  $S + HNO_3 \text{ konts.} \rightarrow H_2SO_4$ ; [7, 9]

Mittemetallide happelised oksiidid reageerivad veega, moodustades vastava hapnikhappe. Tabel 1.1 [10, 11]

4.  $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$  (väävlishape, väävli oksüdatsiooniasend +IV); [10, 11]

5.  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$  (väävelhape, väävli oksüdatsiooniasend +VI); [10, 11]

6.  $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$  väävli reageerimine hapnikuga: tekib vääveldioksiid. [10, 11]

Tabel 1.1 Väävli oksüdatsiooniasendite ühendites [10, 11]

Ühendid	Väävli oksüdatsiooniasendite ühendis		
	II	IV	VI
Oksiidid	-	$\text{SO}_2$	$\text{SO}_3$
Happed	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
Soolad	Sulfiid: $\text{Na}_2\text{S}$ ; Vesinikusulfiid: $\text{NaHS}$	Sulfit: $\text{Na}_2\text{SO}_3$	Sulfaat: $\text{Na}_2\text{SO}_4$
		Vesinikusulfiit: $\text{NaHSO}_3$	Vesinikusulfaat: $\text{NaHSO}_4$

Tuntud kütustes sisalduvad väävliühendid:

- elementaarne väävel;
- vesinikusulfiid ( $\text{H}_2\text{S}$ );
- merkaptaanid ( $\text{R-SH}$ );
- sulfiidid ( $\text{R}'\text{-S-R}$ );
- disulfiidid ( $\text{R}'\text{-S-S-R}$ );
- tiofeeni derivaadid ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ );
- kompleksühendid, mis sisaldavad ka hapnikku, lämmastikku jne. [12, 13]

### Merkaptaanid

Merkaptaanid on naftasaaduste üks kahjulikemaid lisandeid kuna need soodustavad korrosiooni ja annavad ebameeldiva lõhna. Merkaptaanväävli sisaldus on diislikütustes piiratud normiga - kuni 0,01%, lennukikütustes - kuni 0,005%. [14, 15]

### Sulfiidid ja disulfiidid

Sulfiidid ja disulfiidid on neutraalsed keemilised ained. Nende sisaldus bensiinis, petrooleumis ja diislikütuses on 50–80% kõigist väävliühenditest. [14, 15]

### Tiofeenid


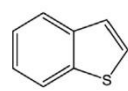
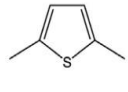
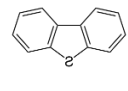
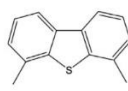
Tiofeenid on keemiliselt kõige stabiilsemad mittesüvesivesinike ühendid, mis on osa naftatoodetest. Näiteks lennukikütused sisaldavad kuni 0,08% tiofeeniühendeid, mis ei mõjuta nende termilist stabiilsust. [14, 16]

Väävliit sisaldavad ühendid põhjustavad olulist kahju nii nafta rafineerimisel kui ka naftatoodete kasutamisel. Väävli sisaldus kütustes mõjutab negatiivselt nende jõudlust ja põhjustab järgmisi soovimatuid tagajärgi:

- stabiilsuse vähenemine
- tahma moodustumise suurenemine
- söövitava aktiivsuse suurenemine (seadmete kulumine)
- katalüüsmuundurite kasutusea vähendamine. [17, 18]

Kütuse põlemisel eralduvad kahjulikud ained Tabel 1.2., mis kokkupuutel veega moodustavad väävelhappeid. Happed soodustavad mootorisilindrite seinte ja muude seadmete osade korrosiooni. Väävelhappe sattumine õlidesse põhjustab kummide moodustumist ja selle tulemusena tahma teket, mis kiirendab mootori kulumist. Väävliit sisaldavate ühendite mõju katalüüsmuunduritele (eriti roodiumi sisaldavatele katalüsaatoritele) on kahjulik. Ühelt poolt põhjustab väävliühenditega mürgitamine süsivesinike aromatiseerimisreaktsiooni aktiivsuse vähenemist, teisalt aga lagunemisreaktsioonide suurenemist hüdrogeenimisfunktsiooni pärssimise tõttu. Üheskoos põhjustab see katalüsaatori kiirendatud koksistumist. Peamine protsess soovimatute väävliühendite eemaldamiseks on hüdrotöötlus. [18, 19]

Tabel 1.2 Kütustes esinevate väävliühendite parameetrid [16]

Väävliühend	Struktuur	Molekulmass, g/mol	Tihedus, g/mL	Keemistemperatuur, °C
Tiofeen C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S		84,14	1,051	84
Bensotiofeen C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> S		134,20	1,15	221
2-Metüülbensotiasool C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NS		149,21	1,173	239±1
Dibensotiofeen C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S		184,26	1,25	332 - 333
4,6-Dimetüüldibensotiofeen C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> S		212,31		330

Dibensotiofeen (DBT) on väävelorgaaniline ühend, mis koosneb kahest benseenitsüklist, mis on seotud keskse tiofeenitsükliga. See on värvitu tahke aine, mis on keemiliselt mõnevõrra sarnane antratseeniga. See tritsükiline heterotsükkel ja eriti selle

alküülasendatud derivaadid esinevad laialdaselt nafta raskemates fraktsioonides. [14, 16]

## **2. KÜTUSE OLEMUS**

Kütus on mis tahes põlev materjal, mis reageerib hapnikuga soojuse eraldamiseks, näiteks elektrienergia saamiseks soojuselektrijaamades (kivisüsi, pruunsüsi, masuut, maagaas, põlevkivi, hakkpuit). [17, 18]

Kütust kasutatakse toidu valmistamiseks ja eluruumide kütmiseks (puit, maagaas), samuti kasutatakse sõidukites ja tööstuses (bensiin, petrooleum, diisel). Kütuse täielikul põlemisel saadavat soojuse (energia) hulka iseloomustab kütteväärtus. Kütus soojuse tootmise kontekstis tähendab see kütteainet, mille põlemisel eraldub palju soojust ning seetõttu kasutatakse seda energiaallikana. [18, 19]

Põletuskatlaajaam on tehniline rajatis, milles tekkiva soojuse kasutamiseks kütus oksüdeeritakse. Toimub keskkonna reostamine ja heitgaaside eraldumine keskkonda. Soojust toodetakse kütuste otsesel põletamisel kateldes, ahjudes, kaminates või soojuselektrijaamades elektri tootmise kõrvalsaadusena. Kütused on kõik tahked, vedelad või gaasilised põlevad materjalid.

Kütus jaguneb:

a) põlevkivi – õli, kivisüsi, maagaas, pruunsüsi. Seda kütust kaevandatakse fossiilina; [17, 18]

b) kütus - generaatorigaas, põlevkivigaas, põlevkiviõli. Sellist kütust nimetatakse kunstlikuks; [17, 19]

c) katlamajades kasutatav kütus on põhk, puidujätmed, puit. Gaasikatlad on väga levinud. [19]

Soojuse tootmiseks kasutatakse tänapäeval väga palju maagaasi ja põlevkivi. [19]

### **2.1 Kütuseliigid**

#### **Fossiilkütus:**

a) Tahke kütus: kivisüsi, pruunsüsi, kivisöekoks, kivisöebrikett, põlevkivi, turvas, pruunsüsi, brikett;

b) vedelikütused: nafta, vedelgaas, butaan, bensiin, lennukikütus, lennukikütus, diislikütus, kütteõli, kütteõli;

c) gaasiline kütus: maagaas, naftagaas, metaan, etaan. [20]

#### **Taastuv kütus:**

a) Tahke kütus: tõrv, käbid, tahke kütus, küttepuud, küttepuuvõrgud, palgid;

b) vedelkütused: biodiislikütus, etanool, alkohol, metüülalkohol viitavad vedelkütustele;

c) gaasilised kütused: Biogaas, prügilagaas, biometaan, puidugaas, vesinik on gaaskütus. [20]

#### **Raketikütus:**

a) Tahked kütused: mlumiinium, magneesium, tsink – tahke kütus;

b) Kokkupuutel hüdrasiini, vesinikperoksiidi, dilämmastikoksiidi või naerugaasi katalüsaatoriga vabastavad ühekomponendilised vedelad raketikütused oma keemilise energia.

c) Hübridkütused on hüdroksüülotsaga polübutadieen, dilämmastikoksiid, naerugaas;

d) Geelkütused. [20]

#### **Tuumakütus:**

Tuumakütused: uraan-235, plutoonium-239, uraan-233, toorium-232;

a) Oksiidkütust nimetatakse - uraandioksiid (UOX), segatud oksiidkütus (MOX));

b) Metalliline tuumkütus on dikooniumuraanhüdriid, aktiniidi tuumakütus;

c) Keraamilist kütust - tuumakütus uraannitriidist, tuumkütus uraankarbiidist;

d) Vedel tuumkütus hõlmab - sulasoola reaktorikütust (liitiumi, berülliumi, tooriumi ja uraanfluoriidi segu), uranüüli vesisoolasid (näiteks uranüülsulfaati). [20, 21]

## **2.2 Kütustest tingitud keskkonnasaaste**

Fossiilkütustel põhinev energia on suurim keskkonnasaastaja ja ka majanduslikus kontekstis oluline tööstusharu. Sest energiatööstus varustab elanikkonda kütuse, elektri ja soojusega. Peamised püsivad orgaanilised saasteained on energiapõletusseadmed. Põlevkivi põlölüüsil tekib põlevkiviõli kõrvalt jääkprodukt, mis saastab atmosfääri. Tahkekütuste põletamine moodustab enamuse orgaanilistest saasteainetest olmejäätmemajanduses. Energeetikas eraldub kütuse põletamisel osa vääveldioksiidi ja lämmastikoksiidi kui ka raskmetallide - plii, kaadmiumi, elavhõbeda heitkogustest atmosfääri. Plii, kaadmium ja elavhõbe on raskemetallid, mis tekivad peamiselt kütuste põletamisel energiatootmises tööstuses. [21, 22]

### 3. KATALÜSAATORID

Väävliühendite sisalduse vähendamiseks kütuses kasutatakse katalüsaatorit ehk keemilist ühendit, mis võib reaktsiooni kiirendada. Katalüsaator ei kulu iseenesest ära. Seega – sellel seosel võib ka edaspidi olla korduv mõju. Seetõttu ei ole keemilise reaktsiooni määramiseks vaja suurt kogust katalüsaatorit. Reaktsioonitee aeglustamisel vähendab katalüsaator reaktsiooni aktiveerimisenergiat. Katalüsaator seob vaheühendi reagentiga ja lahkub vaheühendist pärast ekstraheerimist, mida on võimalik omakorda taastada. [23]

Katalüsaatoreid on kahte tüüpi: homogeensed ja heterogeensed. Homogeensete katalüsaatorite puhul on molekulid reageerivate molekulidega samas faasis. Omakorda heterogeensete katalüsaatorite molekulid erinevad reageerivate molekulide faasist. Aineid, mis põhjustavad katalüsaatorite "mürgitamist" (tavaliselt heterogeensed), st. nende katalüütilise aktiivsuse vähenemine või katalüütilise toime täielik lakkamine – nimetatakse katalüütilisteks mürkideks. Mürgi või selle keemilise muundamise produkti adsorptsiooni tõttu katalüsaatori pinnal on tegemist heterogeensete katalüsaatorite mürgitamisega. Metallkatalüsaatorite katalüütilised mürgid on ained, mis sisaldavad hapnikku ( $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ), väävliit ( $H_2S$ ,  $CS_2$ ,  $C_2H_2SH$  jne), Se, Te, N, P, As, Sb, aga ka küllastumata süsivesinikke ( $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ). ) ja metalliioone ( $Cu^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ). Happekatalüsaatorid mürgitatakse tavaliselt aluseliste lisanditega. [24]

Katalüsaatori kasutamine on üks levinumaid kasutusviise. Iga päev sõidavad teedel miljon autosid , mis on esmaseks õhusaaste allikaks. Suurlinnade tõsine probleem on autode heitgaasid. Autode katalüsaatorid täidavad heitgaaside kahjulike ainete hulga vähendamise funktsiooni. [23, 24]

Süsinikoksiid ( $CO$ ) on värvitu, lõhnatu, mürgine gaas – see gaas kuulub heitgaaside hulka. Orgaanilised süsivesinikud on lenduvad ühendid, üks peamisi sudu komponente, mis tekivad kütuse mittetäielikul põlemisel. Lämmastikoksiidid ( $NO$  ja  $NO_2$ , sageli nimetatakse ka  $NO_x$ -ks) on ka sudu ja happevihmade koostisosad. [23, 24]

#### 3.1 Katalüsaatorite omadused

Katalüsaatorite peamiseks omaduseks on tagada katalüütiline aktiivsus. Katalüütilise reaktsiooni kiirus antud tingimustes miinus sama reaktsiooni kiirus katalüsaatori puudumisel või katalüütilise reaktsiooni ja mittekatalüütilise reaktsiooni kiiruste suhet minetatakse selektiivsuseks. Selektiivsus on keemilise reaktsiooni võime kulgeda kindlas suunas, omadus saada neid reaktsiooniprodukte, millele keemiline reaktsioon on suunatud. [25]

Keemilises reaktsioonis osalenud katalüsaator jääb keemiliselt muutumatuks. Kuid kahjulike lisandite mõju tõttu võib katalüsaatori aktiivsust vähendada. [25]



## 3.2 Katalüütilise oksüdatsiooni meetod

Kõikides riikides on viimasel ajal kehtestatud ranged keskkonnaeeskirjad vedelkütuste väävlisisalduse ( $S \leq 10$  ppm) vähendamiseks. [26, 27]

Väävliühendite eemaldamiseks kasutatakse erinevaid tehnoloogilisi meetodeid:

- oksüdatsiooni (ODS);
- ekstraheerimist (EDS);
- bioloogilist desulfureerimist (BDS);
- adsorptsioon-desulfureerimist (ADS);
- hüdrodesulfureerimist (HDS). [28]

Biodesulfureerimine (BDS) on omamoodi meetod vees lahustumatu orgaanilise väävli muutmiseks vees lahustuvateks ühenditeks ja seejärel ühendite eemaldamiseks sobivate mikroobide või ensüümide abil pehmes olekus, samal ajal kui vastavad süsivesinikühendid säilivad. Nafta bioloogilise väävlitustamise tehnoloogia rakendamise kitsaskohad on aga väävlitustamise stabiilsus, spetsiifilisus, reaktsioonikiirus, kofaktor, regenereerimise süsinikuallikas, õli-vee eraldamine ja toote regenereerimine. Kuna biolagunemistehnoloogia sihtmärk on tiofeensulfiid, siis sobib see hüdrodesulfureerimistehnoloogia täiendavaks protsessiks. [29]

Ekstraktsioonide väävlitustamine (EDS) põhineb sarnase segunemise põhimõttel, valides kütusest väävliühendite eraldamiseks sobiva ekstraktsiooni. Õlis sisalduvatel väävliühenditel on Lewise alusena isoleeritud elektronpaar, mida võib vaadelda kui elektronpaari doonorit, et tekitada elektronaktseptori Lewise happega tugevat jõudu. Seega saab sulfiidi eemaldamiseks EDS-is kasutada Lewise hapete struktuuriga tugevat polaarset lahustit. Ekstraheerimise väävlitustamise meetod hõlmab happe-aluse pesemismeetodit, orgaanilise lahusti ekstraheerimismeetodit, ioonse vedeliku ekstraheerimismeetodit, membraani ekstraheerimise meetodit ja sidestusekstraheerimise meetodit. [28]

Hüdrodesulfureerimine (HDS) on standard katalüütiline protsess naftatoodetes väävli eemaldamiseks. Selle protsessi käigus segatakse toorõli väävli fraktsioon vesinikuga ja lisatakse katalüsaator reageerima vesiniksulfiidile. Tavaliselt koosneb katalüsaator koobalt ja molübdeeniga immutatud alumiiniumoksiidist. Desulfureerimise jaoks on vaja kõrgemat rõhku ja alternatiivseid katalüsaatoreid. Aromaatsete väävliühendite vähese reaktiivsuse tõttu (nt 4,6-dimetüüldibensotiofeen) on neid võimatu eemaldada hüdrodesulfureerimise teel. [15, 30]

Parim meetod on oksüdatiivse väävlitustamise (ODS) meetod. [28] Tänu madalale kulule, pehmetele tingimustele ja väisele vesiniku kulule, on kütteõlid madala väävlisaldusega. Oksüdatiivse väävlitustamise protsessis saab oksüdeerunud

ühendeid kütteõlist eraldada segunematute polaarsete lahustite abil, mis tähendab ekstraheerivat ja oksüdatiivset väävlitustamist. [30] Oksüdeerija ja katalüsaatori valikusse tuleb suhtuda väga tõsiselt. Paljude protsesside rakendamisel on muutunud väga oluliseks heterogeenne katalüütiline oksüdatsioon, mida ei saa edukalt rakendada radikaalsete aheloksüdatsioonireaktsioonidega. [28, 30]

Olulisemad:

Olefiinide ja nende derivaatide oksüdeerimine küllastunud süsinikuaatomi juures, säilitades kaksiksideme; olefiinide ja muude süsivesinike oksüdatiivne ammonolüüs nitrilide saamiseks; aaromaatsete ja muude süsivesinike katalüütiline oksüdatiivne oksüdatsioon di- või tetrakarboksüülhapete sisemiste anhüdriidide moodustamisega. [30, 31]

Etüleenoksiidi otsene süntees. Kõigil neil protsessidel on suur praktiline tähtsus, kuna saadud tooteid kasutatakse laialdaselt monomeeridena (akrüül- ja metakrüülhapped, akrüülnitriil, maleiin- ja ftaalanhüdriidid) ning vaheproduktidena plastifikaatorite, lahustite ja muude monomeeride sünteesil. [30, 31]

Oksüdatiivse väävlitustamise patenteeris esmakordselt Ford 1967. aastal, kes pakus välja õlifraktsiooni väävlitustamise meetodi, mis sisaldab vähemalt osa materjalist, mis keeb üle 250°C, nagu toornafta ning atmosfääri- ja vaakumijäägid, mis võivad sisaldada 1 massiprotsenti või rohkem väävlit. Viimastel aastatel on kasvanud huvi osoonikihti kahandavate ainete vastu. [31]

Selle protsessi uurimisse on kaasatud paljud ettevõtted. Oksüdatiivse väävlitustamise meetodid võib tinglikult jagada kahte rühma vastavalt õlifraktsiooni agregatiivsele olekule: vedelfaasi protsessid ja gaasifaasi protsessid. [31]

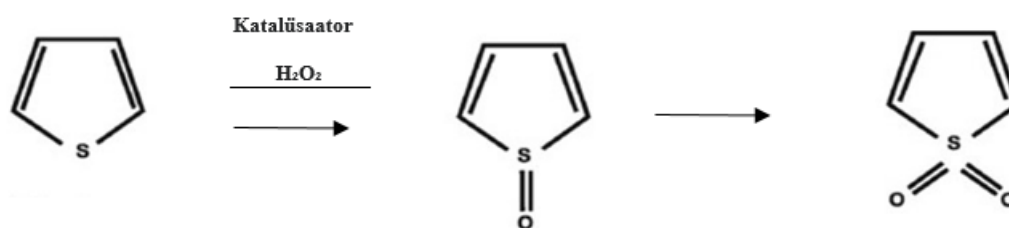
Vedelfaasiline ODS seisneb heterotsükliiliste väävlit sisaldavate ühendite selektiivses oksüdeerimises oksüdeerivate ainete juuresolekul diislikütuse fraktsioonides sulfoksiidideks ja sulfoonideks, millele järgneb nende saaduste eemaldamine ekstraheerimise, adsorptsiooni, destilleerimise või termilise lagundamise teel polaarsete lahustitega [46,47]. Vääveldioksiidi moodustumise reaktsioonitingimusteks on tavaliselt atmosfäärirõhk ja temperatuur alla 120 °C, mille juures diislikütuse fraktsioonid on vedelas olekus. ODS-protsessi saab kasutada paljude süsivesinikkütuste puhul, mille väävlisisaldus on kuni 3 massiprotsenti. [31][46]

ODS-i spetsiifiline kasutamine diislikütuses 10 ppm väävlisisaldusega rafineeritud kütuste tootmiseks arvestab tavaliselt HDS-ga eeltöödeldud lähteainena madala väävlisisaldusega, näiteks 500 ppm S. Väävlit sisaldavate ühendite vedelfaasiline oksüdatsioon on võimalik väävli tugeva afiinsuse tõttu hapniku suhtes, võimaldades

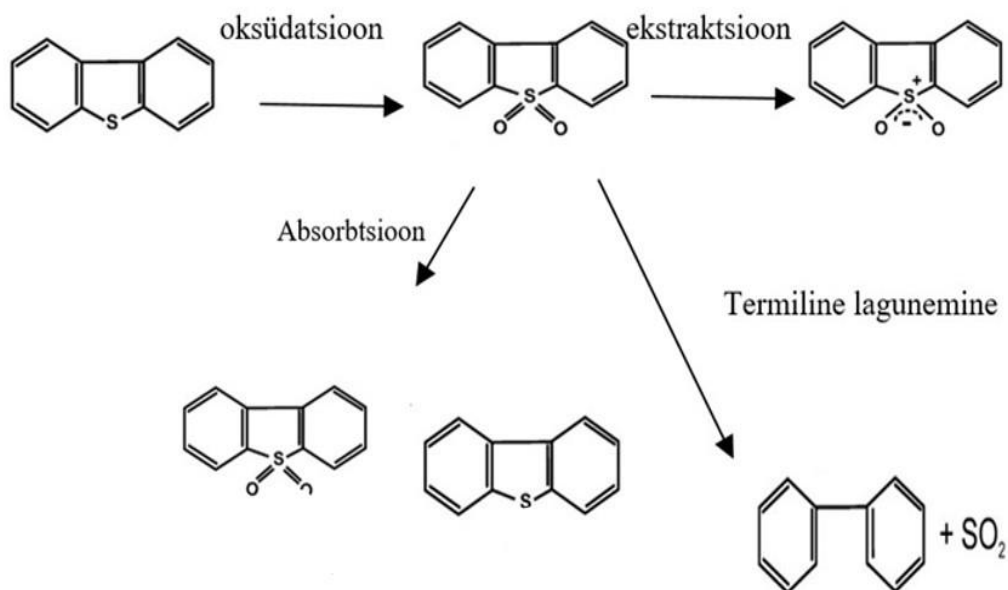
hapniku selektiivset sidumist orgaaniliste sulfiidide ja tiofeeni derivaatidega ilma C-C ja tiofeeni derivaatideta. [31]

Väävliühendite selektiivne oksüdeerimine sulfoksiidideks ja sulfoonideks muudab järsult nende polaarsust; seetõttu saab neid polaarseid ühendeid sisaldavaid tooteid eraldada polaarsete lahustitega ekstraheerimise, adsorptsiooni või muude meetodite teel. joonis 3.1. [29, 31]

ODS meetodi teoreetiline alus on see, et väävliühendite pöördumatu oksüdeerumise potentsiaal on palju väiksem kui süsivesinikel. [29, 31]



Joonis 3.1 Väävliühendite vesinikperoksiidiga sulfoksiidideks ja sulfoonideks oksüdeerimise lihtsustatud reaktsiooniskeem ODS-protsessis katalüsaatori juuresolekul [29]



Joonis 3.2 Sulfoonühendite eemaldamise lihtsustatud reaktsiooniskeem pärast ODS protsessi [29]

ODS-ides kasutatav oksüdeerija peab olema väävli suhtes väga selektiivne, et vältida sisendvoos sisalduvate olefiinide või aromaatsete ühendite oksüdeerumist. Nende ühendite oksüdeerimine vähendab oktaanarvu (kui seda tehakse olefiini sisaldava bensiiniga) ja suurendab ka lähtematerjali kadu, ekstraheerides lisaks väävliühenditele ka oksüdeeritud süsivesinike ühendeid. joonis. 3.2. Väävliühendite vedelfaasis oksüdeerimiseks kasutatakse kõige sagedamini vesinikperoksiidi või orgaanilisi

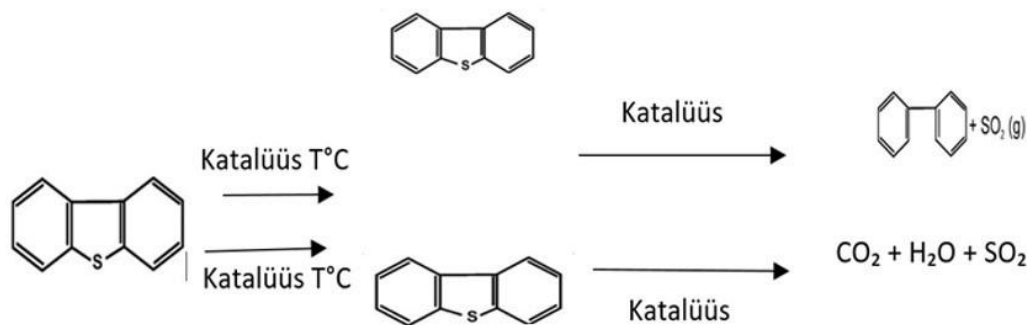
hüdroperoksiide (t-BuOOH ja perhappeid. Protsess viiakse läbi homogeense (äädik-, sipelghape) või heterogeense katalüsaatori (-V-W-P ja Mo-Pheteropolühapped, Co-oksiidid, Fe või MoO<sub>3</sub>), juuresolekul. Viimased on kantud Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, sulfaaditud ZrO<sub>2</sub> kandjale. Oksüdeerijatena võib kasutada ka järgmisi aineid: osoon, lämmastikoksiidid, hapnik, lämmastikhape ja väävelhape, protsess viiakse läbi ka heterogeensete katalüsaatorite juuresolekul (V, W, Mo, Mn, Co oksiidid, Fe, alumiiniumoksiid, ränidioksiid, titaanoksiidil ja tsirkooniumoksiid). [29]

