



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Virumaa kolledž

**Heterotsükliliste väevliühendite fotokatalüütiline
oksüdatiivne väevlitustamine metall-orgaanilist
võrestruktuuri kasutades**

**Photocatalytical oxidative desulfurization of heterocyclic sulfur
compounds using metal-organic framework as a photocatalyst**

EDKR16/17 ÕPPEKAVA LÕPUTÖÖ

Üliõpilane: Tanel Mõistlik

Üliõpilaskood: 193220

Juhendaja: Allan Niidu, abiprofessor
tenuuris

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö 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.....

Autor:

/ allkiri /

Töö vastab rakenduskõrgharidusõppe lõputööle/magistritööle esitatud nõuetele

"...." 20.....

Juhendaja:

/ allkiri /

Kaitsmisele

lubatud

"...." 20.....

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ nimi ja allkiri /

LIHTLITSENTS LÕPUTÖÖ ÜLDSUSELE KÄTTESAADAVAKS TEGEMISEKS JA REPRODUTSEERIMISEKS

Mina Tanel Mõistlik (sünnikuupäev: 06.05.1999)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose fotokatalüütiline oksüdatiivne väävlitustamine, 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.

1. Olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

2. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta kolmandate isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ja teistest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

TalTech Inseneriteaduskond Virumaa kolledž

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Tanel Mõistlik, 193220

Õppekava, peeriala: EDKR16/17, Keemiatehnoloogia

Juhendaja(d): Rakendusliku keemia professor, Allan Niidu, allan.niidu@taltech.ee;
doktorant-nooremteadur, Bijan Barghi, bijan.barghi@taltech.ee

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Heterotsükliiliste väavliühendite fotokatalüütiline oksüdatiivne väavlitustamine metall-orgaanilist võrestruktuuri fotokatalüsaatorina kasutades

(inglise keeles) Photocatalytical oxidative desulfurization of heterocyclic sulfur compounds using metal-organic framework as a photocatalyst

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Fotokatalüütilise katsestendi kavandamine ja konstrueerimine
2. Heterotsükliiliste väavliühendite fotokatalüütiline oksüdeerimine
3. Heterotsükliiliste väavliühendite ekstraheerimine

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjandusallikate ülevaate ja teoreetilise osa koostamine	31.03.23
2.	Eksperimentaalse osa teostamine ja analüüsiandmete töötlemine	20.04.23
3.	Lõputöö vormistamine ja viimistlemine	01.05.23

Töö keel: eesti

Lõputöö esitamise tähtaeg: "08" mai 2023a

Üliõpilane: Tanel Mõistlik

"01" märts 2023a

/allkiri/

Juhendaja: Allan Niidu

"01" märts 2023a

/allkiri/

Programmijuht: Antonina Zguro

"01" märts 2023a

/allkiri/

SISUKORD

EESSÕNA	7
SISSEJUHATUS	9
1. VEDELKÜTUSTE VÄÄVLITUSTAMISE TÄHTSUS	11
2. FOTOKATALÜÜTILISE OKSÜDATIIVSE VÄÄVLITUSTAMISE ALUSED	12
2.1 PODS-i tsooniteoreetiline mehhanism	12
3. METALL-ORGAANILISTE VÕRESTRUKTUURIDE OLEMUS.....	14
3.1 Ajalooline ülevaade.....	15
3.2 Tuvastamine.....	16
4. ADSORPTSIOONITEOORIA.....	18
4.1 Adsorptsiooni ja desorptsiooni isotermid.....	18
4.2 Eripind.....	18
4.3 Pooride ja isotermide klassifikatsioon	20
4.3.1 Füsiisorptsiooni isotermide klassifikatsioon	21
5. EKSPERIMENTAALNE OSA.....	23
5.1 Reagendid ja materjalid	23
5.2 Mudelkütuse ettevalmistamine	23
5.3 MOF-i süntees ja karakteriseerimine.....	26
5.3.1 Spektrofotomeetria.....	27
5.3.2 Pulberröntgendifraktsioon.....	29
5.3.3 Infrapunaspetskoopia	29
5.3.4 Eripind ja pooride jaotus	31
5.3.5 Skanneeriv elektronmikroskoopiline analüüs	35
5.4 Katsestendi põhiseadmete ja tarvikute ülevaade	37
5.5 Katsestendi ülesehitus	38
5.5.1 Katseseeriade töömeetodid ja järjestikulised etapid.....	42
5.6 Katsete ülevaade.....	45
6. KATSETE TULEMUSED JA ARUTELU	47
6.1 Gaasikromatograafia seadmed	48
6.2 GC analüüside tulemused	51
KOKKUVÕTE	55
SUMMARY.....	56
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	57
Lisa 1 Ekstraktsiooni katse (TM22-7-1)	60
Lisa 2 UV-A katse (TM22-9-1)	67