Vedelfaasilisel ODS-il on võrreldes HDS-iga üks oluline eelis, mis muudab selle ideaalseks täienduseks olemasolevatele HDS-seadmetele. HDS-i kõige vähem reageerivad ühendid, nagu asendatud dibensotiofeenid, on ODS-is väga reaktiivsed väävliaatomi suure elektrontiheduse tõttu. Kuigi näib, et reaktsioonivõime järjekord varieerub sõltuvalt oksüdeerijast ja katalüsaatorist, ei reageeri ükski naftas leiduv väävliühendi põhikategooria osoonikihti kahandavate ainete suhtes. Protsessis eemaldatakse tõhusalt praktiliselt kogu väävel diislikütuse voost. Protsess on efektiivne polünukleaarsete aromaatsete väävliühendite perekonna puhul, sealhulgas asendatud dibensotiofeenide korral. [29]

Diislikütuse fraktsioonide gaasifaasi oksüdatsiooni käsitletakse teadus- ja patendikirjanduses mõne tööga. Gaasifaasi ODS-i põhimõte seisneb diislifraktsioonide tsükliliste väävlit sisaldavate ühendite selektiivses sügavoksüdeerimises vääveldioksiidiks ja vääveltrioksiidiks (joonis 3.3), millele järgneb nende toodete püüdmine adsorptsioonimeetodite ja vedelate diislikütuste kondenseerimisega. [29]

Tsükliliste väävlit sisaldavate ühendite oksüdatsioonimehhanismi pole kirjanduses kirjeldatud, kuid publikatsioonide uurimine näitab, et ODS toimub väävlit sisaldava aine adsorptsiooni etapis, molekul katalüsaatori pinnal ja selle järgnev oksüdeerimine vääveldioksiidiks koos järgneva desorptsiooniga gaasifaasis. Reaktsioonitingimused on tavaliselt atmosfäärirõhk ja temperatuur 180–250 °C või kõrgem (kuni 400 °C). [29]

Gaasifaasi ODS-i protsessi saab kasutada süsivesinikkütuste puhul, mille väävlisisaldus on alla 150 ppm ja keemistemperatuur üle 250°C. [29]



Joonis 3.3 Lihtsustatud reaktsiooniskeem väävliühendite oksüdeerimiseks hapnikuga SO<sub>2</sub>-ks ODS protsessis katalüsaatori juuresolekul [29]

Oksüdatiivse väävliühendamise rakendatavus sõltub orgaaniliste väävliühendite (OSC) vääveldioksiidiks oksüdeerimise kineetikast ja selektiivsusest. Heterotsükliiliste väävliühendite oksüdatsiooniprotsessi selektiivsus tagatakse sobivate suhete valikuga. [29]

Oksüdeerija/väävli ja O<sub>2</sub>/C soovitatavad väärtused on 1–6 aktiivset hapnikuaatomit 1 väävliatomi kohta ja O<sub>2</sub>/C = 0,003–0,1, ning kasutatud katalüsaatori laad. Kõige tõhusamad katalüsaatorid on metallide oksiidid ja elementide soolad, mis on valitud VA ja VIII perioodilisustabeli rühmadest, mitme oksüdatsioonistmega metallid. Väävli eemaldamise aeg varieerub vahemikus 0,5–20 tundi. [29]

Väävliühendite vedelfaasis oksüdeerimiseks on kõige sagedamini kasutatavad oksüdeerijad vesinikperoksiid või orgaanilised hüdroperoksiidid ja perhapped. Protsess viiakse läbi homogeensete või heterogeensete katalüsaatorite juuresolekul. Vedelfaasilise oksüdatsiooni oksüdeerijatena on kirjeldatud ka järgmisi aineid: osoon, lämmastikoksiidid, hapnik, õhk, lämmastikhape ja väävelhape, kusjuures protsess viiakse pigem läbi heterogeensete katalüsaatorite juuresolekul. Vedelfaasilises reaktsioonis toimub väävliühendite oksüdatsioon vesinikperoksiidiga segunematute vedelike kahefaasilises süsteemis: oksüdeerija paikneb vesifaasis ja substraat orgaanilises faasis; seetõttu sõltuvad reaktsiooni kiirus ja oksüdatsiooniate segamise intensiivsusest. Sõltuvalt hüdrodünaamilisest režiimist toimub reaktsioon kahe faasi piirpinnal või ühes faasis. [29]

Seega määratakse protsessi kiirus kas tegeliku keemilise reaktsiooni kiiruse või difusioonikiiruse järgi. Väävliühendite oksüdatsiooni sõltuvusi uuritakse peamiselt vesinikperoksiidi kineetilise piirkonna kontsentratsioonist ja temperatuurist. Näiteks temperatuuri tõstmine 50 °C-lt 100 °C-le põhjustab vanaadiumikomplekside

juuresolekul tiofeeni derivaatide oksüdatsioonikiiruse 8-kordse tõusu. Teise meetodina on diislikütuses sisalduvate väävliühendite oksüdeerimiseks pakutud läbi biia oksüdeerimisprotsess vahtemulsiooni režiimis metalliühendite (Mo, V, W) juuresolekul, millele järgneb sulfoonide katalüütiline lagunemine vääveldioksiidiks ja süsivesinikeks. [29]

Kahefaasilise segunematute vedelike süsteemi kasutamisel võib tekkida probleeme seoses reaktori ehitusega ja lihtsate, fikseeritud kihiga reaktorite kasutamine ei ole reaktsioonis homogeniseerimiseks sobiv, pigem eelistatakse CSTR-tüüpi reaktoreid. Mõnikord on vaja ka faasiülekandeainet, milleks on tavaliselt kvaternaarne ammooniumi- või fosfooniumisool. Nende probleemide lahendamiseks on võimalik kasutada orgaanilisi hüdroperoksiide. Kasutades fikseeritud katalüsaatori kihiga reaktoreid, kuhu laaditakse titaani sisaldavad mesopoorseid katalüsaatorid, saavutatakse kõrge väävli konversioon kasutades oksüdeerijana t-BuOOH-d, temperatuuril 100 °C [29]

Samuti on kaalutud orgaaniliste hapete ja hüdroperoksiidide kombineerimist, kui eeldatakse, et moodustub peroksohape, millel on C-O-O-H peroksiidide. Peroksohappe oksüdeerib väävliühendid ja redutseerib tagasi algseks karboksüülhappeks. Šaripov ja kaasautorid uurisid üksikasjalikult äädik- ja väävelhappe mõju väävliühendite peroksiidide oksüdatsioonile sulfoonideks, läbides vaheühendite - sulfoksiidide - moodustumise etapi. Need näitasid, et väävliühendite oksüdatsioon isegi väikese koguse väävelhappe juuresolekul põhjustab valdavalt sulfoonide moodustumist. Sulfoonide sisaldus oksüdaadis on hapete segu olemasolul 7–8% suurem kui iga üksiku happe kasutamisel saadav maksimaalne sisaldus. Artikli autorid eeldavad, et hapete, nt väävel- ja äädikhappe segu juuresolekul moodustub peroksoühendi aktiivsem vorm peroksüüädikhappe, mis toimib tugeva elektrofiilse aina ja viib kergesti lõpule vesinikperoksiidi rünnaku sulfoksiidrühmale. [29]

### **3.3 Metallorgaanilised võrrestruktuurid (MOF)**

Metallorgaanilised struktuurid (MOS) on kristallsete mikro/mesopoorsete hübriidmaterjalide klass, mis koosnevad metallioonidest, nagu Zn(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Al(III), Cr(III). Orgaaniliste linkeritega ühendatud metalliklastrid (orgaanilised happed). Anorgaanilisteks komponentideks valitakse reeglina siirdemetallide kahe-, kolme- või neljalaengulised katioonid, kuna nende koordinatsioonikeemia on hästi uuritud. Kõige sagedamini kasutatavad ühendid põhinevad järgmistel katioonidel: Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Al(III), Cr(III). Praegu on teada, et orgaaniliste ligandidena kasutatakse mitusada tuhat ühendit ja nende arv kasvab pidevalt. [32]

IUPAC-i nomenklatuuri järgi jagunevad poorsed materjalid pooride suuruse järgi kolme klassi: [33]

- mikropoorne - mille pooride ristlõike lineaarsed mõõtmed ei ületa 2 nm;
- mesopoorne - pooride ristlõikega 2 nm kuni 50 nm;
- makropoorne - mille pooride ristlõike on üle 50 nm;

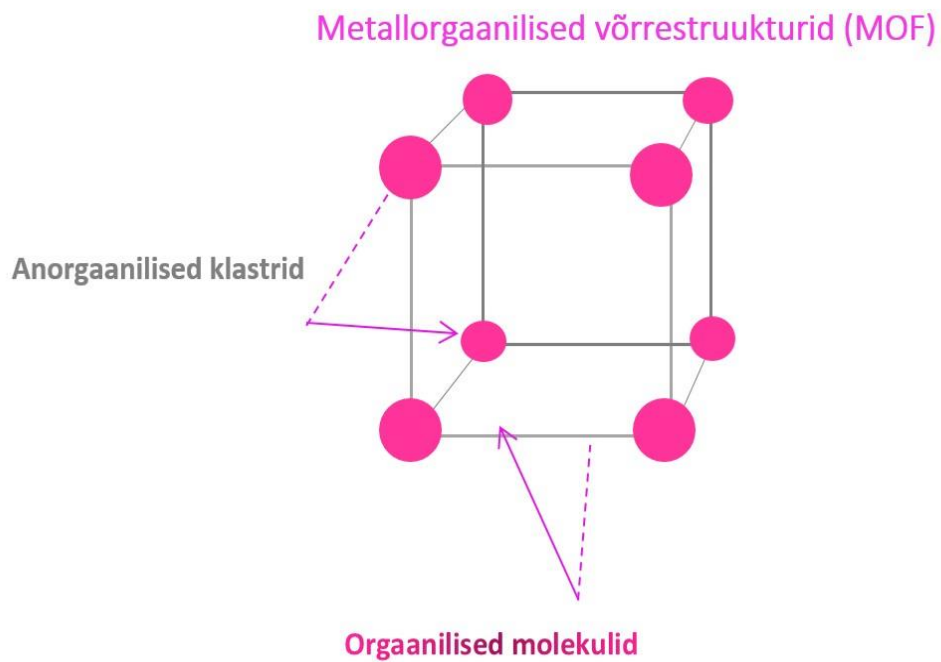
MOF-i sünteesi käigus tekivad kõige sagedamini mikropoorne ühendid, harvadel juhtudel mesopoorne. Struktuuriüksuste vahelise tugeva koordinatsioonideme tõttu iseloomustab MOF-e tugev metalli-ligandi interaktsioon. [34]

3D-mõõtmeliste MOF-ide puhul on samaaegselt olulised kolm iseloomulikku parameetrit: kristallilisus, poorsus ja tugeva metalli-ligandi interaktsiooni olemasolu. Metall-orgaaniliste võrrestruktuuride iseloomustamiseks kasutatakse mõistet "püsiv" poorsus, mis tähendab, et need ei vaju kokku, säilitavad oma struktuuri pärast termovaakumtöötlust, s.o. pärast "külalis" molekulide eemaldamist pooridest. [35]

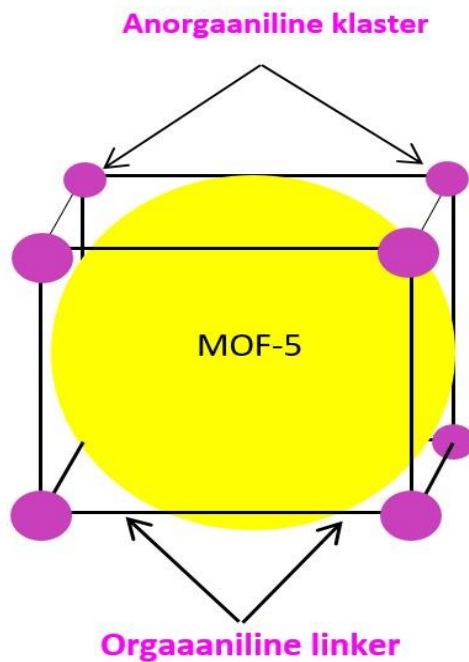
Metallorgaanilised võrrestruktuurid võivad olla ühe-, kahe- või kolmemõõtmelised. Väliselt näevad need esimesel juhul välja nagu ketid, teisel - nagu võred, kolmandal - nagu raamid, kristallvõred. [32]

MOF-5 kristallstruktuur, mille keemiline valem on  $Zn_4O(O_2C-C_6H_4-CO_2)_3$ , mis on vesiniku sorptsiooni võimalik rakendus. joonis 3.5. [32, 34]

Anorgaaniline klaster koosneb neljast tetraeedrist, mis moodustavad suure kuubi. Kuubikute tipud on omavahel ühendatud linkeriga - tereftaalhappega. MOF-5 sisemust kujutab suur pall. joonis 3.4. [32, 35]



Joonis 3.4 Metallorgaanilised võrrestruktuurid (MOF)



Joonis 3.5 MOF-5 metallorgaaniline võrrestruktuur

### 3.3.1 Metall-orgaaniliste võrrestruktuuride omadused ja eelised

- suur eripind. Mõnel MOF-il on suurem kui aktiivsöel;
- madal tihedus;



- kõrge adsorptsioonivõime;
- kõrge termiline ja keemiline vastupidavus;
- selektiivsus teatud kemikaalide ja ühendite, näiteks mõningate gaaside suhtes. Niisiis on MFM-300 (Al) võimeline õhust valikuliselt püüdma ja tagasi andma lämmastikoksiidi (NO<sub>2</sub>), milles lämmastikoksiidi (NO<sub>2</sub>) ennast võib olla väga väike kogus - kuni 1 miljondikosa, ja MOF. -801 suudab valguse mõjul imada ja tagasi anda õhust veeauru isegi madala õhuniiskuse korral.
- MOF-i saab hõlpsasti molekulaarsel tasemel muuta;
- muutmise võimalus. [32, 34]

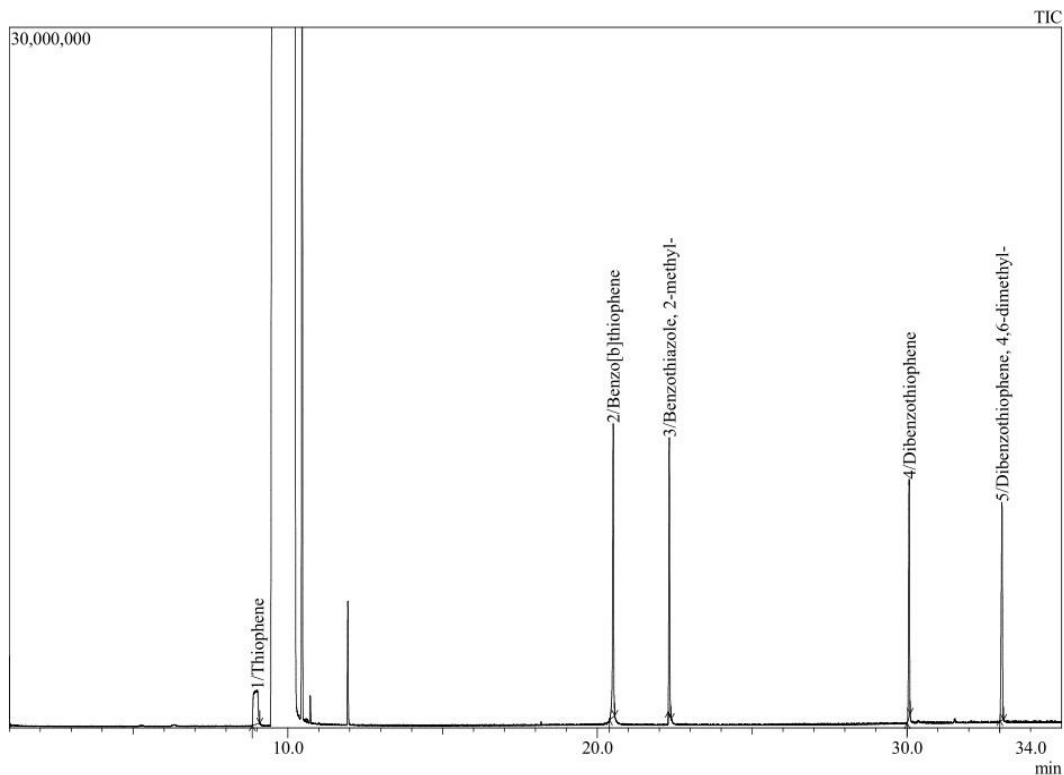
MOF-id võivad valguse, temperatuuri, rõhu, elektrivälja või keemilise reaktsiooni mõjul oma konfiguratsiooni pööratavalt muuta. Näiteks võib mõne MOF-i struktuur pöörduvalt muutuda poorsest 3D-st 2D-kihiliseks. Konfiguratsiooni muutmine võimaldab MOF-il kõigepealt molekule hõivata ja seejärel need pärast muudatust vabastada. MOF-i pooride mahtu saab juhtida, valides MOF-i sünteesiks orgaanilise komponendi. [32]

### **3.3.2 Metall-orgaaniliste võrestruktuuride kasutamine**

Metallvõrestruktuure kasutatakse laialdaselt mitmel otstarbel:

- erinevate ainete püüdmiseks ja säilitamiseks;
- gaaside puhastamiseks ja ladustamiseks;
- gaasisegude eraldamiseks;
- sorbentidena paljudes piirkondades;
- katalüüsis;õhu puhastamiseks kahjulikest lisanditest;
- vee adsorptsiooniks õhust [32, 34]

Üks innovaatilisi MOF kasutusalasid on metallorgaaniliste võrestruktuuride koostoime kütustega. MOF struktuurid on võimelised vähendama väävlisisaldust kütuses, tänu oma poorsele struktuurile. Tänu materjali iseloomulikule kõrgele poorsusele ja pooride suurele pindalale on seda mugav kasutada väävli kontsentreerimiseks MOFis. [32]

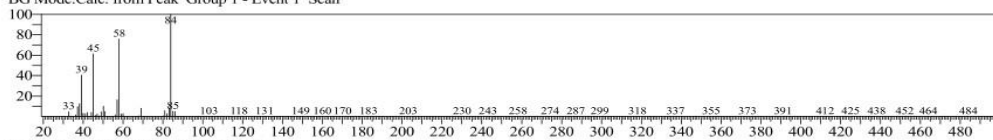


Peak Report TIC

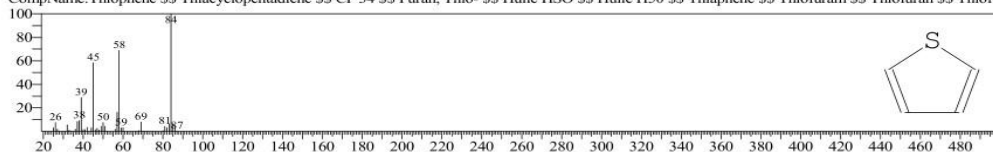
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Name
1	9.015	8.848	9.088	15251219	Thiophene
2	20.514	20.394	20.567	28338282	Benzo[b]thiophene
3	22.325	22.289	22.390	22846785	Benzo[thiazole, 2-methyl-
4	30.075	30.015	30.108	22232744	Dibenzothiophene
5	33.070	33.008	33.129	24241942	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				112910972	

<< Target >>

Line#:1 R.Time:9.015(Scan#:6871) MassPeaks:242  
 RawMode:Averaged 9.014-9.016(6870-6872) BasePeak:83.95(354839)  
 BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan

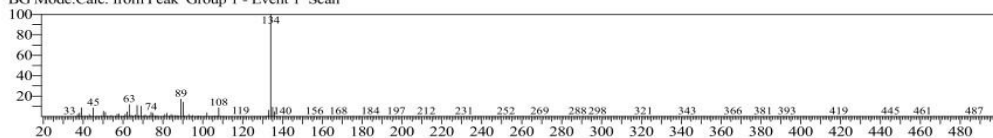


Hit#:1 Entry:689 Library:NIST08s.LIB  
 SI:97 Formula:C4H4S CAS:110-02-1 MolWeight:84 RetIndex:705  
 CompName:Thiophene \$\$ Thiacyclopentadiene \$\$ CP 34 \$\$ Furan, Thio- \$\$ Huile HSO \$\$ Huile H50 \$\$ Thiophene \$\$ Thiofuran \$\$ Thiofuran \$\$ Thiofu

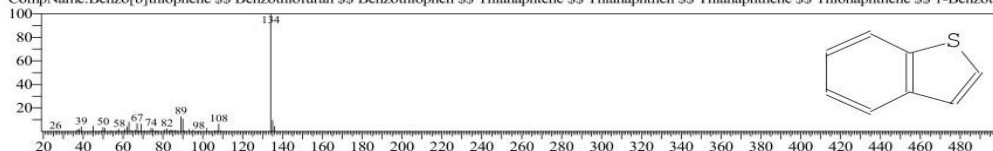


<< Target >>

Line#:2 R.Time:20.514(Scan#:16727) MassPeaks:275  
 RawMode:Averaged 20.512-20.515(16726-16728) BasePeak:134.00(4279634)  
 BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan

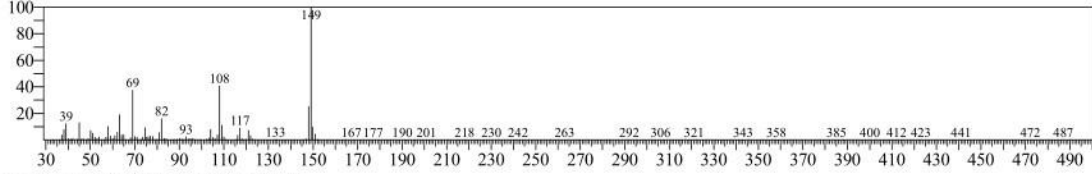


Hit#:1 Entry:5952 Library:NIST08s.LIB  
 SI:93 Formula:C8H6S CAS:95-15-8 MolWeight:134 RetIndex:1170  
 CompName:Benzo[b]thiophene \$\$ Benzothiofuran \$\$ Benzothiophen \$\$ Thianaphtene \$\$ Thianaphten \$\$ Thianaphthene \$\$ Thionaphthene \$\$ 1-Benzo

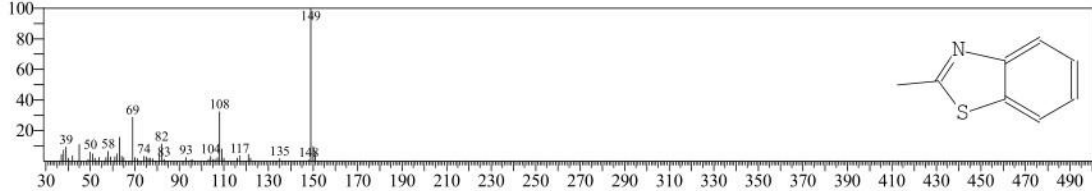


<< Target >>

Line#:3 R.Time:22.325(Scan#:18280) MassPeaks:270  
RawMode:Averaged 22.324-22.327(18279-18281) BasePeak:149.05(2630689)  
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan

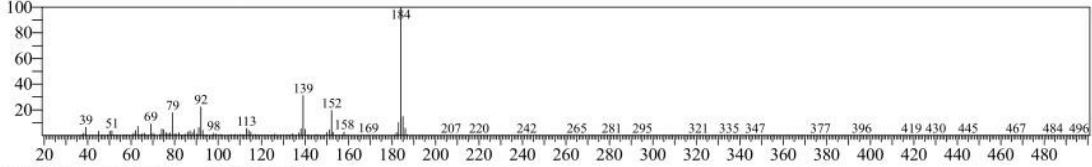


Hit#:1 Entry:8376 Library:NIST08s.LIB  
SI:93 Formula:C8H7NS CAS:120-75-2 MolWeight:149 RetIndex:1297  
CompName:Benzo[1,3]thiazole, 2-methyl- SS 2-Methylbenzo[1,3]thiazole SS usaf ek-1853 SS 2-Methyl-1,3-benzothiazole # SS

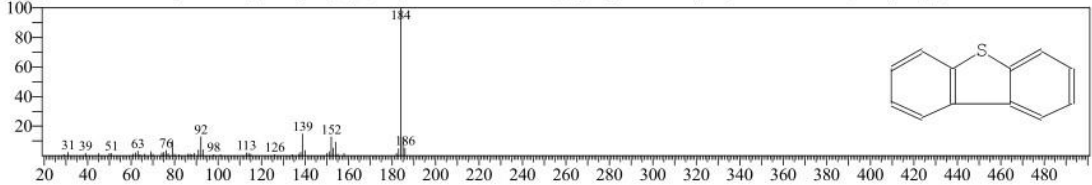


<< Target >>

Line#:4 R.Time:30.075(Scan#:24922) MassPeaks:299  
RawMode:Averaged 30.073-30.076(24921-24923) BasePeak:184.05(2622688)  
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan

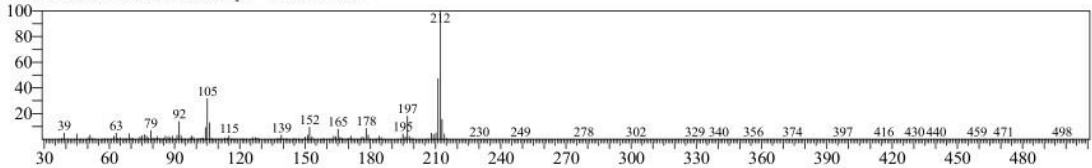


Hit#:2 Entry:14367 Library:NIST08s.LIB  
SI:88 Formula:C12H8S CAS:132-65-0 MolWeight:184 RetIndex:1635  
CompName:Dibenzothiophene SS [1,1'-Biphenyl]-2,2'-diyl sulfide SS Dibenzo[b,d]thiophene SS Diphenylene sulfide SS 2,2'-Biphenylene sulfide SS 9-Thi

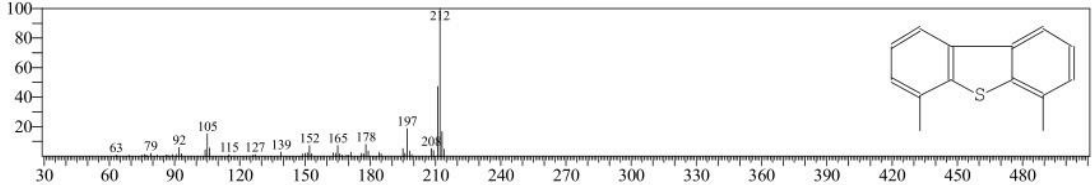


<< Target >>

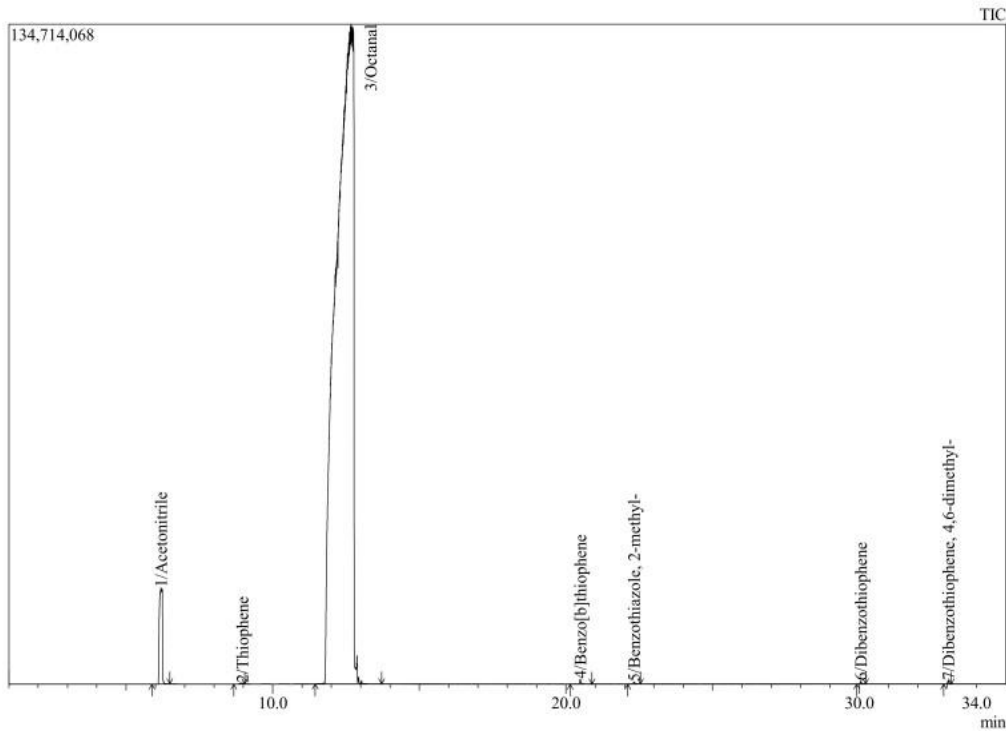
Line#:5 R.Time:33.071(Scan#:27490) MassPeaks:309  
RawMode:Averaged 33.069-33.072(27489-27491) BasePeak:212.10(2091516)  
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan



Hit#:3 Entry:50877 Library:NIST08s.LIB  
SI:90 Formula:C14H12S CAS:1207-12-1 MolWeight:212 RetIndex:1861  
CompName:Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl- SS 4,6-Dimethyldibenzothiophene SS



Joonis 3.6 Massispektrometrireline analüüs enne töötlust

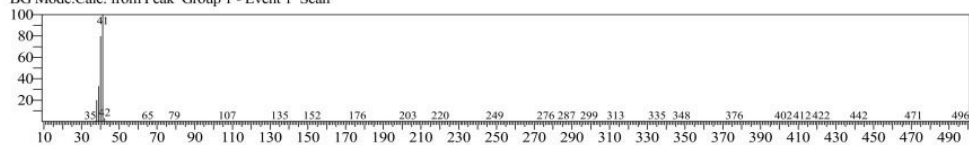


Peak Report TIC

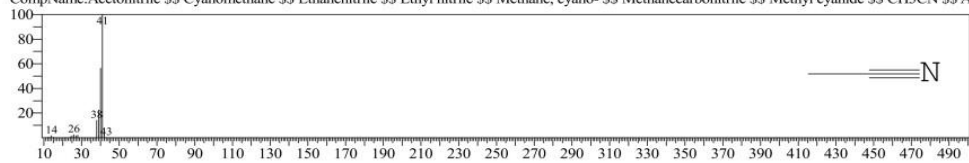
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Name
1	6.188	5.885	6.495	143046862	2.53	Acetonitrile
2	8.963	8.677	9.047	1368804	0.02	Thiophene
3	12.666	11.446	13.714	5507240060	97.31	Octanal
4	20.486	20.147	20.888	2904609	0.05	Benzo[b]thiophene
5	22.316	22.110	22.546	1438299	0.03	Benzothiazole, 2-methyl-
6	30.054	29.917	30.221	1681362	0.03	Dibenzothiophene
7	33.036	32.883	33.144	1848269	0.03	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				5659528265	100.00	

<< Target >>

Line#:1 R.Time:6.188(Scan#:4448) MassPeaks:249  
 RawMode:Averaged 6.187-6.189(4447-4449) BasePeak:41.15(8313967)  
 BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan

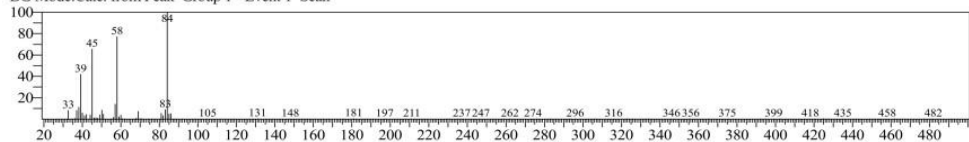


Hit#:1 Entry:22 Library:NIST08s.LIB  
 SI:94 Formula:C2H3N CAS:75-05-8 MolWeight:41 RetIndex:465  
 CompName:Acetonitrile \$\$ Cyanomethane \$\$ Ethanenitrile \$\$ Ethyl nitrile \$\$ Methane, cyano- \$\$ Methanecarbonitrile \$\$ Methyl cyanide \$\$ CH3CN \$\$ A

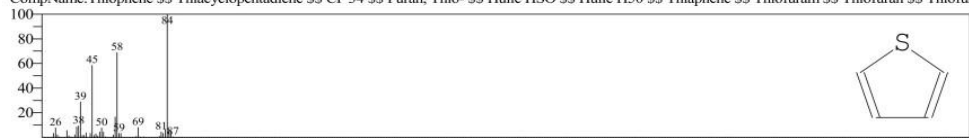


<< Target >>

Line#:2 R.Time:8.964(Scan#:6827) MassPeaks:242  
 RawMode:Averaged 8.963-8.965(6826-6828) BasePeak:84.00(44496)  
 BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan

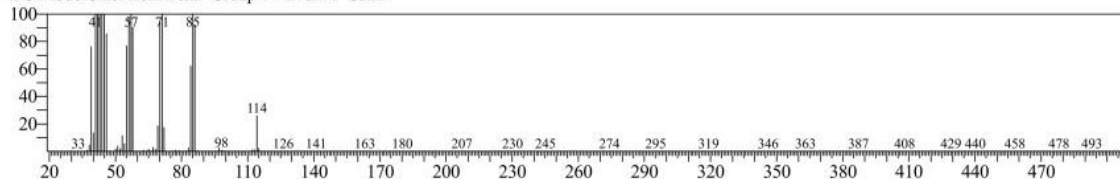


Hit#:1 Entry:689 Library:NIST08s.LIB  
 SI:95 Formula:C4H4S CAS:110-02-1 MolWeight:84 RetIndex:705  
 CompName:Thiophene \$\$ Thiacyclopentadiene \$\$ CP 34 \$\$ Furan, Thio- \$\$ Huile HSO \$\$ Huile H50 \$\$ Thiaphene \$\$ Thiofuram \$\$ Thiofuran \$\$ Thiofu

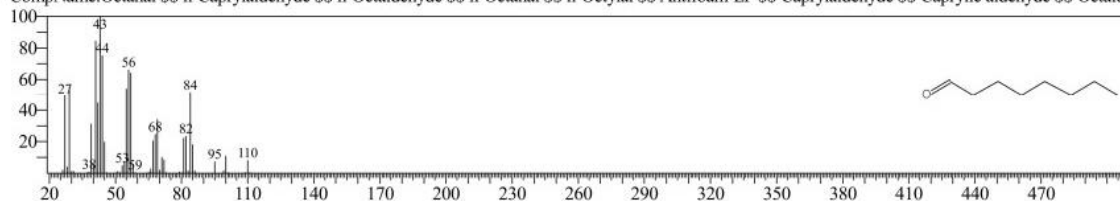


<< Target >>

Line#:3 R.Time:12.667(Scan#:10001) MassPeaks:259  
RawMode:Averaged 12.666-12.668(10000-10002) BasePeak:40.95(8393218)  
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan

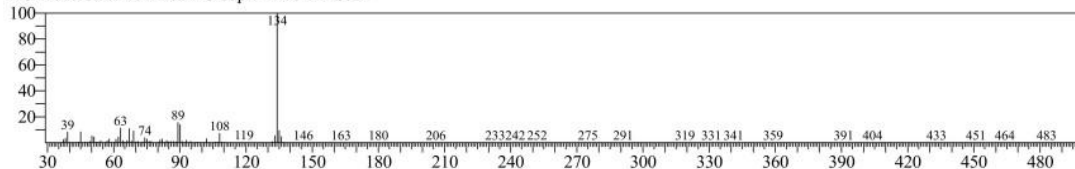


Hit#:12 Entry:5014 Library:NIST08s.LIB  
SI:77 Formula:C8H16O CAS:124-13-0 MolWeight:128 RetIndex:1005  
CompName:Octanal \$\$ n-Caprylaldehyde \$\$ n-Octaldehyde \$\$ n-Octanal \$\$ n-Octylal \$ Antifoam-LF \$\$ Caprylaldehyde \$\$ Caprylic aldehyde \$\$ Octaldehyde

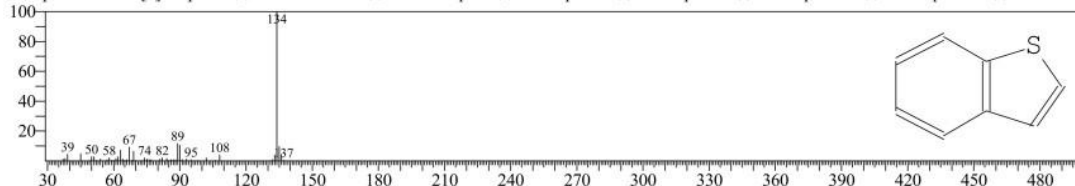


<< Target >>

Line#:4 R.Time:20.486(Scan#:16703) MassPeaks:267  
RawMode:Averaged 20.485-20.487(16702-16704) BasePeak:134.05(366582)  
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan

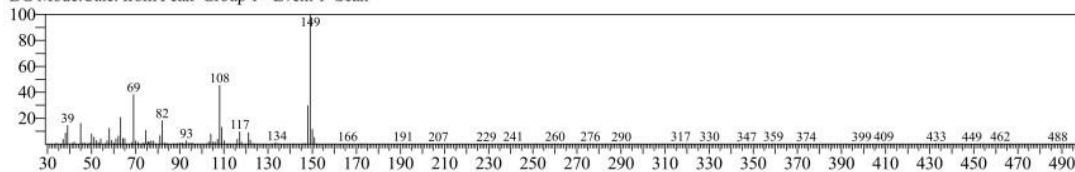


Hit#:1 Entry:5951 Library:NIST08s.LIB  
SI:94 Formula:C8H6S CAS:95-15-8 MolWeight:134 RetIndex:1170  
CompName:Benzo[b]thiophene \$\$ Benzothiofuran \$\$ Benzothiophen \$\$ Thianaphene \$\$ Thianaphthen \$\$ Thianaphthene \$\$ Thionaphthene \$\$ 1-Benzothiophene

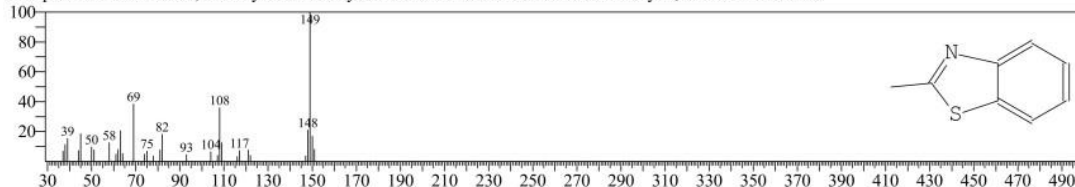


<< Target >>

Line#:5 R.Time:22.316(Scan#:18272) MassPeaks:264  
RawMode:Averaged 22.315-22.317(18271-18273) BasePeak:149.05(81540)  
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan



Hit#:1 Entry:8372 Library:NIST08s.LIB  
SI:91 Formula:C8H7NS CAS:120-75-2 MolWeight:149 RetIndex:1297  
CompName:Benzo[thiazole, 2-methyl-] \$\$ 2-Methylbenzothiazole \$\$ usaf ek-1853 \$\$ 2-Methyl-1,3-benzothiazole # \$\$

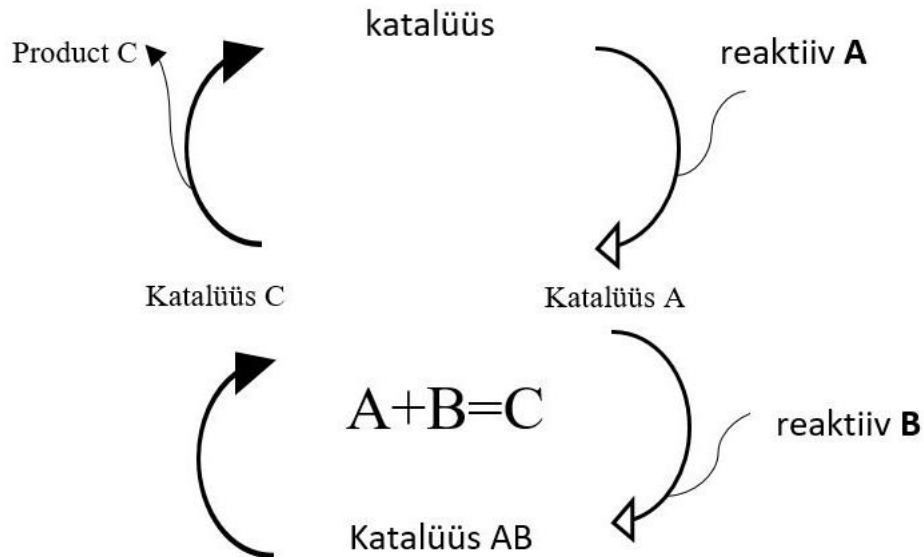


Joonis 3.7 Massispekterometreline analüüs pärast töötlust

Joonis 3.7 on välja toodud kütuse massispekterometreline analüüs enne ja pärast töötlust. Spektri piigid kattuvad kokku, muutes identifitseerimise võimalikuks. Joonis 3.7 väljendab kütuse massispektrit peale katalüüsi. Võrreldes kahte analüüsi võib väita, et katalüüsi

toimel toimub adsorptsioon teatud komponentide ladestamiseks MOF pooridesse, muutes kütuse puhtamaks. Reaktsioonis on tegemist katalüütilise tsükliga, mis on mitmeastmeline reaktsioonimehhanism.

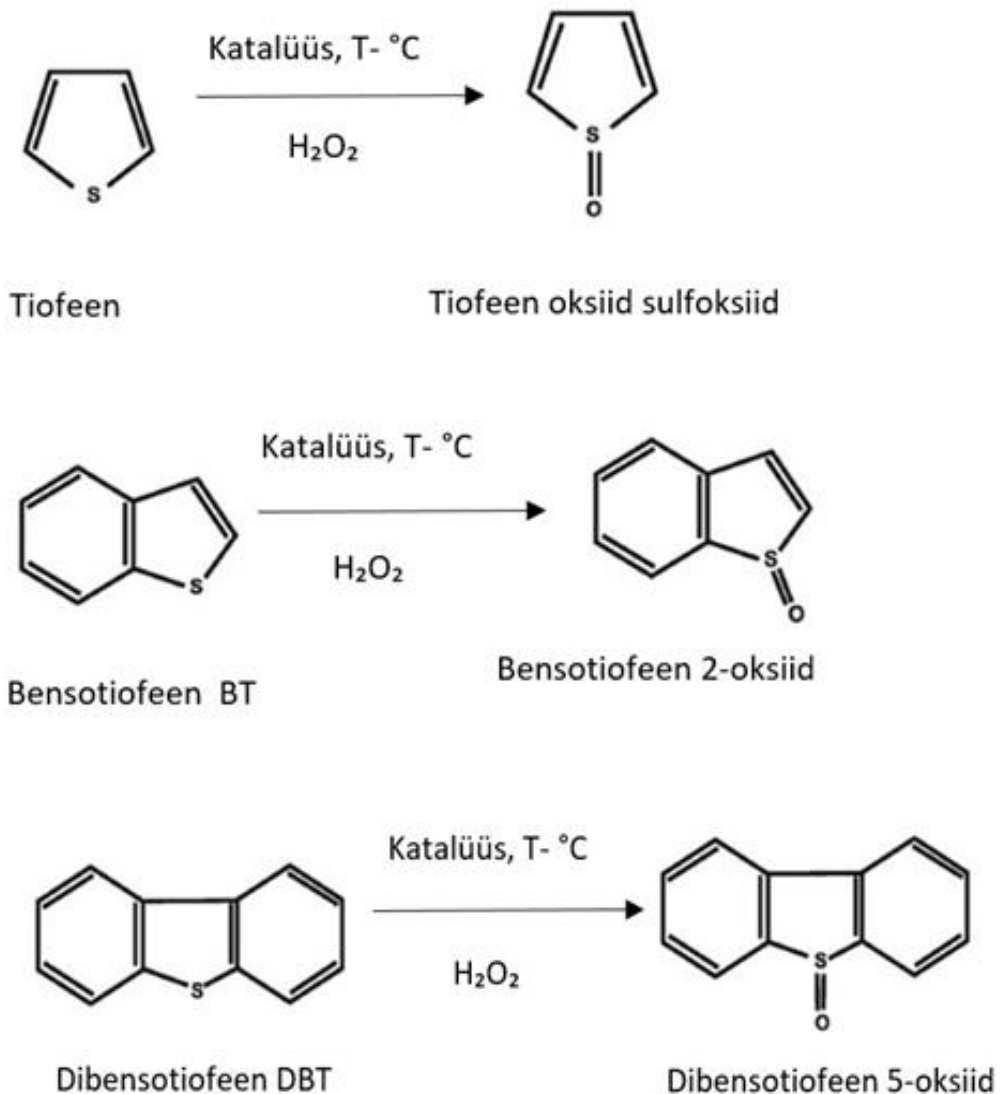
### 3.3.3 Katalüütiline tsükkel



Joonis 3.8 Katalüütilise tsükli olemus [36]

Joonis 3.8 on toodud skemaatiline katalüütiline tsükkel A ja B muundamiseks C-ks. Katalüsaatorid suurendavad reaktsiooni kiirust ja keemiliste reaktsioonide selektiivsust. Heterogeense katalüüsi korral on katalüsaator ja reagent erinevates faasides. Üks reaktiiv interakteerub tahke pinnaga füüsikalises protsessis, mida nimetatakse adsorptsiooniks, nii et keemiline side reagentis muutub nõrgaks ja seejärel katkeb. [37]

Suure adsorptsioonivõime, kõrge termilise ja keemilise vastupidavusega, madala tihedusega ja MOF-id on molekulaarsel tasemel hõlpsasti modifitseeritavad. Metallorgaanilised võrestruktuurid võivad absorbeerida väevliühendeid ja seejärel vähendada kahjulike ainete sisaldust kütuses. Joonisel 3.9. [37]



Joonis 3.9 Reaktsioonid süsivesenikuga

### 3.3.4 Kütuse katalüüsiks sobivad orgaanilised metallvõrestruktuurid

MOF : UiO-66; UiO-67; UiO-66-OH; UiO-66-NO<sub>2</sub>; UiO-66-NH<sub>2</sub>; UiO-66-Ti; UiO-66-Fe.

Tööks valitud MOF UiO-66 on tsirkooniumipõhine, millel on kõrge poorsus. Sellel on ka kõrge termiline stabiilsus (lagunemine üle 350°C) ning kõrge stabiilsus vee ja erinevate hapete suhtes (atsetoon, benseen ja DMF). UiO-66 on oma funktsionaalsuse ja rakenduste poolest väga mitmekülgne. MOF UiO-66 sai valitud lihtsuse ja stabiilsuse pärast.

## **4. EKSPERIMENTAALNE OSA**

### **4.1 Probleemi sõnastamine**

Töö eesmärk on mudelikütuse valmistamine ja selles olevate väevliühendite määramine metall-orgaaniliste võrestruktuuride abil katalüütilise reaktsiooni käigus pöörates samaaegselt tähelepanu ka ekstraktsioonile. Sellele järgnevate reaktsioonisaagiste uurimine gaasikromatograafia-massispektromeetria seadmel väevliühendite tuvastamise eesmärgil.

Töö põhietapid:

- teoreetilise kirjandusega tutvumine;
- mudelikütuse valmistamine;
- MOF süntees;
- katseseeriade läbiviimine;
- katsetulemuste töötlemine gaasikromatograafia abil ja andmete analüüs.

Uuringud on viidud läbi TalTech Virumaa kolledži Põlevkivi kompetentsikeskuse kütuste tehnoloogia teadus- ja katselaboratooriumis.

### **4.2 Töö tehniline osa**

#### **4.2.1 Kasutatud kemikaalid**

Kütuse valmistamiseks kasutati 4,6-dimetüüldibensotiofeeni, bensotiofeeni, 2-metüülbensotiasooli, dibensotiofeeni, tiofeeni ja n-oktaani. MOF sünteesi jaoks kasutati 4,4-difenüüldikarboksüülhapet, tereftaalhapet, hüdrosütereftaalhapet, aminoteretftaalhapet ja atsetonitrili. Sünteesitud MOFid, mida kasutati kütuse katalüüsiks: UiO-66, UiO-66-OH ja UiO-66-NH<sub>2</sub>.

#### **4.2.2 Kasutatud seadmed**

Metall-orgaanilis struktuuri (MOF) sünteesi jaoks kasutati kuivatusahju, ultrahelivanni, kaalu, tsentrifuugi ja rotoraurutit. Katalüüsi läbiviimiseks kasutati elektripliiti koos õlivanniga, termopaari ja segistit. Reaktsioonisaagise analüüsimiseks kasutati gaasikromatograafia-spektrofotomeetrit.

- kuivatusahi - Gontrols, model 10- D1390/AD;
- ultrahelivann - BANDELIN, SONOREX;
- analüüteline kaal - METTLER TOLEDO, ME2002;
- tsentrifuug - TYPE 320, MICRO-centrifuge;
- rotorauruti - IKA RV 8 model;
- elektripliit - IKA RCT digitaal;
- õlivann - IKA RV 8 model;
- termopaar - OMEGA, HSTC-TTK-24S-120-SMPW-C;



- gaaskromatograaf-spektrometer - GCMS-QP2010; SHIMADZU CORPORATION; KYOTO JAPAN.

#### 4.2.3 Mudelikütus koostiskütuse valmistamiseks kasutati:

4,6-dimetüüldibensotiofeeni – (tahke) 71,43 g ;

Bensotiofeeni - 73,35 ml;

2-metüülbensotiasooli - (vedel) 71,91 ml;

Dibensotiofeeni - (tahke) 67,48 g;

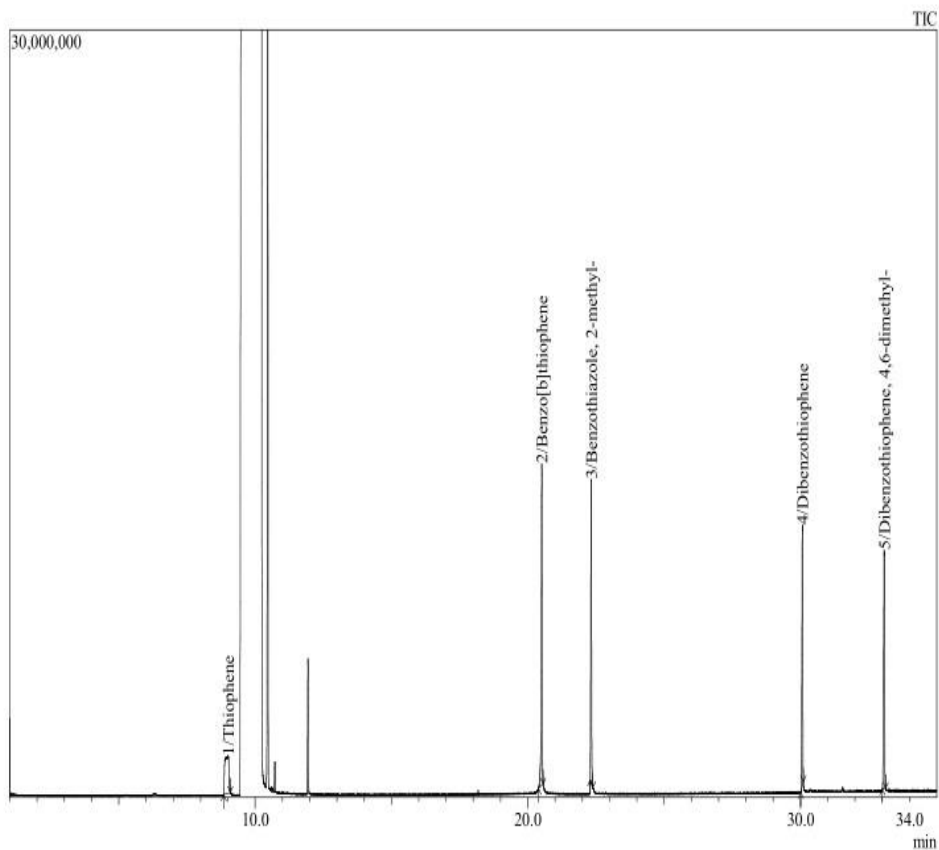
Tiofeen - (vedel) 80,26 ml;

n-oktaani - 120 ml.