Lisa 3 UV-vis katse (TM22-10-1)	73
Lisa 4 UV-C katse (TM22-11-1)	80
Lisa 5 Katsete temperatuurikõverad	85

EESSÕNA

Lõputöö teema „Fotokatalüütiline oksüdatiivne väävlitustamine” sõnastati juhendaja Allan Niidu ja kaasjuhendaja Bijan Barghi algatusel.

Lõputöö autor teostas uurimistööd ning üldandmete kogumist TalTech Virumaa Kolledži Põlevkivi Kompetentsikeskuse rakendusliku keemia töörühma uurimislaborites.

Autor avaldab tänu lõputöö juhendajale Allan Niidule, EDKR16/17 õppekava programmijuhile Antonina Zgurole, kaasjuhendajale Bijan Barghi-le, rakendusliku keemia töörühma laborijuhatajale Moonika Ferschelile ja rakendusliku keemia töörühma keemiainsenerile Anastassia Raagile.

Võtmesõnad: kütused, väävlitustamine, heterotsüklilised väävliühendid, ultraviolettkiirgus, keelutsoon, metall-orgaaniline võrestruktuur, gaasikromatograafia diplomitöö.

LÜHENDITE JA TÄHISTE LOETELU

2-MBT – 2-metüülbensotiasool

4,6-DMDBT – 4,6-dimetüüdibensotiofeen

AcN – atsetonitriil

BET – Brunauer Emmet Teller-i (eripind)

BT – bensotiofeen

DBT – dibensotiofeen

DMF – dimetüülformamiid

FID – leek – ionisatsiooni detektor

FPD – leek – fotomeetriline detektor

FTIR – Fourier-i teisendusega infrapunaspektroskoopia

GC – gaasikromatograafia

GC-FPD – gaasikromatograafia leek – fotomeetriline detektor

GC-MS – gaasikromatograafia massidetektor

H₂BDC – tereftaalhape

MOF – metall-orgaaniline võrestruktuur

MS - massidetektor

N-okt – *n*-oktaan

ODS – oksüdatiivne väävlitustamine

PODS – fotokatalüütiline oksüdatiivne väävlitustamine

PPMW – massiosakest miljoni kohta

PXRD - pulberröntgendifraktsioon

SEM – skanneeriv elektronmikroskoopia

Th – tiofeen

UV-A – lähi-ultraviolettkiirgus

UV-C – kaug-ultraviolettkiirgus

UV-vis - ultravioletne-nähtav kiirgus (spektrofotomeetria)

SISSEJUHATUS

Fotokatalüütiline oksüdatiivne väävlitustamine (PODS, ingl *photocatalytic oxidative desulfurization*) on väävlitustamise tehnoloogiates hulgas üks keskkonnasõbralikemaid protsesse, mis tingib kaasa väävliühendite eemaldamisele kütustest. Fotokatalüütilise oksüdatiivse väävlitustamise põhiolemus seisneb väävliühendite oksüdeerimisel ioniseeriva valgusenergia toimel. Selle protsessi aluseks on spetsiaalsed fotokatalüsaatorid, mis suudavad valgusenergia abil käivitada redoksreaktsioone. Üks levinumaid fotokatalüsaatoreid, mida on uuritud ning kasutatud paljudes teadusartiklites kirjeldatavatest fotokatalüütilise oksüdatiivse väävlitustamise protsessis, on titaaniumdioksiid (TiO_2). Siiski esineb TiO_2 -e puhul teatud probleeme, mis piiravad selle efektiivsust ning selektiivsust teatud väävliühendite suhtes. Tavapärase fotokatalüsaatorite asendamiseks on metall-orgaanilised võrestruktuurid (MOF-id, ingl *metal-organic frameworks*) välja pakutud kui paljulubavad alternatiivid fotokatalüütilisel väävlitustamisel.

Töö eesmärk oli teostada heterotsükliiliste väävliühendite, tiofeeni (Th), bensotiofeeni (BT), dibensotiofeeni (DBT) ning 4,6-dimetüülbensotiofeeni (4,6-DMDBT) fotokatalüütilist oksüdatsiooni kasutades selleks autori poolt kavandatud ning ülesseatud katsestendi, mida kirjeldatakse töö eksperimentaalses osas. Th, BT, DBT ja 4,6-DMDBT sulfoonsed produktid, mida antud töös soovitakse gaasikromatograafia (GC) abil kindlaks teha on vastavalt sulfoleen, bensotiofeen-5,5-dioksiid (BTO_2), dibensotiofeen-5,5-dioksiid (DBTO_2) ja 4,6-dimetüüldibensotiofeen-5,5-dioksiid (4,6-DMDBTO₂).

Töö teoreetilises osas kirjeldatakse fotokatalüütilise väävlitustamise protsessi aluseid väävliühendite ekstraktsiooni ja oksüdatsiooni kontekstis. Lisaks antakse ülevaade MOF-ide olemuse ning ajaloo kohta. Töös kirjeldatakse adsorptsiooniteooriat, et anda ettekujutus autori fotokatalüütiliste katseseeriade jaoks sünteesitud titaani sisaldava MOF-i TiO_2 -UiO-66 teostatud eripinna mõõtmise kohta. Eripinna mõõtmine ning selle väärtuse teadmine on oluline MOF-i omaduste karakteriseerimisel. Eksperimentaalses osas kirjeldatakse ning võrreldakse lõputöö ning Yang Wang et al. teadusartikli „*A dual-functional UiO-66/TiO₂ composite for water treatment and CO₂ capture*” raames sünteesitud võrestruktuuride karakteristikuid ultravioletse-nähtava spektrofotomeetria, pulberröntgendifraktsiooni, Fourier-i teisendusega infrapunaspetskoopia, gaasi sorptsooni analüüsi ning skanneeriva elektronmikroskoopia abil. Töö eksperimentaalses osas kirjeldatakse lisaks autori poolt kavandatud ning ülesseatud fotokatalüütilist katsestendi, selle põhiseadmeid ning tarvikuid. Kirjeldatakse katsestendiga töötamise etappe ning töömeetodeid ning tuuakse esile katseseeriade gaasikromatograafia tulemused, mille põhjal saab kinnitada

autori PODS protsessi tingimustel hüpoteetiliselt tekkivaid ning soovitud oksüdatsiooniprodukte.

1. VEDELKÜTUSTE VÄÄVLITUSTAMISE TÄHTSUS

Fossiilsete transportkütuste (nt diisli) väävlitustamine on keskkonna jätkusuutlikuse kontekstis oluline, sest kütustes sisalduvad väävliühendid nagu näiteks tioolid, sulfiidid, disulfiidid, merkaptaanid^[1: 6949] ja tiofeenid muunduvad sise põlemismootorites vääveldioksiidiks (SO₂). Hiljutiste regulatsioonide kohaselt märgitakse vedelkütuste lubatud väävliühendite kontsentratsioon 10 ppm (osakest miljoni kohta) piiresse. [2: 1947]

SO₂, eraldudes atmosfääri, on aluseks happvihmade tekkimisele ning sellel on negatiivsed tagajärjed ümbritsevale elukeskkonnale ning lisaks käitub SO₂ mürgina teatud katalüsaatorite suhtes [1:6949]. Selleks, et täita majanduslikke kriteeriumeid ja keskkonnanõudeid madala väävlisisaldusega kütuste suhtes, on uuritud mitmeid erinevaid kuluefektiivseid oksüdatiivseid väävlitustamise meetodeid [2: 1948].