- kaaluti koostisosad;
- tahked ained lahustati ultrahelivannis 20 minutit;
- lisati orgaaniline lahusti;
- segati komponendid ühtlaseks kütuseks joonisel 4.1.skeem.



Joonis 4.1 Mudelikütuse valmistamine



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Name
1	9.015	8.848	9.088	15251219	Thiophene
2	20.514	20.394	20.567	28338282	Benzo[b]thiophene
3	22.325	22.289	22.390	22846785	Benzothiazole, 2-methyl-
4	30.075	30.015	30.108	22232744	Dibenzothiophene
5	33.070	33.008	33.129	24241942	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				112910972	

Joonis 4.2 Kütus enne oksüdatsiooni. Gaasikromatograafia-massispektromeetria analüüs (GC-MS)

#### 4.2.4 Gaasikromatograafia-massispektromeetria analüüs

Selles töös kasutatakse kütuses olevate vävlit sisaldavate ainete täpseks tuvastamiseks gaasikromatograafia-massispektromeetria (GC-MS), mis ühendab gaasikromatograafia ja massispektromeetria funktsioonid erinevate ainete tuvastamiseks proovis.

Gaaskromatograafia-massispektromeetria (GC-MS) analüüs viidi läbi järgmistel tingimustel:

- kolonni ahju temperatuur- 40 C;
- süstimistemperatuur - 280C;
- süstimisrežiim - "Split";
- voolu reguleerimise režiim - "lineaarne kiirus"
- koguvool - 51,2 ml/min;
- rõhk - 427 kPa;
- kolonni voolukiirus - 3,52 ml/min;
- joonkiirus - 35,3 cm/sek.

Liikuvaks faasiks on heelium. Gaasikromatograafia kõige levinum probleem on lekked, seega nõuab seade pidevat kontrolli. [38]

Töö tegemisel kasutati 100% polüsiloksaanist kapillaarkolonni, mille üldpikkus on 100 m ja sisendi läbimõõt 0,26 mm. Kolonn on läbimõõdust palju suurem. Materjaliks roostevaba teras.

Temperatuuri piirid:

- minimaalne - 60 °C;
- maksimaalne - 360 °C;
- üksus: 7 mg-g 001-17;
- seerianumber: 1042650;
- kmg 17;
- ettevõtte nimi: "zebron-zb-1".

GC-MS on instrumentaalanalüüsi kombineeritud meetodi põhimõte:

Proovi komponendid esmalt lahutatakse GS - gaasikromatograafilises seadmes. Lühikeste doosidega sisestatakse MS - massispektromeetrisse. Seal omakorda avaldatakse komponentidele ionkiirgust, mille toimel ühend laguneb erineva massiga ionideks. Seejärel toimub aine fragmentideks lahutamine. [38, 39]

## 4.3. Katsed

### 4.3.1 Mudelikütuste valmistamine

Töö käigus valmistati kütus, kaustades alljärgnevaid reagente:

- 4,6-dimetüüldibensotiofeeni – (tahke) 71,43 mg ;
- bensotiofeeni- 73,35 µl;
- 2-metüülbensotiasooli- (vedel) 71,91 µl;
- dibensotiofeeni- (tahke) 67,48 mg;
- tiofeeni- (vedel) 80,26 µl;
- n-oktaani - 120 ml ja töödeldi ultraheliga 20 minutit.

Üldkoguses valmistati 122 ml kütust, milles määrati väävlisisaldust MS-GS seadmega enne katalüsaatori lisamist.

Selles töös uuritatakse toodetud mudelikütust. Kütuses analüüsitakse enne töötlemist väävlit sisaldavate kahjulike ainete suhtes. Pärast töötlemist kütuse metallorgaaniliste struktuuride juuresolekul ja massispektrometrilise gaasikromatograafi analüüs väävli olemasolu tuvastamiseks.ощцтшы 4.2.

### 4.3.2 MOF valmistamine

#### 1. MOF UiO-66 süntees

50 ml pudelis segati 67 mg  $ZrCl_4$  (metallioon, klaster), 5 ml DMF ja 1 ml HCl 36%. Töödeldi ultraheliga 20 minutit reagentide täieliku lahustumiseni. Lisati 90 mg 99% tereftaalhapet ja 10 ml DMF. Jätkati ultraheliga töötlemist 20 minuti vältel. Sünteesi reaktsioon toimus ahjus (Pilt 4) temperatuuril 80 °C 20h. Reaktsioonisegu jahutati toatemperatuuril ning sadestati tsentrifuugis (7500 pöret/min). Tahket saagist pesti kolm korda: DMF-ga - 40 ml, EtOH-ga - 40 ml. [40]

Pesemine ja vee eraldamine toimus mitmes etapis: Vee eemaldamiseks lahusest lisati segule 40 ml etanooli (EtOH). Seejärel segu tsentrifuugiti kiirusel 7500 p/min ning lasti segul 30 minutit seista sademe setitemiseks. Protseduuri korrati kolm korda. Liigsed solvendi jäägid eemaldati rootorauruti abil (Pilt. 5) Rootorauruti vesivanni hoiti temperatuuril 50 °C ja rõhul 60 Mbar. Kuivatamise protsess lõpetati konstantse massi saavutamisel.

#### 2. MOF UIO-66-OH süntees

50 ml pudelis segati 67 mg  $ZrCl_4$  (metallioon, klaster), 5 ml DMF ja 1 ml HCl 36%. Töödeldi ultraheliga 20 minutit reagentide täieliku lahustumiseni. Lisati 90 mg 98% 2-hüdroksütereftaalhapet ja 10 ml DMF. Jätkati ultraheliga töötlemist 20 minuti vältel. Sünteesi reaktsioon toimus ahjus temperatuuril 90 °C 24 h. Reaktsioonisegu jahutati

toatemperatuuril ning sadestati tsentrifuugis (7500 pööret/min). Tahket saagist pesti kolm korda: DMF-ga - 50 ml, EtOH-ga - 50 ml. [40]

Pesemine ja vee eraldamine toimus mitmes etapis: Vee eemaldamiseks lahusest lisati segule 50 ml etanooli (EtOH). Seejärel segu tsentrifuugiti kiirusel 7500 p/min ning lasti segul 30 minutit siesta sademe setitemiseks. Protseduuri korrati kolm korda. Liigsed solvendi jäägid eemaldati rootorauruti abil. Rootorauruti vesivanni hoiti temperatuuril 50 °C ja rõhul 60 Mbar. Kuivatamise protsess lõpetati konstantse massi saavutamisel.

### **3. MOF UIO-66-NH<sub>2</sub> süntees**

50 ml pudelis segati 67 mg ZrCl<sub>4</sub> (metallioon, klaster), 5 ml DMF ja 1 ml HCl 36%. Töödeldi ultraheliga 20 minutit reagentide täieliku lahustumiseni. Lisati 90 mg 99% 2-aminotereftaalhapet ja 10 ml DMF. Jätkati ultraheliga töötlemist 20 minuti vältel. Sünteesi reaktsioon toimus ahjus temperatuuril 90 °C 24h. (joonisel 4.3- sünteesiseade) Reaktsioonisegu jahutati toatemperatuuril ning sadestati tsentrifuugis (7500 pööret/min). Tahket saagist pesti kolm korda: DMF-ga - 50 ml, EtOH-ga - 50 ml. [40]

Pesemine ja vee eraldamine toimus mitmes etapis: Vee eemaldamiseks lahusest lisati segule 50 ml etanooli (EtOH). Seejärel segu tsentrifuugiti kiirusel 7500 p/min ning lasti segul 30 minutit siesta sademe setitemiseks. Protseduuri korrati kolm korda. Liigsed solvendi jäägid eemaldati rootorauruti abil.

Rootorauruti vesivanni hoiti temperatuuril 50 °C ja rõhul 60 Mbar. Kuivatamise protsess lõpetati konstantse massi saavutamisel .joonisel 4.4.rootorauruti seade



Juhtpaneel, kus paigaldatud taimer .

Aeg määrati paneelil.

Selles ahjus toimus metallorgaaniliste võrestruktuuride süntees.



Süntees toimus 100 ml mahutis ja suleti spetsiaalse korgiga. Temperatuur 80-90 C, 20-24 tundi.

Joonis 4.3 MOF sünteesiseade



Joonis 4.4 Töös kasutatav rootorauruti

### 4.3.3 Väavliühendite katalüütiline oksüdatsioon

Kütuse ja metall-organilise struktuuri reaktsioon oksüdatsiooni katalüütilise meetodi abil: (erinevaid võrestruktuure)

Elektripliit seadistati temperatuurile 60 °C. 20 ml viaali lisati:

mudel kütus - 3 ml,

atsetonitriil - 3 ml,

MOF - metallorgaanilised struktuurid

Proove kuumutati 5 minutit. Seejärel lisati 0,2 ml vesinikperoksiidi ja jätkati sünteesiprotsessi. Joonisel reaktsiooni protsess Töös kasutati mittut metallorgaanilist võrestruktuuri ning süntees toimus erinevatel temperatuuri ja aja tingimustel. Peale sünteesi oli tehtud analüüs gaasikromatograafia-massispektromeetria (GC-MS) seadmel.



Joonis 4.5 Reaktsiooni protsess

Oksüdatiivse väavlitustamise uurimine.

Oksüdatiivse väavlitustamise uuringud viidi läbi, kasutades mudelikütust, nimelt 1-bensotiofeeni (1-BT), dibensotiofeeni (DBT), 4-metüüldibensotiofeeni (4-MDBT) ja 4,6-dimetüüldibensotiofeeni. (4,6-DMBDT), n-oktaanis (iga ühendi väavli kontsentratsiooniga 500 ppm).

Reaktsioonid viidi läbi õhu käes suletud reaktsioonianumas magnetsegistiga, mis oli sukeldatud termostaadiga reguleeritavasse vedela parafiiniga vanni temperatuuril 50 °C. Oksüdatiivsed väavlitustamise reaktsioonid viidi läbi kahefaasilises süsteemis, mis koosnes mudelikütusest ja atsetonitriilist (MeCN) ekstraheerimislahustina. Katses lisati metall-organilist võrestruktuuri ( $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ ) MeCN-ile, seejärel mudelikütusele ja saadud segu segati 10 minutit. Sellele järgnes katalüütiline etapp, mil reaktsioonisegule lisati 30% vesinikperoksiidi vesilahust.

n-oktaani kasutati standardina väävlisisalduse perioodilisel kvantitatiivsel määramisel GC-MS analüüsi abil. UiO-66 proove testiti heterogeensete katalüsaatoritena ekstraheeriva-oksüdatiivse väävlitustamise (ECODS) protsessis.

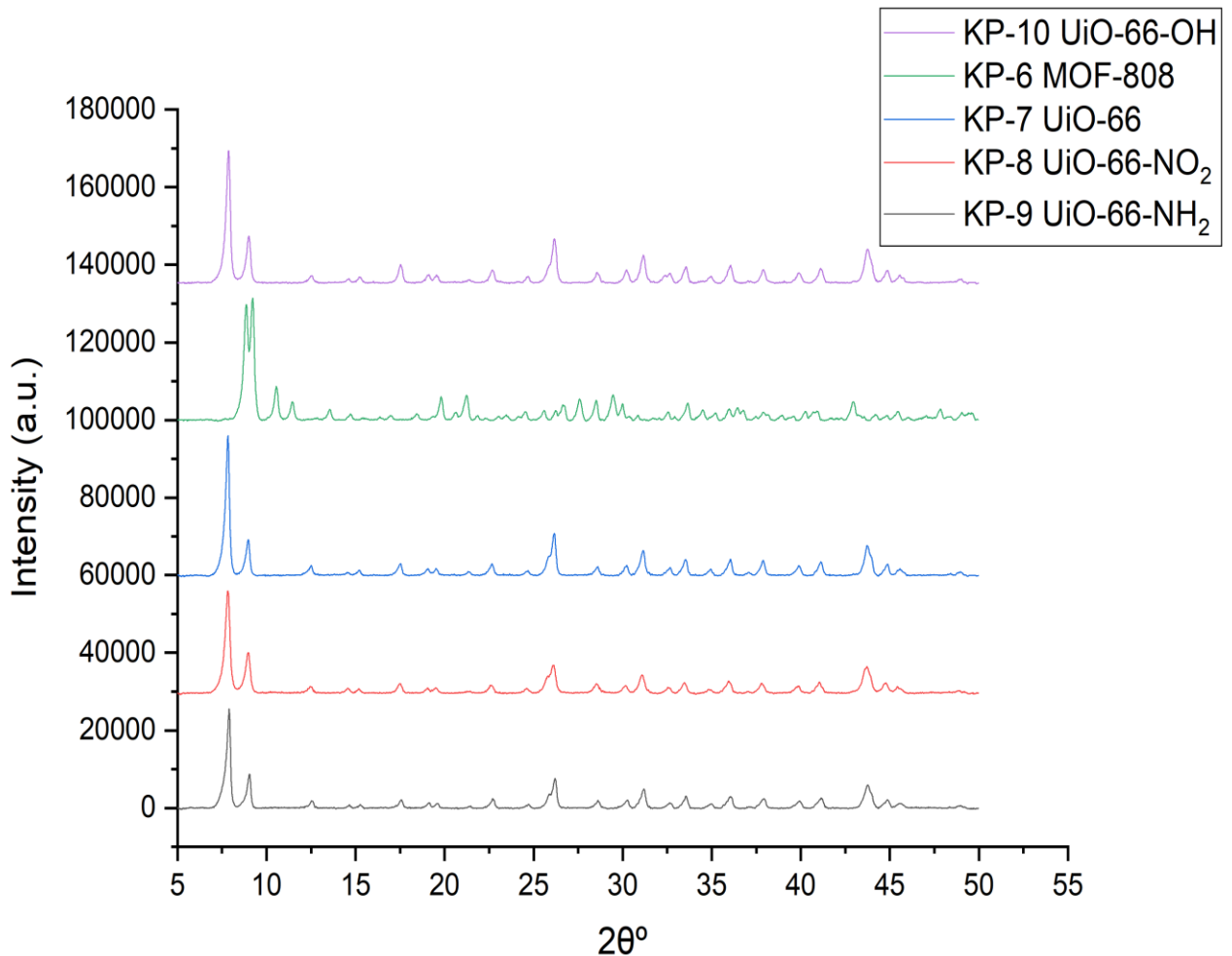
Pärast iga reaktsiooni koguti tahke katalüsaator tsentrifuugimisega, pesti põhjalikult MeCN ja etanooliga, kuivatati rootorauruti abil ja houstati taaskasutamiseni eksikaatoris. Järjestikused ECODS-i katalüütilised reaktsioonitsüklid viidi läbi, säilitades reaktsioonitingimused, ja enne iga reaktsiooni aktiveeriti kõik materjalid hoolikalt sama protseduuri kohaselt (aktiveerimine toimus 60 °C juures ja vaakumis 12 tunni jooksul).



## 5. KATSETE TULEMUSED

### 5.1 MOF struktuuri analüüs

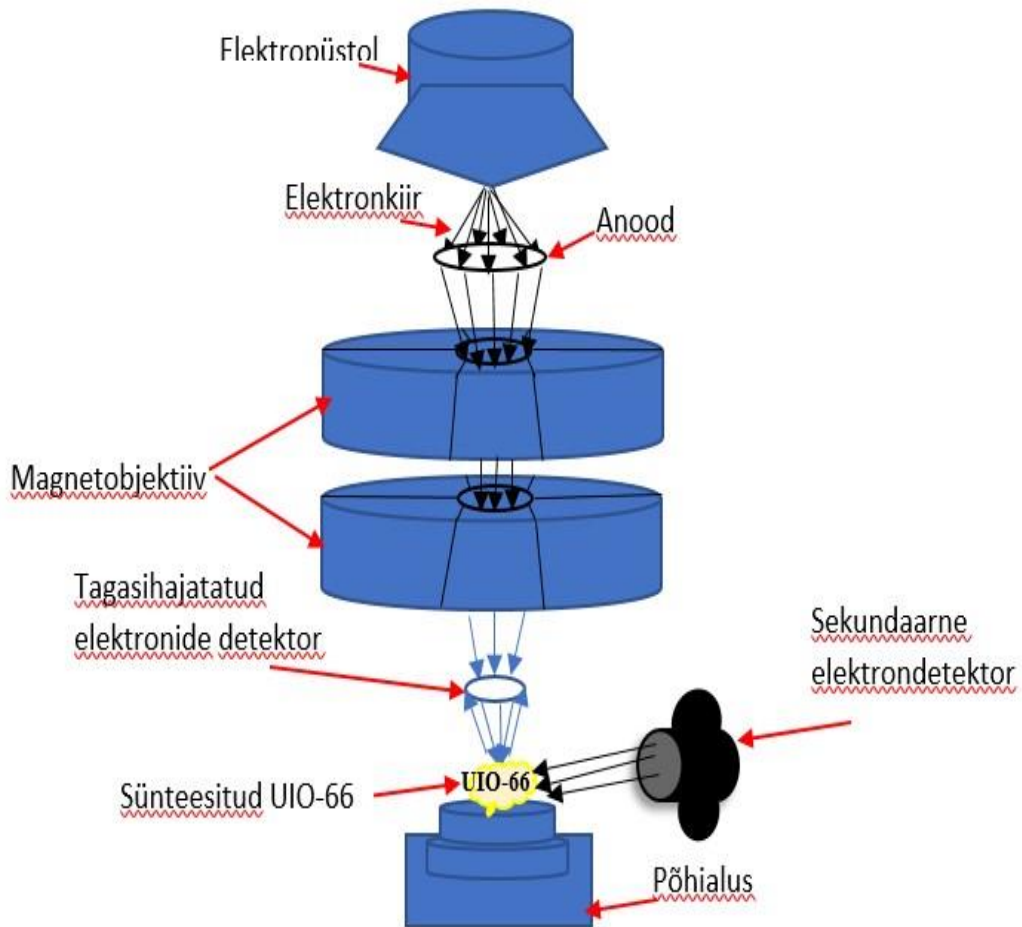
Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD) on kristalliliste materjalide atomaarse või molekulaarse struktuuri uurimismeetod. Pildil on väljatoodud MOF UiO-66 süntees, mille tegi Konstatin Pavlov joonisel 5.1..



Joonis 5.1 Röntgendifraktsioon (XRD) on materjaliteaduses kasutatav tehnika materjali aatom- ja molekulaarstruktuuri määramiseks

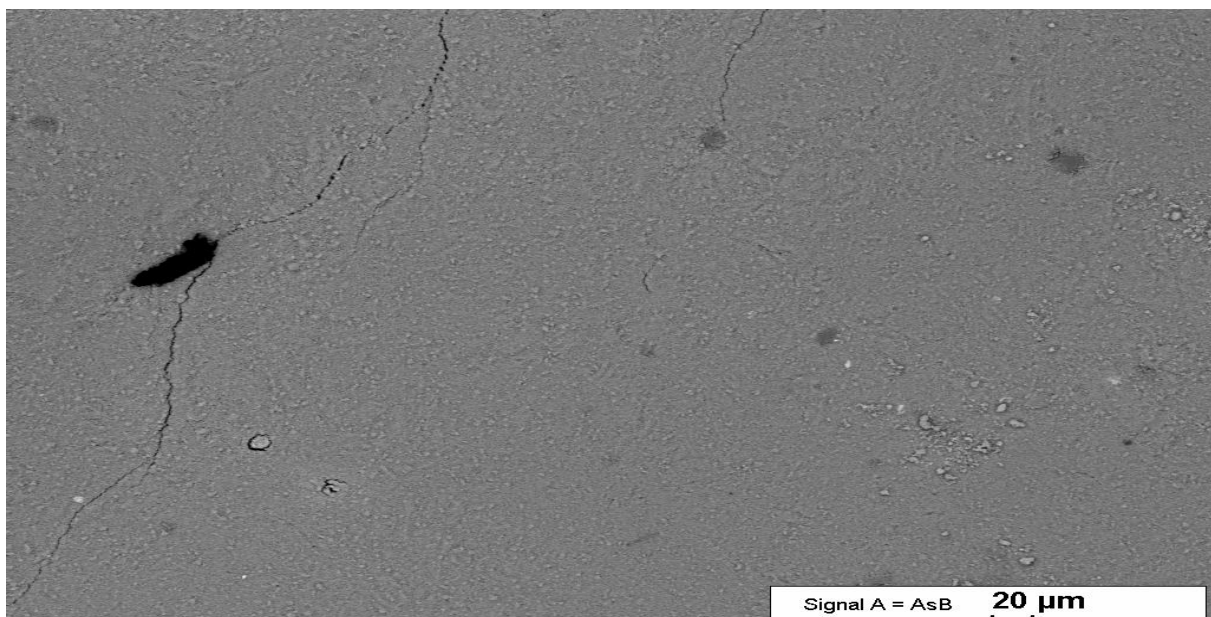
Metallorgaaniliste võrestruktuuride fotod tehti SEM skaneeriva elektronmikroskoobiga, mis on loodud tahkete objektide pindade uurimiseks. Joonis 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9 [41]

Seda kasutatakse sageli madala energiaga fokuseeritud elektronkiire elektronsondina, mida regulaarselt skaneeritakse. Mikroskoop on mõeldud objekti pinna suure ruumilise eraldusvõimega (kuni 0,4 nm) pildi saamiseks. Annab teavet pinnalähedaste kihtide koostise, struktuuri ja mõne muu omaduse kohta. [42]

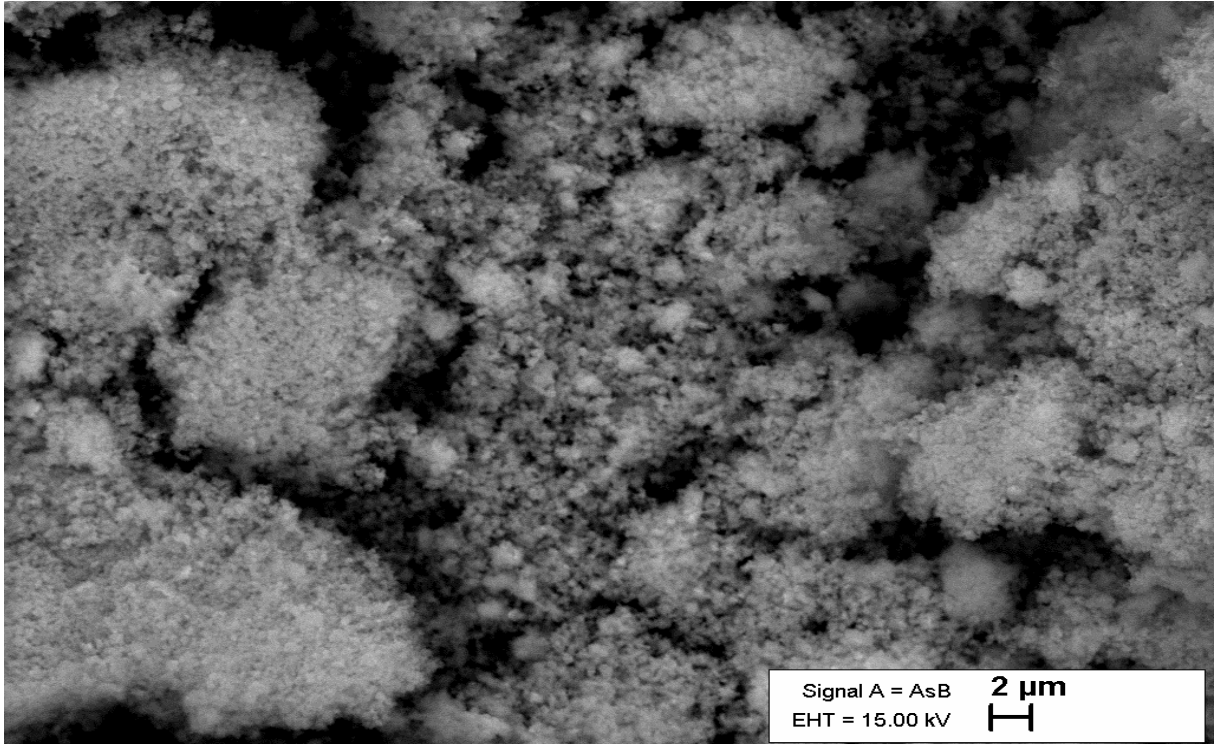


Joonis 5.2 SEM töö skeem [42]