Oksüdatiivne väävlitustamine (ODS), mille käigus väävlitustamise tase küündib teatatavalt paari minuti jooksul 98%-ni ning mida viiakse läbi madalatel temperatuuridel vahemikus 60 - 80°C ja normaalrõhul (1 atm) [2: 1948]. ODS ja oksüdatiivse-ekstraktiivse väävlitustamise (OEDS) meetodites võidakse kasutada oksüdantidena erinevaid peroksüühendeid, lämmastikdioksiide ja osooni [2: 6949]. ODS-i puhul on katalüsaatoritena kasutatud erinevaid titaani sisaldavaid soolasid, silikaate, oksiide ja MOF-e [3: 1015].

Bioloogiline oksüdatiivne väävlitustamine (BODS), mis vaatamata kõrgele väävlitustamise tasemele (100%) on raskendatud aeglase reaktsioonikiiruse (>24h) tõttu [2: 1948].

2. FOTOKATALÜÜTILISE OKSÜDATIIVSE VÄÄVLITUSTAMISE ALUSED

Fotokatalüütiline oksüdatiivne väävlitustamine on kergõlide selektiivne väävlitustamise meetod, mis toimub ümbritseva õhu temperatuuril ja atmosfäärirõhul. Selles protsessis on väävliühendite oksüdatsioon tingitud valgusenergiast, mida saadakse kasutades PODS protsessis ultraviolettkiirgust (UV-kiirgus). PODS on kuluefektiivususe ja keskkonna jätkusuutlikuse kontekstis soovitud, kuna selles nähakse potentsiaali ümbritseva valguse e päikeseenergia ära kasutamisel [2: 1948].

PODS protsess eeldab molekulaarse hapniku kasutamist oksüdandina muude orgaaniliste ja anorgaaniliste oksüdantide asemel [1: 6949]. Üldjuhul väävlitustamise protsessides laialdaselt rakendatava vesinikperoksiidi kasutamisega kaasnevad suuremad kulutused ja väheneb protsessiga kaasnev kemikaaliohutus [3: 1015]. Gaetano Deduali et al. „*Requirements for effective photocatalytic oxidative desulfurization of a thiophene-containing solution using TiO₂*“, teadusartiklis, milles lõplik saavutatud väävlitustamise tase DBT suhtes oli 91% ning BT suhtes 64%, kasutati oksüdandina vesinikperoksiidi, mille optimaalne kontsentratsioon oli 0,7% v/v (mahuprotsent) [2:1947].

PODS-i puhul puudub vajadus vesiniku (H₂) järgi, mida kasutatakse naftast saadud kergõlide hüdrodesulfuriseerimisel (HDS). HDS on enim kasutatav väävlitustamise protsess naftatööstuses, kuid see ei ole piisavalt kuluefektiivne heterotsükliiliste väävliühendite nagu näiteks dibensotiofeeni (DBT) väävlitustamisel. DBT töötlemise keerukus tuleneb selle steerilisest takistusest ning selles sisalduvate väävli ja süsiniku vaheliste (S-C) sidemete stabiilsusest. [2: 1948]