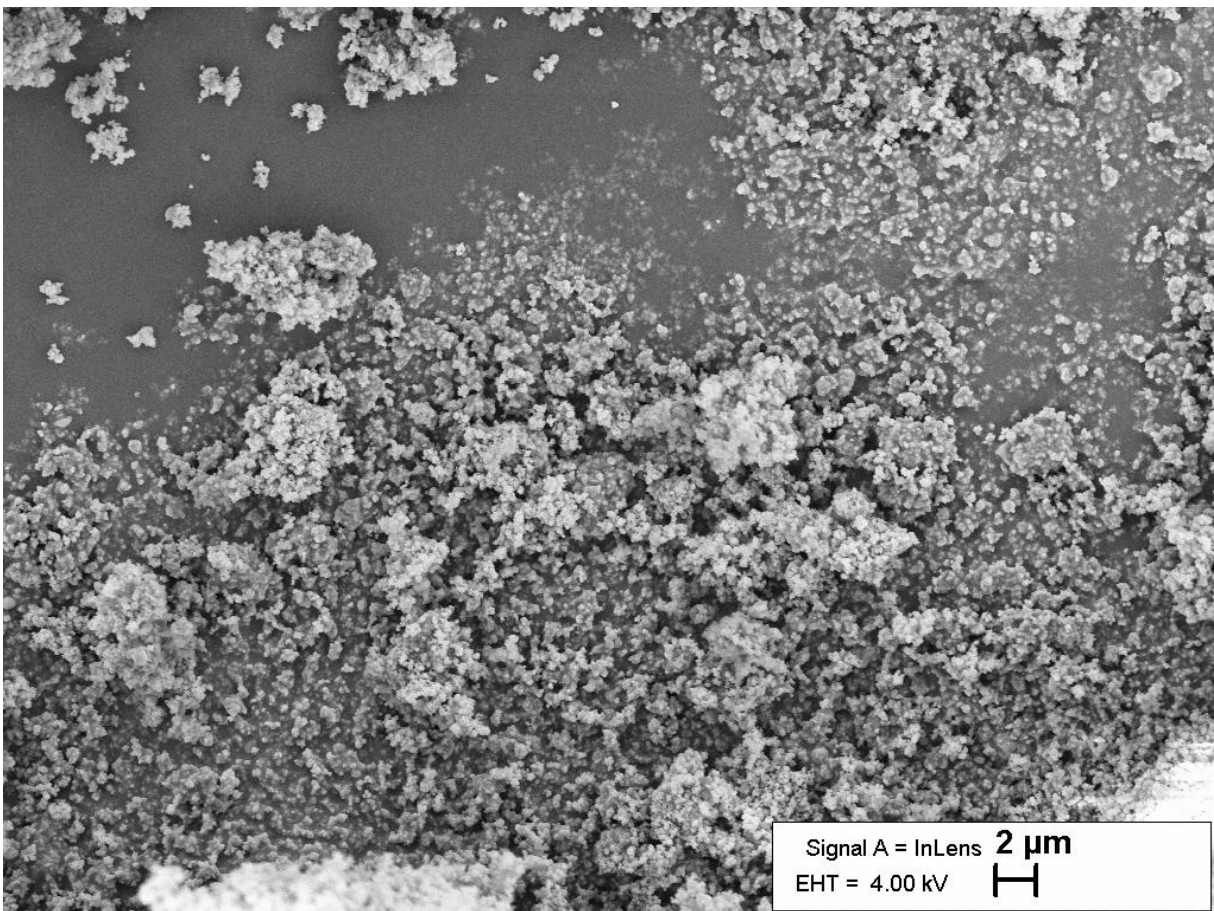
Piltidel on näidatud metallivõrestruktuur UiO-66:



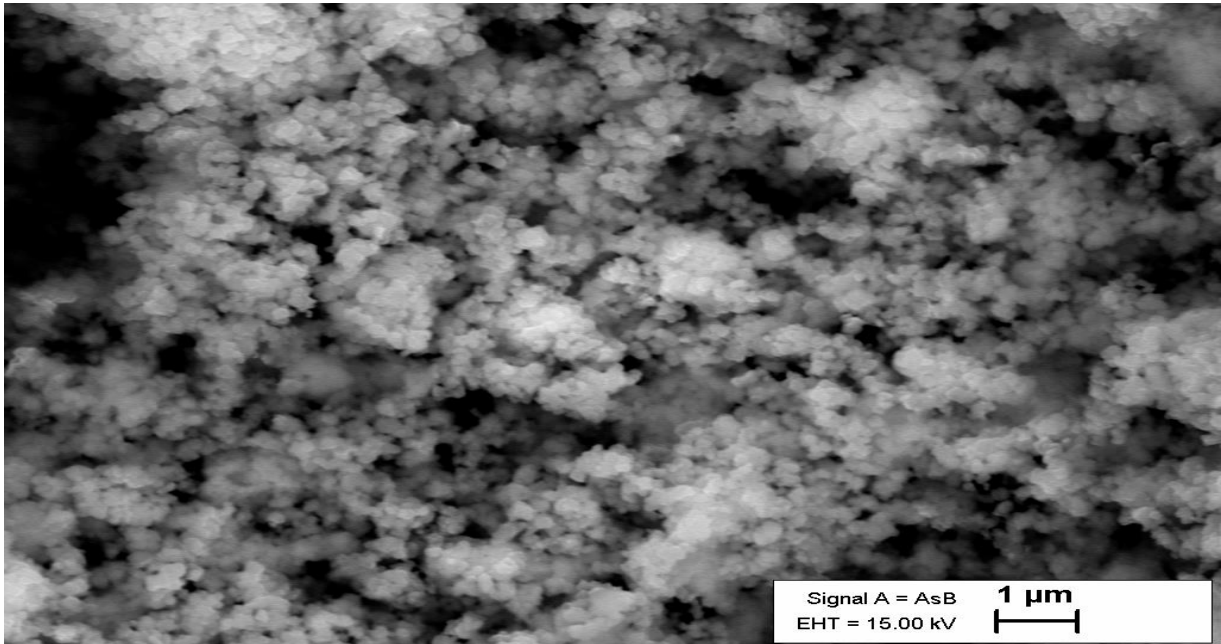
Joonis 5.3 Proov AR 21-1-4; UiO-66



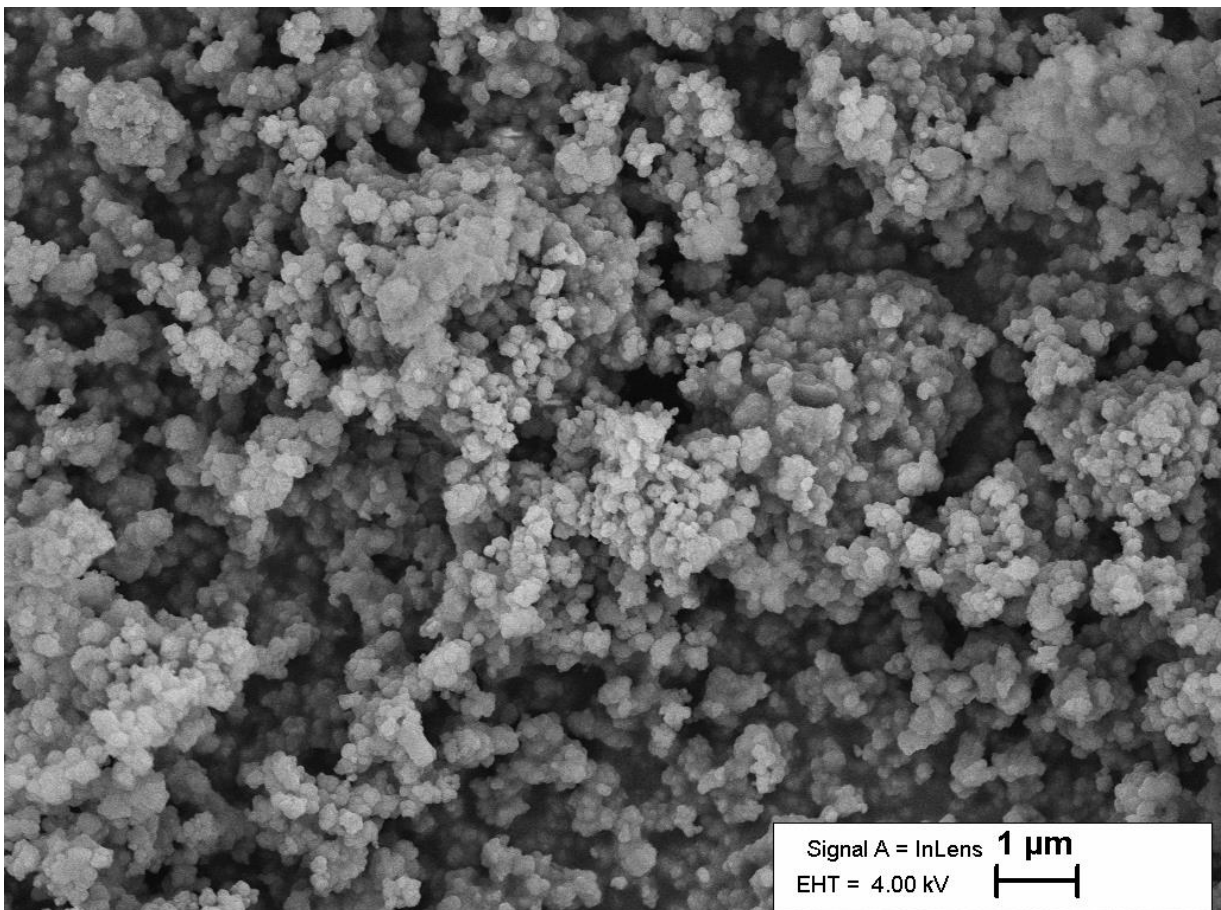
Joonis 5.4 Proov AR 21-1-4; UiO-66



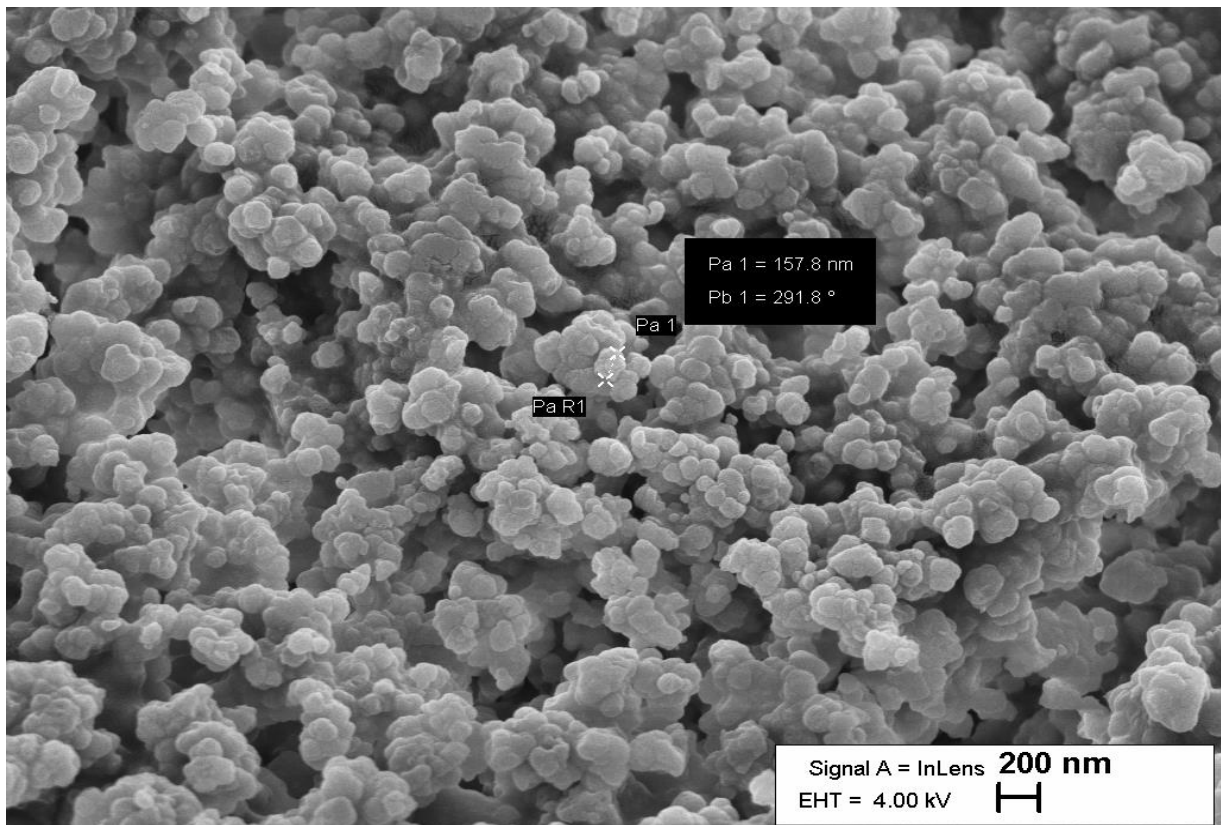
Joonis 5.5 Proov AR 21-1-4; UiO-66



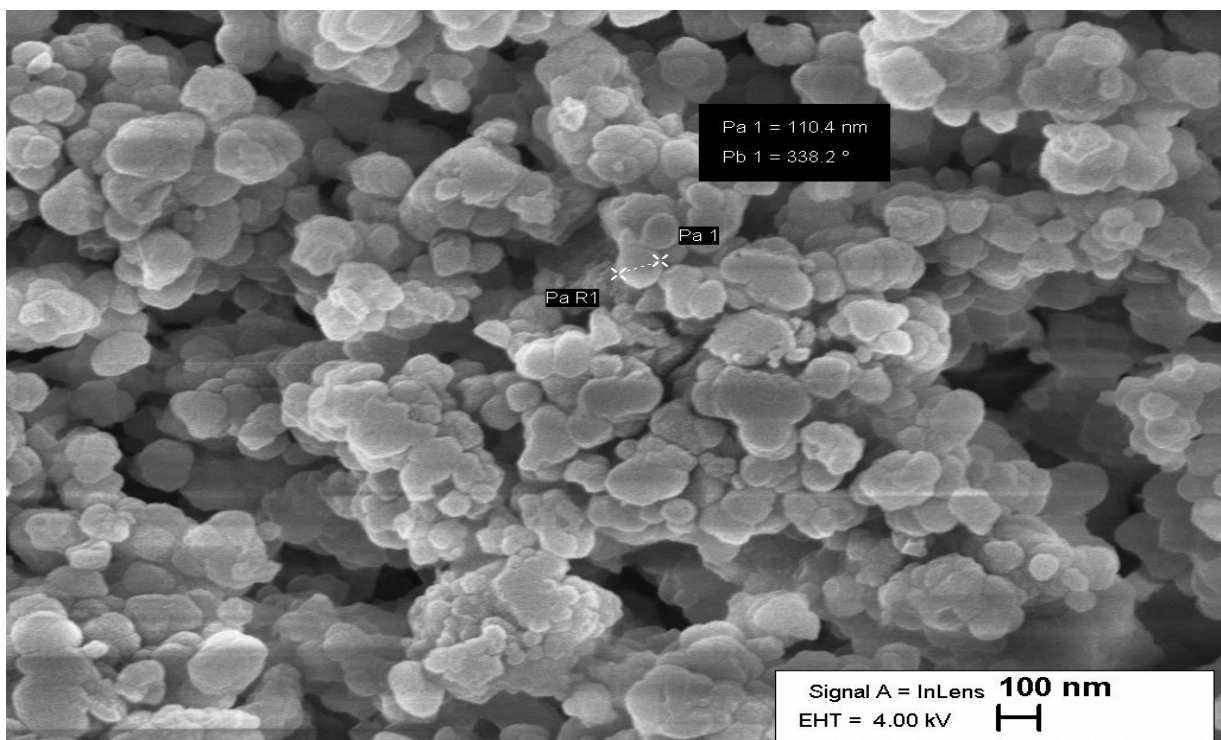
Joonis 5.6 Proov AR 21-1-4; UIO-66



Joonis 5.7 Proov AR 21-1-4; UIO-66



Joonis 5.8 proov AR 21-1-4; UIO-66

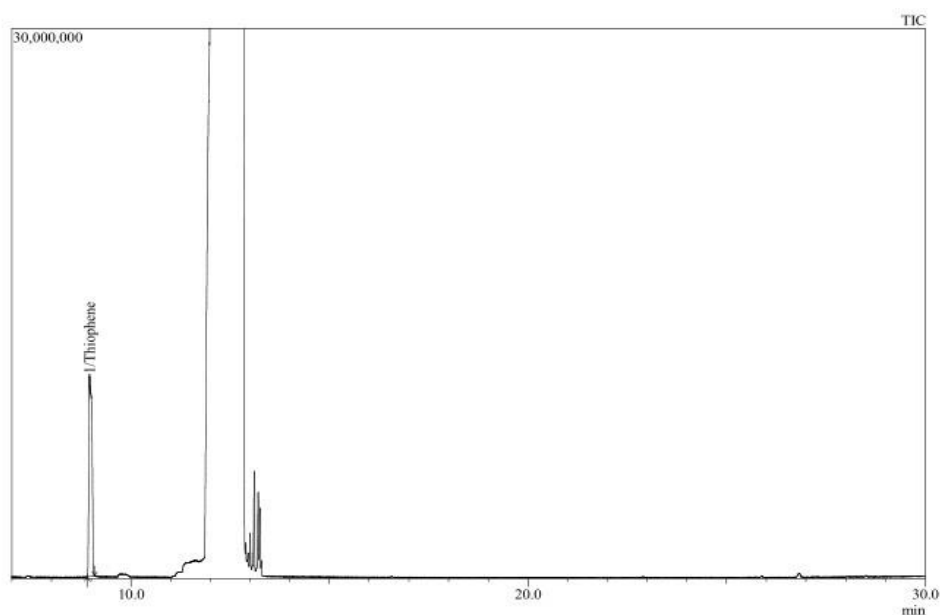


Joonis 5.9 proov AR 21-1-4; UIO-66

## 5.2 Kütuse GC/MS gaasikromatograafia massispektromeetria väevliühendite analüüs

Analüüsi läbiviimiseks valmistati standardlahused, millele toetuti väevliühendite andmete töötlemisel. Tulemuste põhjal määrati piikide pindalad, mis tõestasid ühendite puhtust. Sellele järgnes absoluutkoefitsiendi arvutus ja kütuse analüüs väevlit sisaldavate ainete uurimiseks. Joonisel 5.10, 5.11, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 [38, 43]

Kalibreerimine (väevliühendite puhtus):



Peak Report TIC					
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Name
1	8.957	8.899	9.087	60490237	Thiophene
				60490237	

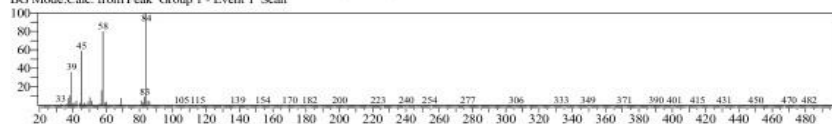
Library

<< Target >>

Line#: 1 R.Time: 8.958 (Scan#: 6822) MassPeaks: 259

RawMode: Averaged 8.957-8.959 (6821-6823) BasePeak: 84.05 (2776758)

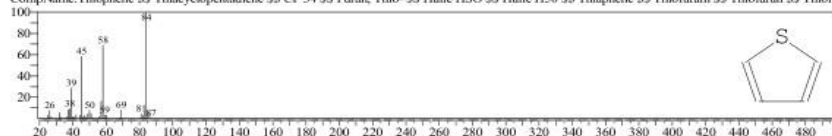
BG Mode: Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan



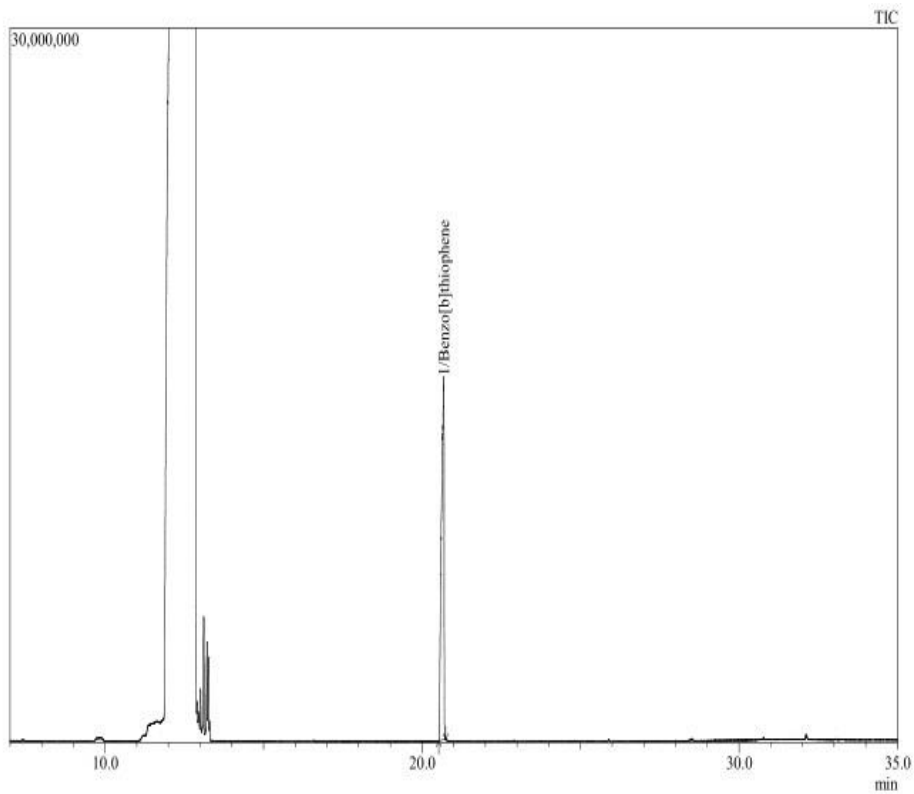
Hit#: 1 Entry: 689 Library: NIST08s.LIB

SI: 98 Formula: C4H4S CAS: 110-02-1 MolWeight: 84 RetIndex: 705

CompName: Thiophene SS Thiazocyclopentadiene SS CP 34 SS Furan, Thio- SS Huile HSO SS Huile H50 SS Thiophene SS Thiofuran SS Thiofuran SS Thiofuran



Joonis 5.10 Tiofeeni puhtus 100 %



Peak Report TIC

Peak#	R. Time	I. Time	F. Time	Area	Name
1	20.687	20.524	20.741	89030485	Benzo[b]thiophene
				89030485	

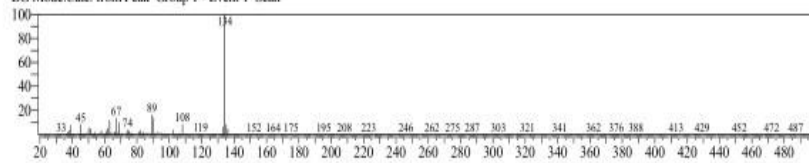
Library

<< Target >>

Line# 1 R. Time: 20.686(Scan#: 16875) Mass Peaks: 284

Raw Mode: Averaged 20.685-20.688(16874-16876) Base Peak: 134.15(5344257)

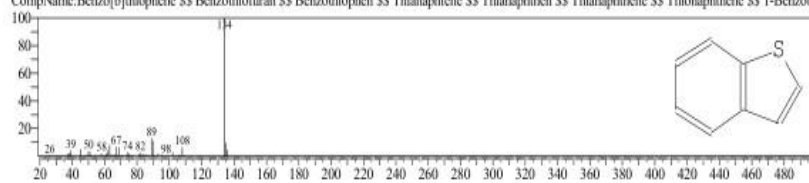
BG Mode: Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan



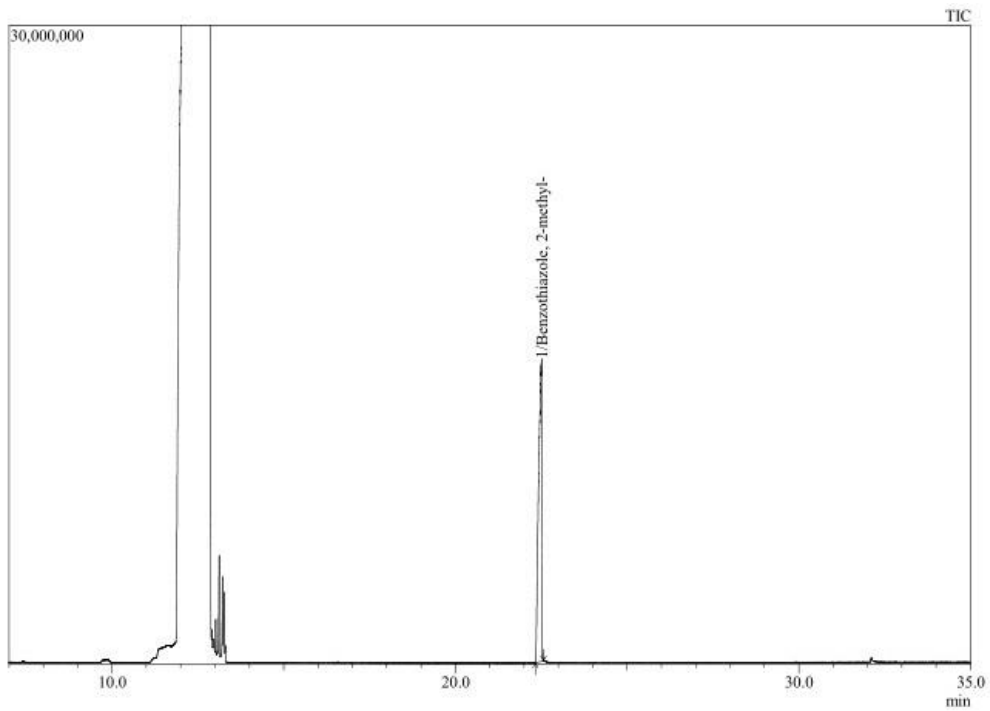
Hit#: 1 Entry: 5952 Library: NIST08s.LIB

SI: 94 Formula: C8H6S CAS: 95-15-8 MolWeight: 134 RetIndex: 1170

CompName: Benzo[b]thiophene SS Benzothiofuran SS Benzothiophen SS Thianaphtene SS Thianaphthen SS Thianaphthene SS Thionaphthene SS 1-Benzothiofuran



Joonis 5.11 Benzotiofeeni puhtus 100 %



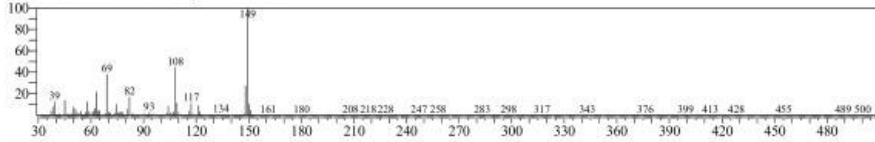
Peak Report TIC

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Name
1	22.509	22.327	22.569	89463882	Benzothiazole, 2-methyl-
				89463882	

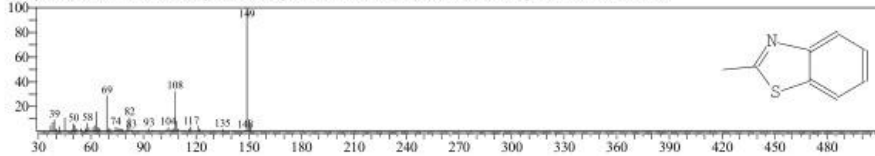
Library

<< Target >>

Line#:1 R.Time:22.509(Scan#:18437) MassPeaks:291  
 RawMode:Averaged 22.508-22.510(18436-18438) BasePeak:149.15(2944387)  
 BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan

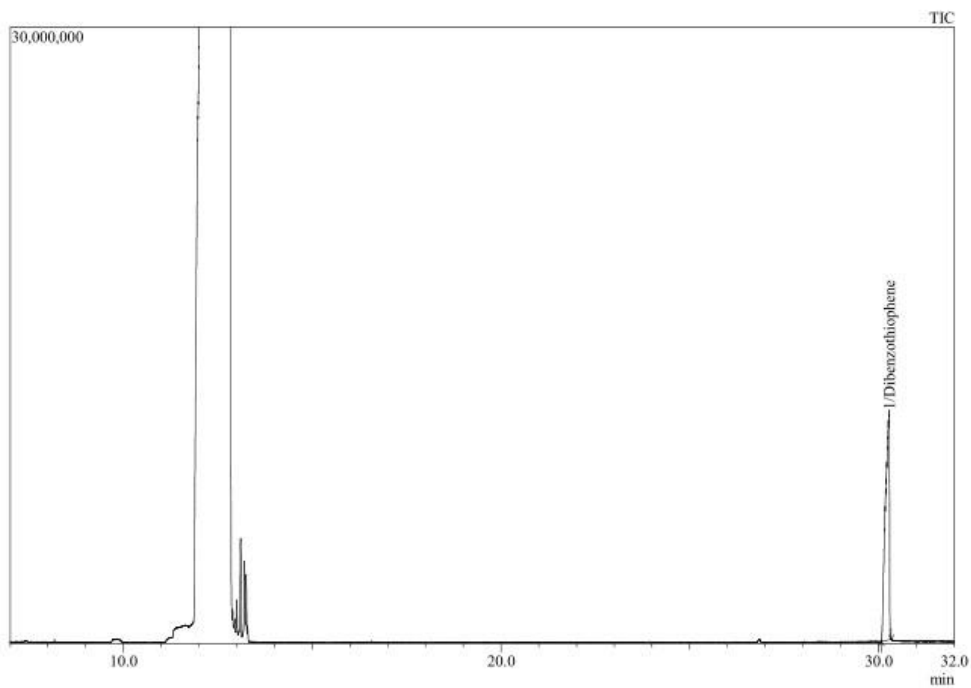


Hit#:1 Entry:8376 Library:NIST08s.LIB  
 SI:91 Formula:C8H7NS CAS:120-75-2 MolWeight:149 RetIndex:1297  
 CompName:Benzo[1,2-b]thiazole, 2-methyl- SS 2-Methylbenzo[1,2-b]thiazole SS usaf ek-1853 SS 2-Methyl-1,3-benzothiazole # SS



Joonis 5.12 Metüülbensotiozole 100% puhtus





Peak Report TIC

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Name
1	30.285	30.076	30.334	82797940	Dibenzothiophene
				82797940	

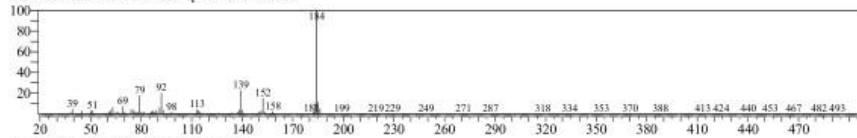
Library

<< Target >>

Line#:1 R.Time:30.286(Scan#:25103) MassPeaks:302

RawMode:Averaged 30.285-30.287(25102-25104) BasePeak:184.10(3336960)

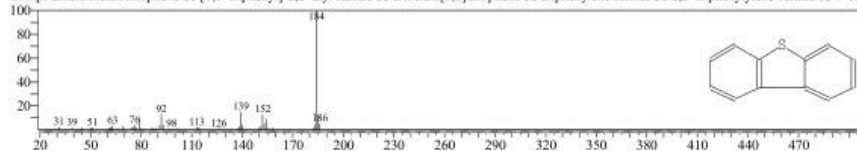
BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan



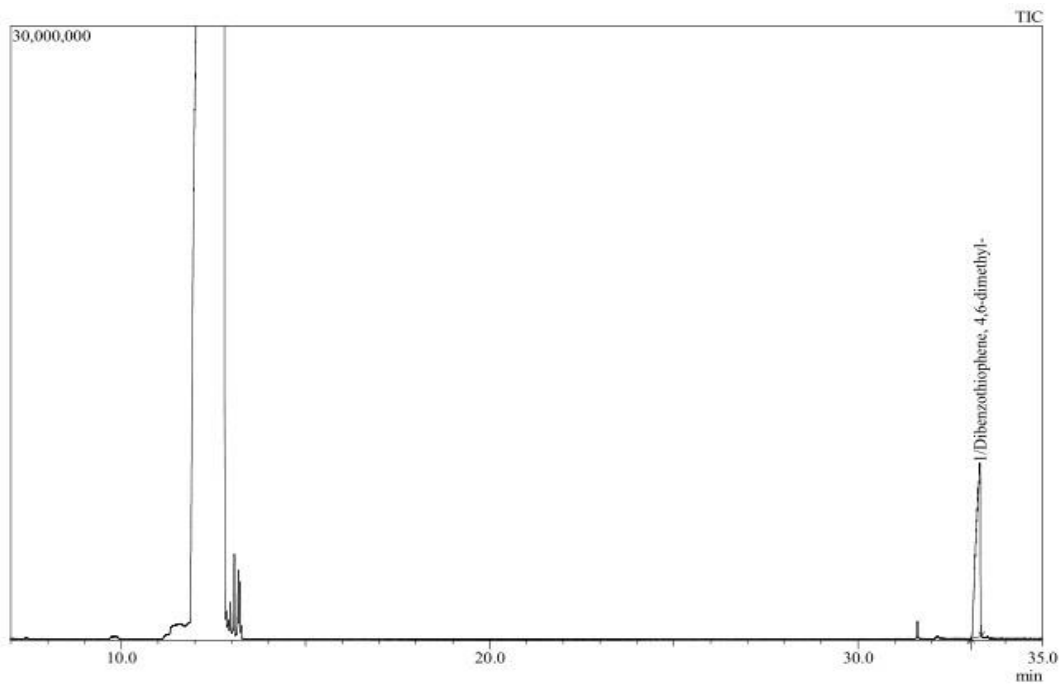
Hit#:2 Entry:14367 Library:NIST08s.LIB

SI-90 Formula:C12H8S CAS:132-65-0 MolWeight:184 RetIndex:1635

CompName:Dibenzothiophene SS [1,1'-Biphenyl]-2,2'-diyl sulfide SS Dibenzo[*b,j*]thiophene SS Diphenylene sulfide SS 2,2'-Biphenylene sulfide SS 9-Thia



Joonis 5.13 Dibenzotiofeen 100% puitus



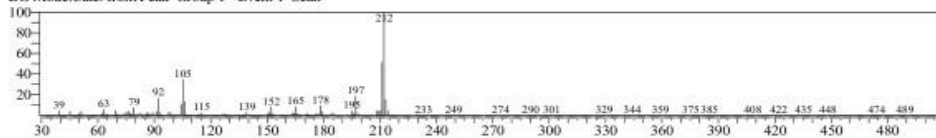
Peak Report TIC

Peak#	R. Time	I. Time	F. Time	Area	Name
1	33.306	33.076	33.352	66912913	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				66912913	

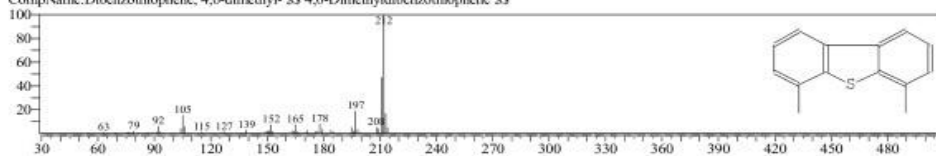
Library

<< Target >>

Line#:1 R. Time:33.306(Scan#:27692) MassPeaks:321  
 RawMode:Averaged 33.305-33.307(27691-27693) BasePeak:212.15(1842143)  
 BG Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan



Hit#:3 Entry:50877 Library:NIST08.LIB  
 SI:89 Formula:C14H12S C.A.S.:1207-12-1 MolWeight:212 RetIndex:1861  
 CompName:Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl- SS 4,6-Dimethyldibenzothiophene SS



Joonis 5.14 4,6-Dimetildibenzotiofeen 100% puhtus

### 5.3 Gaasikromatograafia massispektromeetria väevliühendite analüüs

Väevliühendeid analüüsiti gaasikromatograafia-massispektromeetria (GC-MS) abil. GC-MS on kombineeritud instrumentaalanalüüsi meetod. [44]

Meetod on jagatud mitmeks põhiosaks:

- proovi komponendid eraldatakse esmalt gaasikromatograafi abil;
- seejärel süstitakse kolonni väga lühikeste ajavahemike järel massispektromeetrisse;

- massispektromeetris pommitatakse segu komponente ionkiirega, mille tulemusena ühend laguneb erineva massiga ionideks.

Massispektri järgi saab määrata komponendi struktuuri. Seade töötleb andmed ja edastab need arvutile skeematises vormis. Täpsete tulemuste saamiseks kasutakse gaasikromatograafi teatmiku valemeid. [38, 43]

Absoluutsed parandustegurid on proportsionaalsustegurid kromatograafi sisestatud aine koguse ja detektori signaali intensiivsuse vahel. Need sõltuvad detektori tüübist ja konstruktsioonist, uuritava ühendi olemusest ja analüüsi tingimustest. Nende koefitsientide kasutuselevõtuga muutub kvantitatiivne kromatograafiline parameeter (kõrgus, pindala) katsetingimustes proportsionaalseks ainult vastava ühendi kogusega:  $K_i = m_i/S_i$

kus:  $K_i$  - komponendi i absoluutne parandustegur;  $m_i$  - kogus (mass, maht või protsent);

$S_i$  - on sellele komponendile vastava piigi pindala. [43]

Selles töös kasutati massi leimiseks valemit:  $V = m/p$ ,

kus:  $V$  - maht (L);  $m$  - mass (kg);  $p$  - tihedus (kg/L).

Arvutused on teostatud protsendilise suhte kohta.

Analüüs viidi läbi järgmistel tingimustel:

- kolonni ahju temperatuur: 40 °C;
- süstimise temperatuur: 280 °C;
- süstimisrežiim: split;
- surve: 427 kPa;
- koguvool: 51,2 ml/min;
- veeru voog: 3,52 ml/min;
- lineaarne kiirus: 35,3 cm/sec;
- puhastusvool: 3,0 ml/min;
- jaotussuhe: 12,7.

### 5.3.1 Kalibreerimine ja arvutused

Kalibreerimine toimus kolmes etapis:

#### I etapp

##### 1% Tiofeen

$m_{\text{viali taara}} = 2,62487 \text{ g}$

$m_{\text{atseton}} = 1,09184 \text{ g}$  (1 ml automaatpipett)

$m_{\text{põhikomponent Tiofeen}} = 0,01092 \text{ g} - V_{\text{põhiahine Tiofeen}} = \frac{0,01092}{0,83} = 0,013 \text{ ml} = 13 \mu\text{l}$

$m = 0,01089 \text{ g}$

##### 2 % Tiofeen

$m_{\text{viali taara}} = 2,57138 \text{ g}$

$m_{\text{atseton}} = 1,08585 \text{ g}$  (1 ml automaatpipett)

$m_{\text{põhikomponent Tiofeen}} = 0,02172 \text{ g} - V_{\text{põhiahine Tiofeen}} = \frac{0,02172}{0,83} = 0,026 \text{ ml} = 26 \mu\text{l}$

$m = 0,02147 \text{ g}$

##### 3 % Tiofeen

$m_{\text{viali taara}} = 2,58566 \text{ g}$

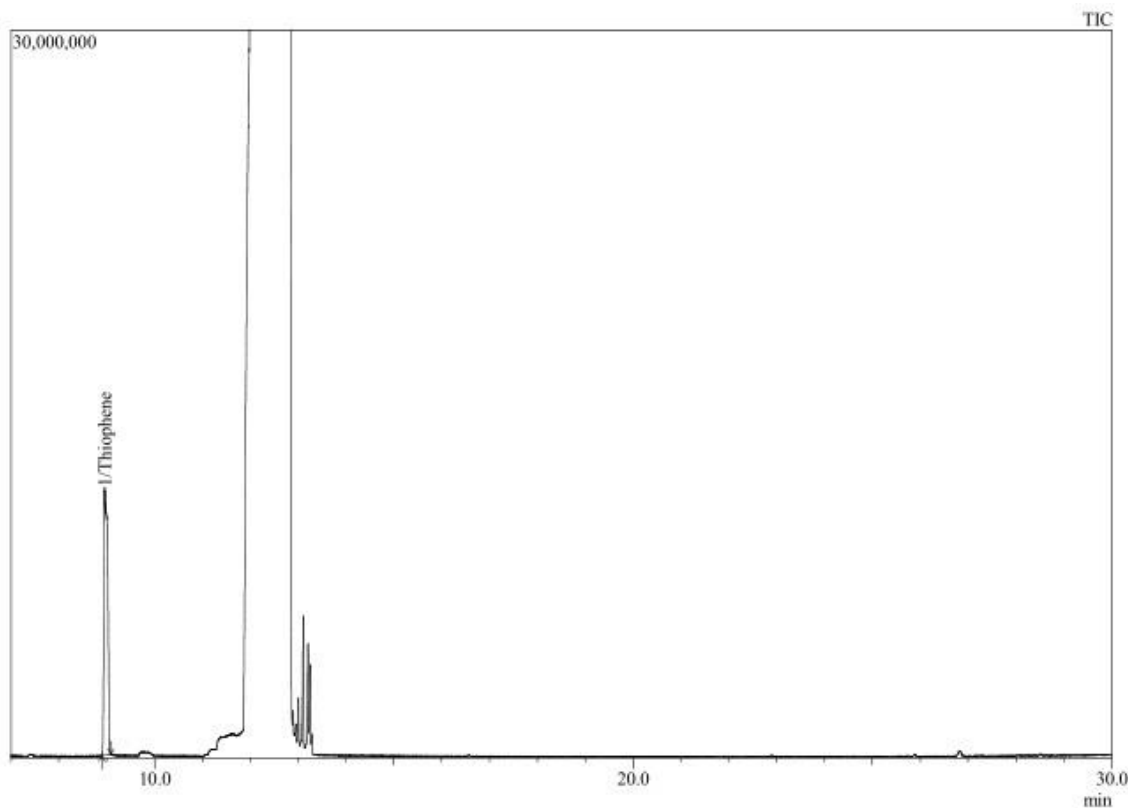
$m_{\text{atseton}} = 1,09176 \text{ g}$  (1 ml automaatpipett)

$m_{\text{põhikomponent Tiofeen}} = 0,0328 \text{ g} - V_{\text{põhiahine Tiofeen}} = \frac{0,0328}{0,83} = 0,039 \text{ ml} = 39 \mu\text{l}$

$m = 0,03194 \text{ g}$

#### II etapp

Pärast 1 %, 2 %, 3 % puhaste ainete lahuste valmistamist. Edasi viisime läbi massispektromeetrilise analüüs 1 % tiofeen.



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Name
1	8.957	8.899	9.087	60490237	Thiophene
				60490237	

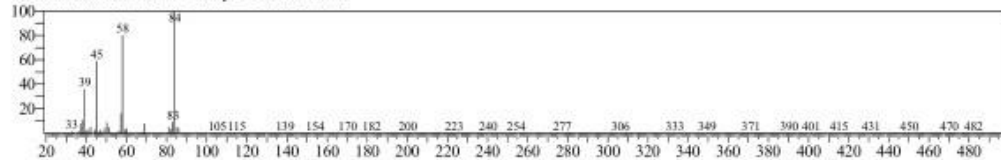
Library

<< Target >>

Line#: 1 R.Time: 8.958 (Scan#: 6822) MassPeaks: 259

RawMode: Averaged 8.957-8.959 (6821-6823) BasePeak: 84.05 (2776758)

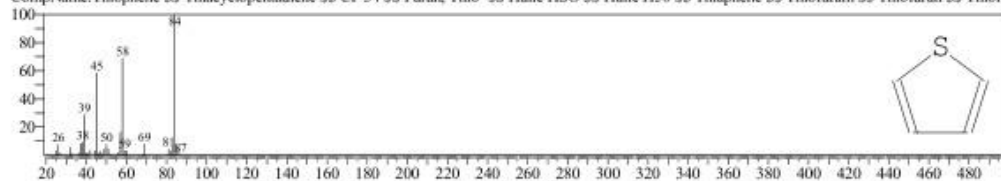
BG Mode: Calc. from Peak Group 1 - Event 1 Scan



Hit#: 1 Entry: 689 Library: NIST08s.LIB

SI-98 Formula: C4H4S CAS: 110-02-1 MolWeight: 84 RetIndex: 705

CompName: Thiophene SS Thiacyclopentadiene SS CP 34 SS Furan, Thio- SS Huile HSO SS Huile H50 SS Thiaphene SS Thiofuran SS Thiofu



Joonis 5.15 Tiofeeni puhtus

### III etapp

Peale tulemuste saamist koostati graafik ja arvutati kontsentratsioon. Graafik koostatakse massspektromeetri andmete põhjal. Teades lahuse pindala, arvutatakse aine täpne kontsentratsioon.

#### IV etapp

Tiofeene pindala: 60490237

$$y=3E+07x+8E+0$$

$$y=3 \cdot 10^7 \cdot X + 8 \cdot 10^6$$

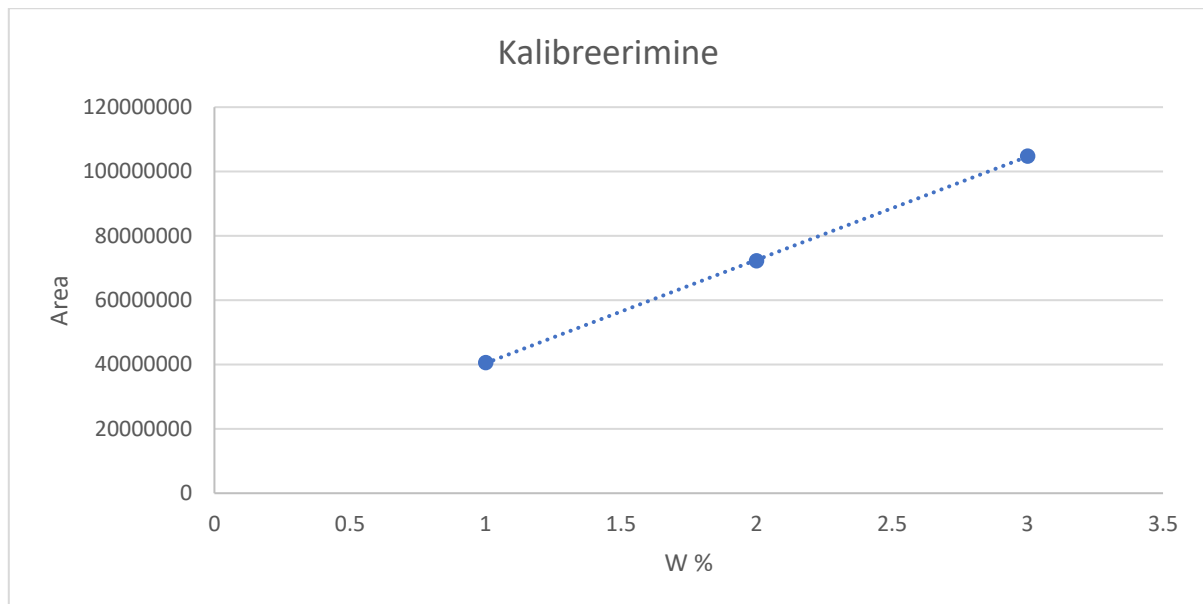
$$x = \frac{8 \cdot 10^6 - y}{3 \cdot 10^7}$$

y=S area

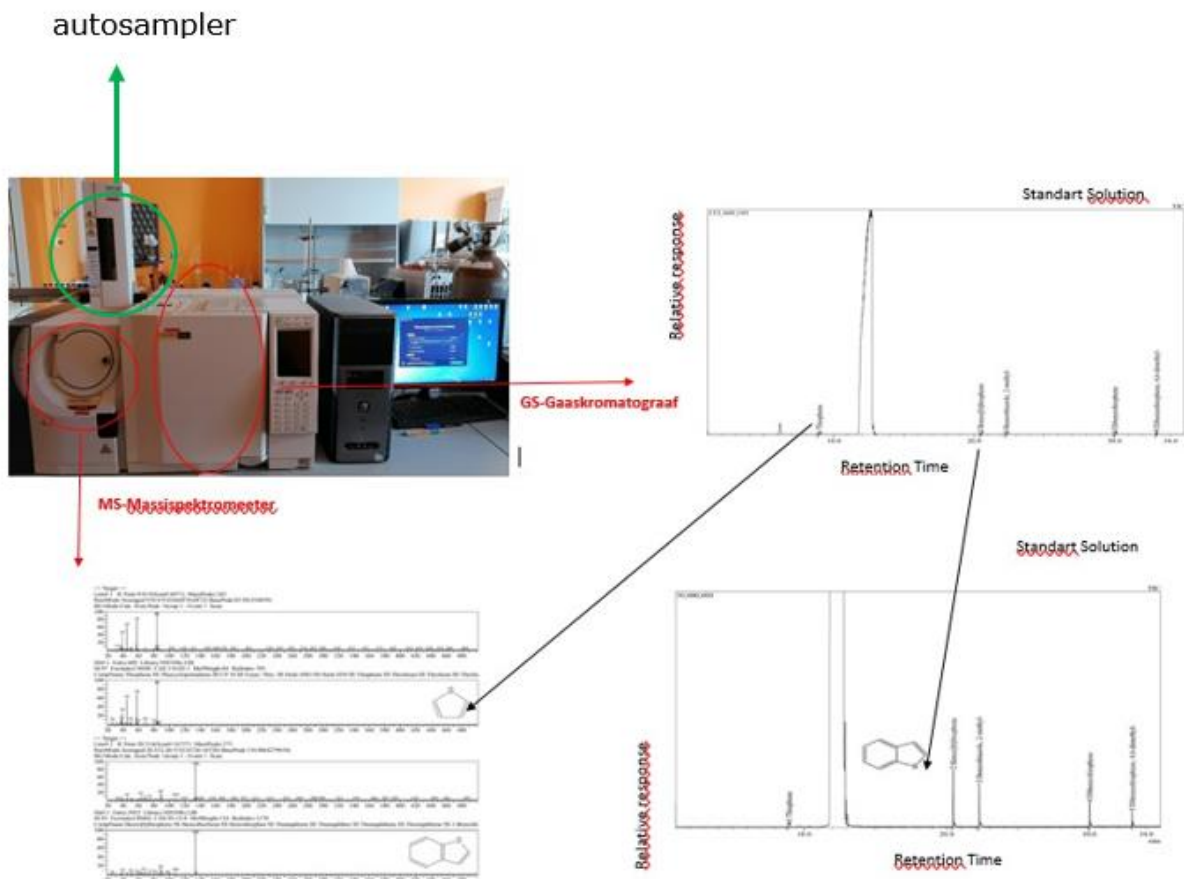
x=%

$$x = \frac{40555003 - 8 \cdot 10^6}{3 \cdot 10^7} = 1,08517 \%$$

#### VI etapp



Graafik 5.1 Kalibreerimisgraafik



Joonis 5.16 Gaasikromatograaf-massispektromeetri seade



Joonis 5.17 GC-MS ionisaator ja kolonn

Proovi laadimine viidi läbi nii mikrosüstlaga kui ka automaatselt. Analüüsitud proovid olid väga lenduvad vedelikud, mille tõttu viidi enamik proove mikrosüstla abil aurustisse, millest kandev gaas kannab aurud läbi kolonni. joonisel 5.18 [38, 39]



automaatne laadimine

Auk proovi käsitsi süstimiseks.

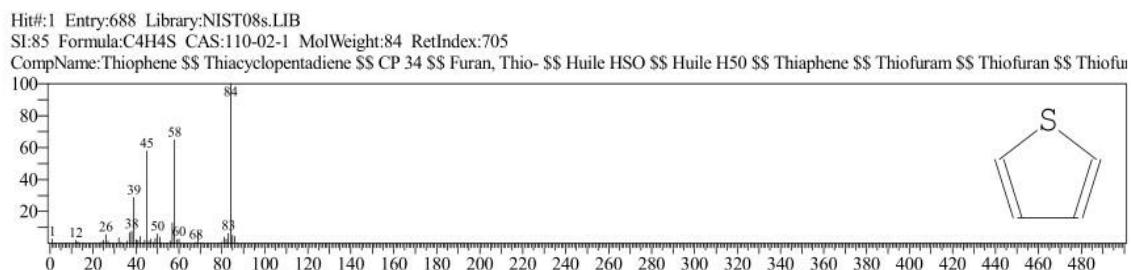
Süstal

Joonis 5.18 Vialide laadimine GC/MS seadmesse

Töös kasutatavad kollonn ja temperatuurid: Zebtron, capillary GC Kolonn, ZB-1, pikkus: 100m, 0,25 I:D. mm, min T°C- 60°C; max T°C-360°C /370°C.;joonisel 5.16,5.17. Proov süstitakse seadmesse madalal temperatuuril otse kolonni, kus proovi komponendid kondenseeruvad. Seejärel tõstetakse temperatuuri, proov aurustub ja läbib kolonni. Meetod võimaldab analüüsida kõrgel temperatuuril lagunevaid ebastabiilseid aineid. Aurufaasi kasutatakse lenduvate ühendite analüüsiks kompleksproovides: proovi kohal asuvasse aurufaasi jõuavad ainult lenduvad ühendid, millest osa süstitakse kolonni, joonisel eseli tõstetud gaskromatografiline ja masspektrometrelise näidised 5.19 ja 5.20. [43, 45]

Peak Report TIC					
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Name
1	20.572	20.524	20.612	3634731	Benzo[b]thiophene
2	22.386	22.324	22.446	5110329	Benzo[thiazole, 2-methyl-
3	30.125	30.075	30.169	2019279	Dibenzothiophene
4	33.122	33.072	33.169	1077625	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				11841964	

Joonis 5.19 Tulemus massspektromeeter

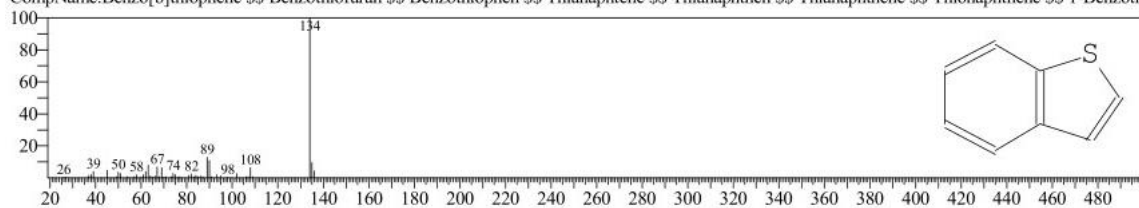




Hit#:2 Entry:5952 Library:NIST08s.LIB

SI:91 Formula:C8H6S CAS:95-15-8 MolWeight:134 RetIndex:1170

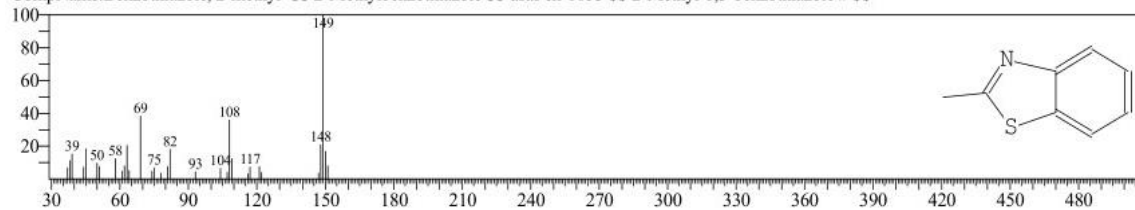
CompName:Benzo[b]thiophene \$\$ Benzothiofuran \$\$ Benzothiophen \$\$ Thianaphtene \$\$ Thianaphthen \$\$ Thianaphthene \$\$ Thionaphthene \$\$ 1-Benzothi



Hit#:1 Entry:8372 Library:NIST08s.LIB

SI:89 Formula:C8H7NS CAS:120-75-2 MolWeight:149 RetIndex:1297

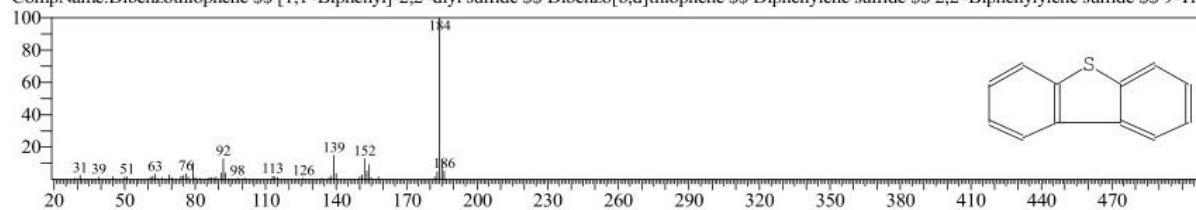
CompName:Benzo[thiazole, 2-methyl- \$\$ 2-Methylbenzothiazole \$\$ usaf ek-1853 \$\$ 2-Methyl-1,3-benzothiazole # \$\$



Hit#:2 Entry:14367 Library:NIST08s.LIB

SI:89 Formula:C12H8S CAS:132-65-0 MolWeight:184 RetIndex:1635

CompName:Dibenzothiophene \$\$ [1,1'-Biphenyl]-2,2'-diyl sulfide \$\$ Dibenzo[b,d]thiophene \$\$ Diphenylene sulfide \$\$ 2,2'-Biphenylene sulfide \$\$ 9-Thi

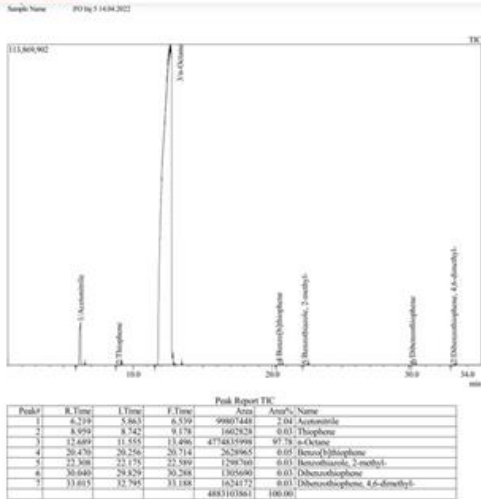


Joonis 5.20 Massspektrometriline analüüs

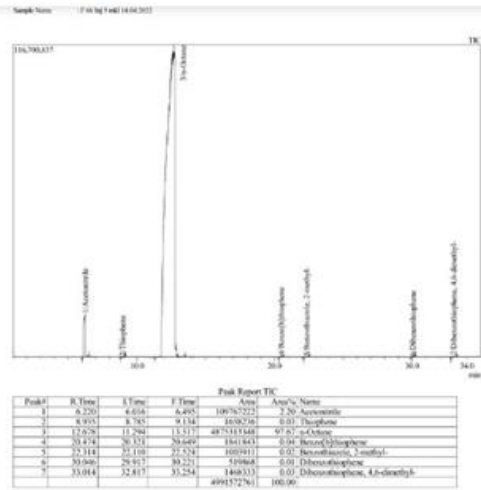
Tabel 5.1 EXCEL tabeli näidis

№	näidised	Segud							
		Benzo[b]thiophene		2-methylbenzothiazole		Dibenzothiophene		4.6-dimethyldibenzo-thiophene	
		Area	% w	Area	% w	Area	% w	Area	% w
<b>INJECTION 5 mkl</b>									
<b>Coefficient</b>		<b>89152981</b>		<b>90984768</b>		<b>81807136</b>		<b>68038267</b>	
1.	AR31-4-1	1842937	<b>0,021</b>	2485150	<b>0,027</b>	1601549	<b>0,020</b>	1907937	<b>0,028</b>
2.	AR32-4-1	1906277	<b>0,021</b>	2603699	<b>0,029</b>	1602681	<b>0,020</b>	1975085	<b>0,029</b>
3.	AR33-4-1	1731762	<b>0,019</b>	2369201	<b>0,026</b>	1635245	<b>0,020</b>	2116037	<b>0,031</b>
4.	AR34-4-1	1826173	<b>0,020</b>	1643067	<b>0,018</b>	1995061	<b>0,024</b>	2499893	<b>0,037</b>
5.	AR35-4-1	1840386	<b>0,021</b>	2524927	<b>0,028</b>	2051556	<b>0,025</b>	2178429	<b>0,032</b>
6.	AR36-4-1	1087269	<b>0,012</b>	1265537	<b>0,014</b>	805323	<b>0,010</b>	989733	<b>0,015</b>
7.	AR37-4-1	1064249	<b>0,012</b>	1262372	<b>0,014</b>	561218	<b>0,007</b>	307904	<b>0,005</b>
8.	AR38-4-1	1073700	<b>0,012</b>	1178157	<b>0,013</b>	536080	<b>0,007</b>	319581	<b>0,005</b>
9.	AR39-4-1	798458	<b>0,009</b>	773614	<b>0,009</b>	184827	<b>0,002</b>	219245	<b>0,003</b>
10.	AR41-4-4	1656221	<b>0,019</b>	1854902	<b>0,020</b>	1271230	<b>0,016</b>	1732382	<b>0,025</b>
11.	AR42-4-4	1652393	<b>0,019</b>	1854130	<b>0,020</b>	1489426	<b>0,018</b>	1905483	<b>0,028</b>
12.	AR43-4-4	1307254	<b>0,015</b>	1350719	<b>0,015</b>	1376135	<b>0,017</b>	1979687	<b>0,029</b>
13.	AR44-4-4	2796333	<b>0,031</b>	2910700	<b>0,032</b>	2791910	<b>0,034</b>	2746554	<b>0,040</b>
14.	AR45-4-4	1882071	<b>0,021</b>	2535515	<b>0,028</b>	1689121	<b>0,021</b>	1689899	<b>0,025</b>
15.	AR46-4-4	1531470	<b>0,017</b>	2075412	<b>0,023</b>	776135	<b>0,009</b>	628097	<b>0,009</b>
16.	AR47-4-4	732946	<b>0,008</b>	613691	<b>0,007</b>	162639	<b>0,002</b>	43047	<b>0,001</b>
17.	AR48-4-4	1049112	<b>0,012</b>	1434637	<b>0,016</b>	137197	<b>0,002</b>	48327	<b>0,001</b>
18.	AR49-4-4	801312	<b>0,009</b>	751783	<b>0,008</b>	76330	<b>0,001</b>	23502	<b>0,000</b>
19.	AR21-4-4	1006383	<b>0,011</b>	1616578	<b>0,018</b>	474554	<b>0,006</b>	260816	<b>0,004</b>
20.	AR22-4-4	963852	<b>0,011</b>	1469464	<b>0,016</b>	300731	<b>0,004</b>	91005	<b>0,001</b>
21.	AR23-4-4	1133439	<b>0,013</b>	1523582	<b>0,017</b>	383340	<b>0,005</b>	201699	<b>0,003</b>
22.	AR24-4-4	1290972	<b>0,014</b>	1255580	<b>0,014</b>	412671	<b>0,005</b>	152500	<b>0,002</b>
23.	AR25-4-4	2261504	<b>0,025</b>	2474862	<b>0,027</b>	777342	<b>0,010</b>	542306	<b>0,008</b>
24.	AR26-4-4	378722	<b>0,004</b>	689010	<b>0,008</b>	112185	<b>0,001</b>	45366	<b>0,001</b>
25.	AR27-4-4	297679	<b>0,003</b>	258405	<b>0,003</b>	135331	<b>0,002</b>	114101	<b>0,002</b>
26.	AR28-4-4	141290	<b>0,002</b>	148765	<b>0,002</b>		<b>0,000</b>		<b>0,000</b>
27.	AR29-4-4	112721	<b>0,001</b>	119295	<b>0,001</b>		<b>0,000</b>		<b>0,000</b>
28.	AR21-1-4	2674868	<b>0,030</b>	3229755	<b>0,035</b>	1466147	<b>0,018</b>	1204761	<b>0,018</b>
29.	AR22-1-4	2879928	<b>0,032</b>	3494595	<b>0,038</b>	1463529	<b>0,018</b>	1133535	<b>0,017</b>
30.	AR23-1-4	2165646	<b>0,024</b>	2306165	<b>0,025</b>	1256226	<b>0,015</b>	1390282	<b>0,020</b>
31.	AR24-1-4	2949667	<b>0,033</b>	3432501	<b>0,038</b>	1668839	<b>0,020</b>	1375478	<b>0,020</b>
32.	AR25-1-4	2537910	<b>0,028</b>	2923324	<b>0,032</b>	1423073	<b>0,017</b>	1270292	<b>0,019</b>
33.	AR26-1-4	3634731	<b>0,041</b>	5110329	<b>0,056</b>	2019279	<b>0,025</b>	1077625	<b>0,016</b>
34.	AR27-1-4	2170775	<b>0,024</b>	2754096	<b>0,030</b>	1366991	<b>0,017</b>	1266875	<b>0,019</b>
35.	AR28-1-4	2537887	<b>0,028</b>	3121260	<b>0,034</b>	1684353	<b>0,021</b>	1131247	<b>0,017</b>
36.	AR29-1-4	2199780	<b>0,025</b>	2663144	<b>0,029</b>	1598264	<b>0,020</b>	1078366	<b>0,016</b>
37.	AR21-3-4	2217227	<b>0,025</b>	2734310	<b>0,030</b>	1288597	<b>0,016</b>	1008175	<b>0,015</b>
38.	AR22-3-4	2302182	<b>0,026</b>	2889601	<b>0,032</b>	1093123	<b>0,013</b>	880437	<b>0,013</b>
39.	AR23-3-4	2210257	<b>0,025</b>	2776702	<b>0,031</b>	1088908	<b>0,013</b>	959627	<b>0,014</b>
40.	AR24-3-4	2289581	<b>0,026</b>	2658351	<b>0,029</b>	2126219	<b>0,026</b>	2845276	<b>0,042</b>
41.	AR25-3-4	455270	<b>0,005</b>	519876	<b>0,006</b>	416071	<b>0,005</b>	384755	<b>0,006</b>
42.	AR26-3-4	2132422	<b>0,024</b>	2359123	<b>0,026</b>	1332965	<b>0,016</b>	1184960	<b>0,017</b>
43.	AR27-3-4	3593551	<b>0,040</b>	6091154	<b>0,067</b>	1516169	<b>0,019</b>	942090	<b>0,014</b>
44.	AR28-3-4	7788358	<b>0,087</b>	9941131	<b>0,109</b>	2203493	<b>0,027</b>	725334	<b>0,011</b>
45.	AR29-3-4	2236249	<b>0,025</b>	2720168	<b>0,030</b>	1617143	<b>0,020</b>	1070848	<b>0,016</b>
46.	AR21-2-4	5760140	<b>0,065</b>	6359427	<b>0,070</b>	3498106	<b>0,043</b>	4522886	<b>0,066</b>
47.	AR22-2-4	5874943	<b>0,066</b>	7135201	<b>0,078</b>	3981789	<b>0,049</b>	4180812	<b>0,061</b>
48.	AR23-2-4	6232027	<b>0,070</b>	7841502	<b>0,086</b>	4619453	<b>0,056</b>	5188097	<b>0,076</b>
49.	AR24-2-4	7196736	<b>0,081</b>	9512377	<b>0,105</b>	6718394	<b>0,082</b>	6140226	<b>0,090</b>
50.	AR25-2-4	3151798	<b>0,035</b>	4113186	<b>0,045</b>	2992962	<b>0,037</b>	3105765	<b>0,046</b>
51.	AR26-2-4	3283144	<b>0,037</b>	4226807	<b>0,046</b>	3346637	<b>0,041</b>	3417793	<b>0,050</b>

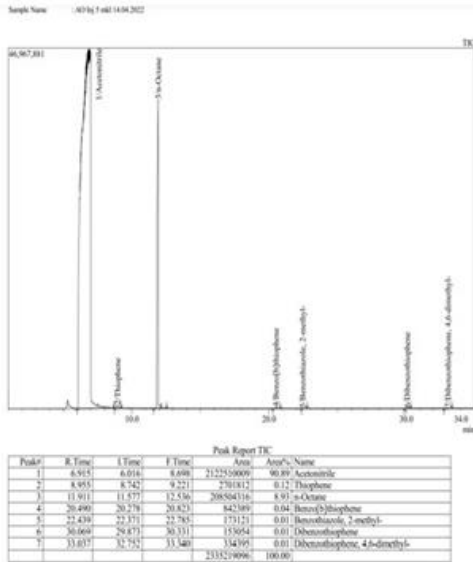
### Kütus ilma



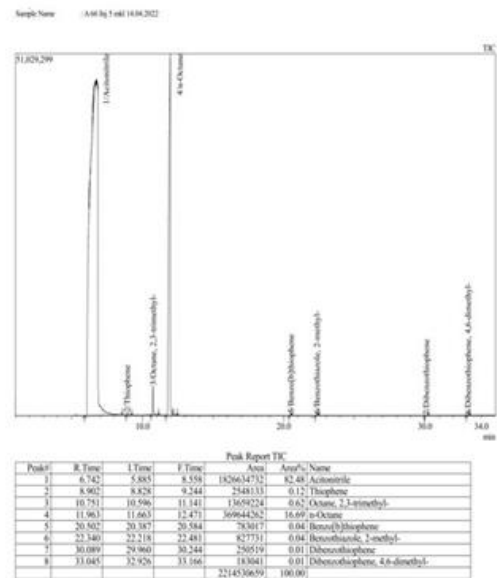
### Kütus UIO-66



### Atsetoniitriil ilma



### Atsetoniitriil UIO 66



### Joonis 5.21 Tulemuste võrdlus

Uurimise käigus selgus, et reaktsioonides ei toimunud katalüütilist oksüdatsiooni, mida näitab ka massispektromeetiline analüüs. Atsetoniitriili faasi analüüs näitas, et väevlit sisaldavad ained said ekstraheeritud. Tänu sellele on väevli sisaldavate ainete osakaal kütuses vähenenud. Joonisel 5.21 ja tabel 5.1 katsed

Selgus, et atsetoniitriil on võimaline ekstraheerida väevliühendeid, vahendades seeläbi eelmainitava hulka kütuses.

### 5.3.2 Massibilansi analüüs

Massibalanssi arvutus toimus mitmes etapis:

#### 1. Massibilansi arvutamine [43]

Kütuses leiduvate väevliainete massiprotsendi järgi arvutati erinevad kütusekogused. Arvutati kolm erinevat kogust ja võrreldi neid massispektromeetrilise analüüsi tulemusega tabel 5.2.

Tabel 5.2 Massibalanss 0,05%; 0,1%; 0,2%

№ 1 Komponent	Komponendid	V, µl	V, %	Tihedus- g/ml	V,ml	Mass ,g	W %	massispektromeetri tulemused
		Tiophene	300	0,586	1,051	0,3	0,3153	0,860
	Dibenzothiophene	250	0,488	1,252	0,25	0,313	0,854	0,81
	2-methylbenzothiazole	250	0,488	1,173	0,25	0,29325	0,800	0,79
	4.6-dimethyldibenzothiophene	150	0,293	1,81	0,15	0,2715	0,741	0,73
	Benzothiophene	270	0,527	1,15	0,27	0,3105	0,847	0,83
	n-Octane	50000	97,618	0,703	50	35,15	0,959	0,92
	<b>SUMMA:</b>	<b>51220</b>	<b>100,000</b>			<b>36,65355</b>		
№ 2 Komponent	Komponendid	V, µl	V, %	Tihedus- g/ml	V,ml	Mass ,g	W %	massispektromeetri tulemused
		Tiophene	250	0,005	1,051	0,25	0,26275	0,726
	Dibenzothiophene	150	0,295	1,252	0,15	0,1878	0,519	0,5
	2-methylbenzothiazole	150	0,003	1,173	0,15	0,17595	0,486	0,46
	4.6-dimethyldibenzothiophene	100	0,197	1,81	0,1	0,181	0,500	0,48
	Benzothiophene	200	0,393	1,15	0,2	0,23	0,636	0,61
	n-Octane	50000	98,328	0,703	50	35,15	0,971	0,96
	<b>SUMMA:</b>	<b>50850</b>	<b>99,221</b>			<b>36,1875</b>		
№ 3 Komponent	Komponendid	V, µl	V, %	Tihedus- g/ml	V,ml	Mass ,g	W %	massispektromeetri tulemused
		Tiophene	200	0,395	1,051	0,2	0,2102	0,584
	Dibenzothiophene	100	0,197	1,252	0,1	0,1252	0,348	0,32
	2-methylbenzothiazole	120	0,237	1,173	0,12	0,14076	0,391	0,36
	4.6-dimethyldibenzothiophene	120	0,237	1,81	0,12	0,2172	0,604	0,58
	Benzothiophene	120	0,237	1,15	0,12	0,138	0,384	0,37
	n-Octane	50000	98,697	0,703	50	35,15	0,977	0,97
	<b>SUMMA:</b>	<b>50660</b>	<b>100,000</b>			<b>35,98136</b>		

**V** - kütuse maht [µl] (kütuse ettevalmistamiseks võetud kogus);

**V,%** - ainete protsent [%];

**q** - tihedus [g/ml];

**V** - kütuse maht [ml];

**m** - mass [g];

**W** - väevliühendite massiprotsent kütuses [%];

**Fuel,MS-resultsv** - kütuse väevliühendite sisalduse massispektromeetriline analüüs [%].

## 2. Kalibreerimine

Valmistati erineva % väävlilahused.

### a. 0,05 % kütusesegu

$$m_{\text{vial taara}} = 2,5584 \text{ g}$$

$$m_{\text{n-Octane}} = 0,6977 \text{ g (1 ml automaatpipett)}$$

$$\frac{0,05 \cdot 0,6977}{100} = 0,000348 \text{ g}$$

$$m_{\text{põhikomponent Tiofeen}} = 0,000348 \text{ g}$$

$$V_{\text{põhiaiaine Tiofeen}} = \frac{0,000348}{1,05} = 0,000331 \text{ ml} = 0,331 \mu\text{l}$$

$$m_{\text{kaal}} = 0,0002 \text{ g}$$

- Benso[b]tiofeen: 0,0009 g
- 2-metüül bensotiasool:  $\frac{0,000348}{1,173} = 0,00029 \text{ g} = 0,29 \mu\text{l}$

$$m_{\text{kaal}} = 0,0016 \text{ g}$$

- 4,6-dimetüül dibensotiofeen: 0,0018 g  
Dibensotiofeen: 0,0042 g

Tabel 5.3 Kalibreerimine 0,05 %

Kalibreerimine: 0,05%	Komponent	V, ml,mg	V, %	q, g/ml	V,ml	m,g	W %	Kütus,MS- tulemus
	Tiofeen	0,331	0,033	1,051	0,0003	0,0003	0,049	0,38
	Dibensotiofeen	4,200	0,417	1,252	0,0042	0,0053	0,737	0,43
	2-metüülbensotiasool	0,290	0,029	1,173	0,0003	0,0003	0,048	0,33
	4.6-dimetüülbensotiofeen	1,800	0,179	1,810	0,0018	0,0033	0,457	0,07
	Bensotiofeen	0,900	0,089	1,150	0,0009	0,0010	0,145	0,41
	n-oktaan	1000	99,254	0,703	1,0000	0,7030	98,564	98,38
	<b>SUMMA:</b>	<b>1008</b>	<b>100</b>			<b>0,7130</b>		

**b. 0,1 % Kokkusegatud kütusesegu** $m_{\text{viaali mass}} = 2,6071 \text{ g}$  $m_{\text{n-Octane}} = 0,7054 \text{ g (1 ml automaatpipet)}$ 

$$\frac{0,1 \cdot 0,705}{100} = 0,0007054 \text{ g}$$

 $m_{\text{põhikomponent Tiofeen}} = 0,0007054 \text{ g}$ 

$$V_{\text{põhiaine Tiofeen}} = \frac{0,0007054}{1,05} = 0,000671 \text{ ml} = 0,67 \mu\text{l}$$

 $m_{\text{kaa I}} = 0,0004 \text{ g}$ 

- Benso[b]tiofeen: 0,0018 g
- 2-metüül bensotiasool:  $\frac{0,0007054}{1,173} = 0,00060 \text{ g} = 0,601 \mu\text{l}$

 $m_{\text{kaal}} = 0,0013 \text{ g}$ 

- 4,6-dimetüül dibensotiofeen: 0,0007 g
- Dibensotiofeen: 0,0031 g

Tabel 5.4 Kalibreerimine 0,1 %

kalibreerimine: 0,1%	Komponent	V, ml,mg	V, %	q, g/ml	V,ml	m,g	W %	Kütus,MS- tulemus
	Tiofeen	0,67	0,067	1,051	0,0007	0,0007	0,099	0,25
	Dibensotiofeen	0,36	0,036	1,252	0,0004	0,0005	0,064	2,12
	2-metüülbensotiasool	1,19	0,118	1,173	0,0012	0,0014	0,197	3,23
	4.6-dimetüülbensotiofeen	1,80	0,179	1,810	0,0018	0,0033	0,459	0,28
	Bensotiofeen	0,40	0,040	1,150	0,0004	0,0005	0,065	0,77
	n-oktaan	1000	99,560	0,703	1,0000	0,7030	99,116	93,35
	<b>SUMMA:</b>	<b>1004</b>	<b>100</b>			<b>0,7090</b>		

### c. 0,2 % Kokkusegatud kütusesegu

$$m_{\text{viaali mass}} = 2,5804 \text{ g}$$

$$m_{\text{n-Octane}} = 0,7001 \text{ g (1 ml automaatpipet)}$$

$$\frac{0,2 \cdot 0,7001}{100} = 0,00140 \text{ g}$$

$$m_{\text{põhikomponent Tiofeen}} = 0,000140 \text{ g}$$

$$V_{\text{põhiaiaine Tiofeen}} = \frac{0,000140}{1,05} = 0,00133 \text{ ml} = 1,33 \mu\text{l}$$

$$m_{\text{kaal}} = 0,0002 \text{ g}$$

- Benso[b]tiofeen: 0,0014 g
- 2-metüülbensotiasool:  $\frac{0,00140}{1,173} = 0,001193 \text{ g} = 1,19 \mu\text{l}$

$$m_{\text{kaal}} = 0,0025 \text{ g}$$

- 4,6-dimetüül dibensotiofeen: 0,0040 g
- Dibensotiofeen: 0,0036 g

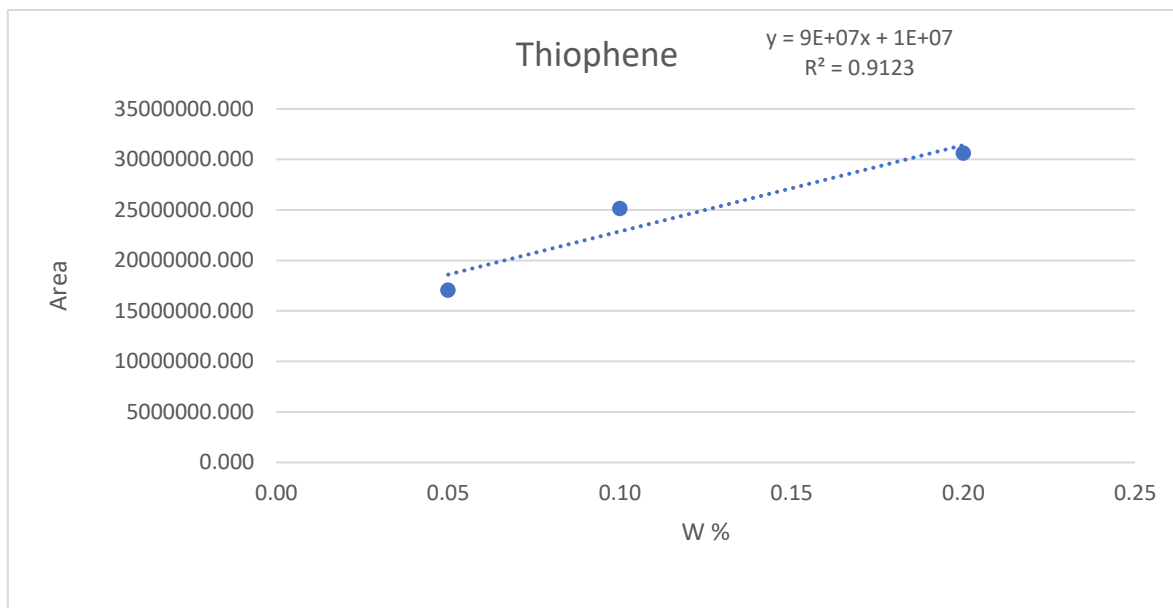
Tabel 5.5 Kalibreerimine 0,2%

Kalibreerimine: 0,2 %	Komponent	V, ml, mg	V, %	q, g/ml	V,ml	m,g	W %	Fuel,MS- results
	Tiofeen	1,40	0,14	1,05	0,0014	0,001471	0,21	0,47
	Dibensotiofeen	0,00	0,00	1,25	0,000004	0,000005	0,00	2,33
	2-metüülbensotiasool	1,19	0,12	1,17	0,001190	0,001396	0,20	1,13
	4.6-dimetüülbensotiofeen	0,00	0,00	1,81	0,000004	0,000007	0,00	0,47
	Bensotiofeen	0,00	0,00	1,15	0,000001	0,000002	0,00	0,41
	n-oktaan	1000,00	99,74	0,70	1,000000	0,703000	99,59	97,16
	<b>SUMMA:</b>	<b>1002,60</b>	<b>100,00</b>			<b>0,71</b>		

### 3. Kalibreerimisgraafiku koostamine

Täpsete tulemuste saamiseks viidi läbi kalibreerimine. Teatud segulahused loodi erinevates protsentides, teostati arvutused ja võrreldi andmetega. Arvutuste põhjal koostati graafik.

Graafikud koostati masspetrometrilise analüüsi tulemuste põhjal, millest võeti iga aine piigi pindala.



Graafik 5.2 Tiofeeni kalibreerimine pindala järgi

#### 4. Valemi järgi arvutamine

##### **Tiofeeni pindala: 17069854- 0,05 %**

$$y = 9 \cdot 10^7 \cdot X + 1 \cdot 10^7$$

$$x = \frac{y - 1 \cdot 10^7}{9 \cdot 10^7}, \text{ kus } y - \text{pindala}$$

$$y = S \text{ pindala}$$

$$x = \text{massiprotsent}$$

$$x = \frac{17069854 - 1 \cdot 10^7}{9 \cdot 10^7} = 0,07855\%$$

##### **Tiofeeni pindala: 25167975 - 0,1 %**

##### **Tiofeeni pindala: 25167975 - 0,1 %**

$$y = 9 \cdot 10^7 + 1 \cdot 10^7$$

$$x = \frac{y - 1 \cdot 10^7}{9 \cdot 10^7}$$

$$y = S \text{ pindala}$$

$$x = \text{massiprotsent}$$

$$x = \frac{25167975 - 1 \cdot 10^7}{9 \cdot 10^7} = 0,1685\%$$

##### **Tiofeeni pindala: 30654578 - 0,2 %**

$$y = 9 \cdot 10^7 + 1 \cdot 10^7$$

$$x = \frac{y - 1 \cdot 10^7}{9 \cdot 10^7}$$

$$y = S \text{ pindala}$$

$$x = \text{massiprotsent}$$

$$x = \frac{30654578 - 1 \cdot 10^7}{9 \cdot 10^7} = 0,2295\%$$

Kalibreerimise alusel koostati graafikud ja koostati masspetromeetrilise analüüsi tulemuste põhjal, millest võeti iga aine piigi pindala.

Tiofeeni näide:

0,05% tipu pindala.

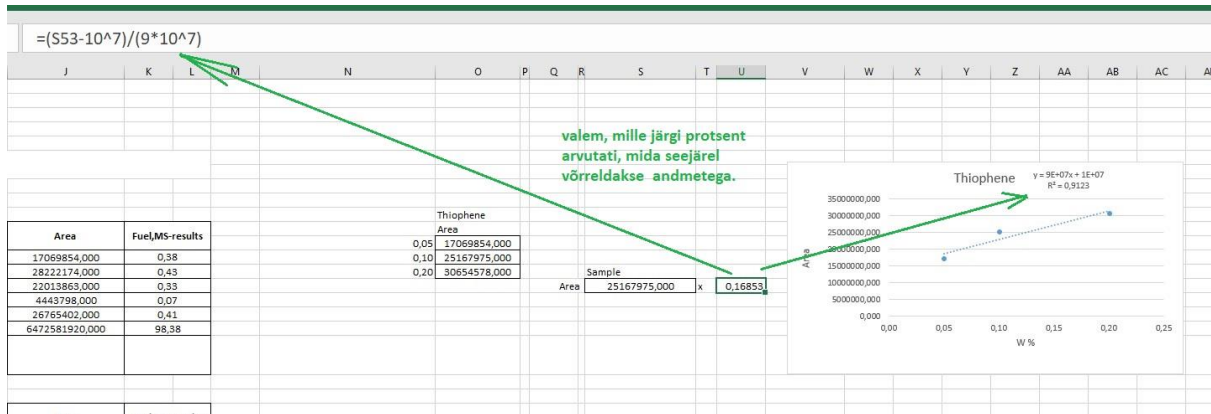
0,01% tipu pindala,



0,02% tipu pindala.

Koostati graafik, valem järgi arvutati väävlisisalduse protsent kütuses ja võrreldi esmase kalibreerimise ja arvutustega. Saadi tippude pindalad. Piikide pindaladest koostati graafikud sirgjoonte kujul.

Tabel 5.6 valemite selgetused



## 5. Võrdleva analüüsi läbiviimine.

Tabel 5.7 Komponentide sisaldus kütuses

		ppmw	mass (mg)	volume (µl)	density (g/ml)	MW	mmol	W%
liquid	Thiophene	500	69,50	67,21	1,034			0,04988
solid	BT	500	69,50					0,04988
solid	DBT	500	69,50					0,04988
liquid	2 MBT	500	69,50	59,25	1,173	149,02	10356,89	0,04988
solid	4,6 DMDBT	500	69,50					0,04988
	Total		0,00					
			mass (gr)	volume (ml)	density (g/ml)			
	n-Dodecane		0		0,744			
	n-Octane		139	200	0,695			
			139347,5					

Võeti esimesed ja sekundaarsed kalibreerimise andmed. Arvestati välja kütuse massisisaldus ja võrreldi neid omavahel.

- 1) Piigi pindala võeti esmasest andmestikust ja arvutati valemi abil. Saadi teada sisu protsent.
- 2) Peale viimast analüüsi tehti samad arvutused, uue kalibreerimise jaoks.

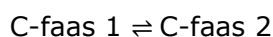
Tabel 5.8 võrdlustega massibalanss

Nimetus	Atsetonitriil, %	Metall-organiline võrestruktuur, %
Tiofeen	37,84 %	46,9%
4,6-dimethüüldibensotiofeen	76,1%	1,7%

## Jaotuskoefitsiendi arvutamine

Kõige olulisem eraldusmeetodite rühm kasutab analüüdi või segava aine selektiivset eraldamist kahe segunematu faasi vahel.

Kui viime lahustunud ainet C sisaldava faasi kontakti teise faasiga, eraldub lahustunud aine kahe faasi vahel, nagu on näidatud järgmises tasakaalureaktsioonis:



Reaktsiooni tasakaalukonstant:

$$K = \frac{C_{\text{org.f}}}{C_{\text{küt.f}}} = \frac{C_3}{C_1}$$

nimetatakse jaotuskonstandiks või jaotuskoefitsiendiks.

Kui K on piisavalt suur, liigub lahustunud aine faasist 1 faasi 2. Kui jaotuskoefitsient on piisavalt väike, jääb lahustunud aine faasi 1. Kui viime kahte lahustunud ainet sisaldava faasi kontakti teise faasiga, on lahustunud ainete eraldamine võimalik, kui K on soodne ainult ühele lahustunud ainetest. Faaside füüsikalised olekud määratakse eraldusprotsessi kirjeldamisel, kusjuures esimesena on loetletud proovi sisaldav faas. Näiteks kui proov on vedelas faasis ja teine faas on tahke, hõlmab eraldamine vedela ja tahke faasi eraldamist.

## Ekstraheerimine kahe faasi vahel

Liigi ühest faasist teise viimise protsessi nimetame ekstraheerimiseks. Lihtsad ekstraktsioonid on eriti kasulikud eraldamiseks, kui ainult ühel komponendil on soodne jaotuskoefitsient. Mitmed olulised eraldusmeetodid põhinevad lihtsal ekstraheerimisel, sealhulgas vedelik-vedelik, vedelik-tahke, tahke-vedelik ja gaas-tahke ekstraheerimisel.

Kütuse kontsentratsioon enne töötlust:

- tiofeen - 0,14;
- bensotiofeen - 0,214;
- 2-metüülbensotiasool - 0,148;
- dibensotiofeen - 0,203;
- 4,6 dimetüüldibensotiofeen - 0,248.

Tabel 5.9 Asetonitrili kontsentratsioon pärast töötlust

ACN faasis	Kontsentratsioon	
Komponent:	Kütus	Atsetonitrili faas
Tiofeen	0,14	0,03
Bensotiofeen	0,214	0,016
2-metüülbensotiasool	0,148	0,01
Dibensotiofeen	0,203	0,012
4,6-dimetüüldibensotiofeen	0,248	0,08

Tabel 5.10 Atsetonitrili kontsentratsioon iga komponent

Tiofeen	0,214
Bensotiofeen	0,075
2-metüülbensotiazole	0,068
Dibensotiofeen	0,059
4.6-dimetüüldibenzo-tiofeen	0,323

ÜLDINE:

Atsetonitril: 0,148

Kütus:0,953

Jaotustegur orgaanilises faasis ekstraheeritud väävliühendite kontsentratsiooni ja kütusefaasis väävliühendite kontsentratsiooni suhe: **0,155**

Kütuse kontsentratsioon enne töötlust.

Tiofeen- 0,14

Bensotiofeen-0,214

2-metüülbensotiazole-0,148

Dibenzotiofeen-0,203

4,6 dimetüüldibensotiofeen-0,248

Tabel 5.11 n-Octan kontsentratsioon pärast töötlus

n-oktaan	Kontsentratsioon	
	Kütus	n-oktaan
Komponent:		
Tiofeen	0,14	0,09
Bensotifeen	0,214	0,074
2-metüülbenzotiazole	0,148	0,05
Dibensotiofeen	0,203	0,082
4,6-dimetüüldibensotiofeen	0,248	0,065

Tabel 5.12 n-Octan kontsentratsioon iga komponent

Tiofeen	0,643
Bensotifeen	0,346
2-metüülbenzotiazole	0,338
Dibensotiofeen	0,404
4,6-dimetüüldibensotiofeen	0,404

**ÜLDINE:**

Atsetonitriil: 0,361

Kütus:0,953

Jaotustegur orgaanilises faasis ekstraheeritud vävliühendite kontsentratsiooni ja kütusefaasis vävliühendite kontsentratsiooni suhe: **0,378**

**JÄRELDUS:**

Hüpotees oksüdatsioonist ei pidanud paika, see näitab, et ekstraktsioon töötas väga hästi.

## KOKKUVÕTE

Kütuse põlemisproduktide põhjustatud õhusaaste on üks meie aja globaalsetest probleemidest. Suitsugaaside allikate omadused, nende keemiline koostis ja teke. Vääveldioksiidi ja süsinikmonoksiidi, hõljuvate osakeste ja oksiidide mõju. Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli mudelikütuse valmistamine ja selles olevate väävliühendite määramine metallorgaaniliste võrestruktuuridega, oksüdatsiooni katalüütilise reaktsiooni käigus.

Sellele järgneva reaktsioonisaagiste uurimine gaasikromatograafia-massispektromeetria seadmel väävliühendite tuvastamise eesmärgil. Töö põhietapid: teoreetilise kirjandusega tutvumine, sünteeskütuse valmistamine; metallorgaanilist võrestruktuurid süntees; katseseeriade läbiviimine; katsetulemuste töötlemine gaasikromatograafia abil ja andmete analüüs. Uuringud on viidud läbi TalTech Virumaa kolledži Põlevkivi kompetentsikeskuse kütuste tehnoloogia teadus- ja katselaboratooriumis.

Töös oli valmistatud ja uuritud mudelikütus. Enne mudelikütuse valmistamist, analüüsi puhtuse huvides, analüüsiti puhtaid väävliit sisaldavaid aineid massispektromeetria abil. Koostatti ja arvutati lahendused erinevates protsentides mudelikütuse edasiseks uurimiseks. Mudelikütust analüüsiti pärast valmistamist massispektromeetrial. Analüüs näitas, kui palju väävliit sisaldab toorkütus. Saadi tulemused, mille põhjal nad viisid seejärel läbi edasise uurimistöö. Reaktsiooni puhtus ja massispektromeetria analüüs näitasid suuri piikide pindalasiid. Analüüs näitas, kui palju väävliit sisaldab mudelikütus.

Samuti oli uuritud ja sünteesitud metallorgaanilised võrestruktuurid: UiO-66; UiO-67; UiO-66-NH<sub>2</sub>; UiO-66-NO<sub>2</sub>. Saadud tulemusi on näha piltidel, kus on näidatud UiO-66 metallorgaaniline võrestruktuur.

Edasises töös viidi läbi katalüütilise oksüdatsiooni meetod. Oksüdatsiooni katalüütilis viidi läbi erinevatel temperatuuridel ja aegadel, erinevate metallorgaaniliste võrestruktuuridega. Uurimise käigus selgus, et reaktsioonides ei toimunud katalüütilist oksüdatsiooni, mida näitab ka massispektromeetrialine analüüs. Atsetonitrili faasi analüüs näitas, et väävliit sisaldavad ained said ekstraheeritud. Tänu sellele on väävliit sisaldavate ainete osakaal kütuses vähenenud.

## SUMMARY

Air pollution from the products of fuel combustion is one of the global problems of our time. Properties of flue gas sources, their chemical composition and formation. Effects of sulfur dioxide and carbon monoxide, suspended particles and oxides. The aim of this master's thesis was to prepare a model fuel and to determine the sulfur compounds in it with organometallic lattice structures during the oxidation catalytic reaction.

Subsequent investigation of reaction yields on a gas chromatography-mass spectrometry apparatus for the detection of sulfur compounds. The main stages of the work: getting acquainted with the theoretical literature, preparation of synthetic fuel; organometallic lattice synthesis; performing test series; processing of test results by gas chromatography and data analysis. The research has been carried out in the fuel technology research and testing laboratory of the Oil Shale Competence Center of TalTech Virumaa College.

The model fuel was manufactured and studied in the work. Before making the model fuel. For the sake of purity of the analysis. Pure sulfur-containing substances were analyzed by mass spectrometry. Developed and calculated solutions in different percentages for further research of the model fuel. The model fuel was analyzed on a mass spectrometer after preparation. The analysis showed how much sulfur the crude fuel contains. The results were obtained, on the basis of which they then carried out further research. Reaction purity and mass spectrometry analysis showed large peak areas. The analysis showed how much sulfur the model contains.

Organometallic lattice structures were also studied and synthesized. Organometallic lattice structures MOF were synthesized: UiO-66; UiO-67; UiO-66-NH<sub>2</sub>; UiO-66-NO<sub>2</sub>. The result was seen in the photo showing the organometallic lattice structures of UiO-66. In the further work, the catalytic oxidation method was performed. The catalytic oxidation was performed at different temperatures and times with different organometallic lattice structures. After analysis by mass spectrometry, the result was immediately positive. The peak and area percentage report showed a reduction in the sulfur content of the fuel.

It has been confirmed that it is not possible to reduce the sulfur content of the fuel under such conditions. During the year, a model fuel with an organometallic lattice structure was processed and studied by the catalytic oxidation method. The result was achieved in six months and was studied. During the study, the concentration of sulfur compounds in the fuel was determined using acetonitrile as the solvent. Calculations show that acetonitrile extracted trophen 37% and 4,6-dimethyldibenzothiophene 97%. Only 61% of thiophene and 1% of 4,6-dimethyldibenzothiophene were extracted from the organometallic lattice structures. Depending on the amount of fuel and the conditions, each substance is capable of reacting and extracting. The important conditions are: temperature, humidity, fuel quantities and mixtures

## KASUTATUD ALLIKAD

- [1] Keskkonnaministeerium, „Keskkonnaministeerium,“ 10 10 2021. Available: <https://envir.ee/>. [Kasutatud 10 oktoober 2021].
- [2] S. Hui ja e. al., „Development of microwave assisted oxidative desulfurization of petroleum oil: A review,“ 2018. [Kasutatud 10 oktoober 2021].
- [3] Ali, „Removal of dibenzothiophenes from fuels by oxy desulfurization,“ 2008. [Kasutatud 10 oktoober 2021].
- [4] R. teataja, „Nõuded vedelkütusele,“ 2010. [Kasutatud 13 oktoober 2021].
- [5] Keskkonnaministri, „Vedelkütustele esitatavad keskkonnanõuded,“ 2005. [Kasutatud 15 oktoober 2021].
- [6] K. Mäesalu, „Surugaasi kasutamine transpordis ja selle keskkonnamõju,“ 2010. [Kasutatud 1 jaanuar 2022].
- [7] P. Atkins, „Keemia alused: teekond teadmiste juurde,“ 2021. [Kasutatud 1 jaanuar 2022].
- [8] A. Trikkel, „Keemia alused: teekond teadmiste juurde,“ 1996.
- [9] A. Review, 1996. [Kasutatud 1 jaanuar 2022].
- [10] V. Kallast, „Aatomi ehitus, keemiline side,“ 1997.
- [11] A. Trikkel, „Keemia alused,“ 2004.
- [12] D.-s. Zhao, „Optimization of oxidative desulfurization of dibenzothiophene using acidic ionic liquid as catalytic solvent,“ 2009. [Kasutatud 1 jaanuar 2022].
- [13] Z. Ismagilov, „Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels,“ 2011. [Kasutatud 1 jaanuar 2022].
- [14] V. F. a. J. B. Hulea, „Mild oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over containing molecular sieves a very efficient method for removing aromatic sulfur compounds from fuels,“ 2001. [Kasutatud 7 jaanuar 2022].
- [15] Y. Kazumasa, „Oxidation of dibenzothiophenes in an organic biphasic system and its application to oxidative desulfurization of light oil,“ 2001. [Kasutatud 7 jaanuar 2022].
- [16] J. Xue, „Deep desulfurization of fuels catalyzed by surfactant type decatungstates using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant,“ 2009. [Kasutatud 1 veebruar 2022].
- [17] Energiatalgud.ee, „Energeetika ja keskkond,“ 2021. [Kasutatud 1 veebruar 2022].
- [18] Energiatalgud, „Kütuste põletamine,“ 2021. [Kasutatud 1 veebruar 2022].
- [19] Energiatalgud, „Energeetika ja keskkond,“ 2021. [Kasutatud 1 veebruar 2022].
- [20] energiatalgud, „Kütuseliigid,“ 2021. [Kasutatud 1 veebruar 2022].

- [21] energiatalgud.ee, „Keskonna ülevaade. Kesknainfo,“ 2021. [Kasutatud 9 veebruar 2022].
- [22] energiatalgud.ee, „energiatalgud.ee,“ detsember 2021. [Kasutatud 6 veebruar 2022].
- [23] P. W. BRANCH, „audiparts,“ What is a catalyst in a car, and what are its functions?, detsember 2019. [Kasutatud 3 märts 2022].
- [24] L. A. LLC, „<https://www.legaladvantage.net/blog/overview-different-types-catalysts/>,“ november 2017. [Kasutatud 3 märts 2022].
- [25] B. C. Encyclopedia, „Chempedia info,“ oktoober 2021. [Kasutatud 17 märts 2022].
- [26] President, „riigiteataja,“ seadused, määrused, 17 märts 2010. [Kasutatud 17 märts 2022].
- [27] Keskkonnaministeerium, „envir,“ 19 mai 2005. [Kasutatud 17 märts 2022].
- [28] W. Danhong, „Oxidative desulfurization of fuel oil,“ 2003. [Kasutatud 17 märts 2022].
- [29] „Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels,“ 2022. [Kasutatud 19 märts 2022].
- [30] L. Jiarong, „Oxidative desulfurization of fuel by supported heteropolyacid catalysts,“ 2012. [Kasutatud 23 märts 2022].
- [31] A. D. K. Javadi Rashad, „Desulfurization of heavy oil,“ 2011. [Kasutatud 23 märts 2022].
- [32] M. Taddei, UiO-66: a Case Study Metal-Organic, Paul Scherrer Institut, 2016.
- [33] Ж. Д. Анатольевич, 2018. [Kasutatud 3 aprill 2022].
- [34] M. J. Katz, „A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives†,“ A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives, 2013. [Kasutatud 3 aprill 2022].
- [35] A. J. Howarth, „Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal–Organic Frameworks,“ 2017. [Kasutatud 3 aprill 2022].
- [36] A. Basilie, Chapter 6 The catalytic cycle, 1995.
- [37] R. A. Bailey, ENCYCLOPEDIA OF chemistry, 1995.
- [38] A.T.Lebedev, Mass spectrometry in organic chemistry, Russia, 2022.
- [39] И. дивизия, Газовый хроматограф, Япония, 2010.
- [40] Z. J. Brown, „General procedures, materials, and instrumentations,“ 2013. [Kasutatud 25 november 2021].
- [41] U. o. W. Susan Swapp, „[https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html),“ Scanning Electron Microscopy (SEM), 2021. [Kasutatud 27 aprill 2022].



- [42] A. Biochemist, „<https://www.biosciencenotes.com/scanning-electron-microscope-sem/>,“ Scanning Electron Microscope (SEM), 2018. [Kasutatud 27 aprill 2022].
- [43] B. M. Муллера, GAASIKROMATOGRAAFIA KÄSIRAAMAT, 1987.
- [44] S. Direct, „Gas Chromatography Mass Spectrometry,“ 2016. [Kasutatud 4 märts 2022].
- [45] K. Japan, „System User's Guide,“ %1 *Gas Chromatograph*, Japan, 2001-2008 Shimadzu Corporation, 2016, p. 402.
- [46] A. R. L. a. C. S. M. Frances, „Oxidative desulphurisation of oils hydrogen and heteropolyanioncatalysis,“ *Molecular catalysis*, 1997.
- [47] C. K. J. J. a. J. To Nancy, „chemistry,“ %1 *Encyclopedia of Chemistry*, New York, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 2005, p. 353.

**LISAD**