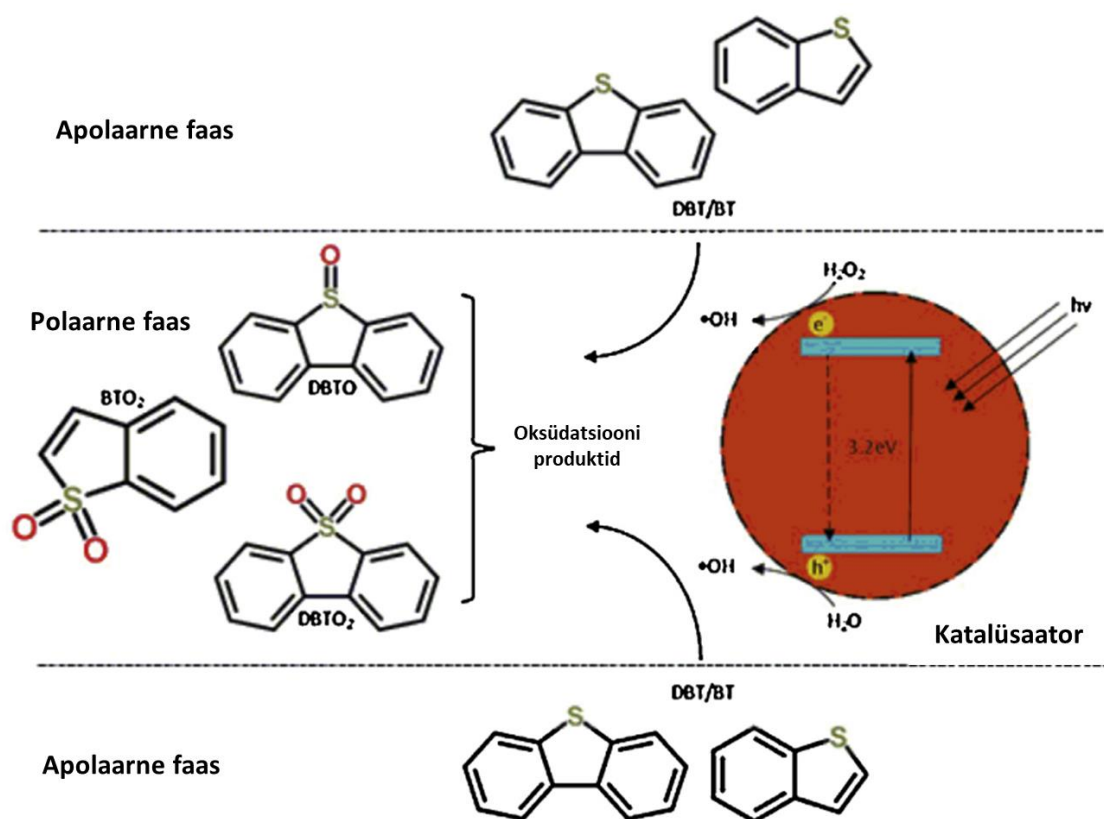
2.1 PODS-i tsooniteoreetiline mehhanism

Reaktsioonisegus oleva fotokatalüsaatori kiiritamisel, kasutades selleks kindla lainepikkusega ioniseerivat valgust, eralduvad tsooniteooria kohaselt katalüsaatori pinnalt vabad ja ülireaktiivsed hüdroksüradikaalid (*OH) ning hüperoksiidioonid (O₂^{•-}), mis vastutavad väävliühendite oksüdatsioonimehhanismi eest. Hüperoksiidioon, mis on samuti ülireaktiivne osake, tekib süsteemi sisestatava hapniku adsorbeerumisel fotokatalüsaatori pinnale. Literatuuris kirjeldatavad fotokatalüsaatorid, mida PODS-i puhul on kasutatud, on titaan(IV)oksiid (TiO₂), mitmefaasiline raud(III)oksiid (Fe₂O₃) ja mesoporsed süsiniknitriidid. MOF-ide kui fotokatalüsaatorite rakendamine PODS-is on uus ja potentsiaalirohke uurimisala. [1: 6954].

Eeldusel, kui fotokatalüüsi protsessis kasutatav lähtesegu koosneb bensotiofeenide rikkast apolaarsest faasist, polaarsest lahusti faasist ja tahkest katalüsaatori faasist,

oleks PODS-i lühidalt selgitatud mehhanism järgnev: rakendades ioniseerivat valgusenergiat, toimub heterotsükliiliste väevliühendite oksüdeerumine fotokatalüsaatori ja kütuse/lahusti piirpinnal ning tekivad kõrgema polaarsusega sulfoonid, mis seejärel ekstraheeruvad polaarsemasse lahusti faasi. [2: 1954] Minoo Bagheri et al. teadusartiklis „A MoO_3 -Metal-Organic Framework Composite as a Simultaneous Photocatalyst and Catalyst in the PODS Process of Light Oil” kirjeldab, kuidas vastava katalüsaatoriga (MT-5 fotokatalüsaator) on võimalik DBT oksüdatsiooniprodukt edasi mineraliseerida ja sadestada sulfaatse soolana [1: 6955].

Allolev Joonis 1.1 iseloomustab Gaetano Deduali et al. teadusartiklis^[3] kirjeldatavat BT ja DBT fotokatalüütilise oksüdatsiooni mehhanismi, kus lähteainete ekstraktsioon ja oksüdatsioon on tingitud kasutatavast keemilisest oksüdandist (antud juhul vesinikperoksiidist), UV-kiirgusest ja titaan(IV)oksiidist (TiO_2). Polaarset faasi iseloomustab antud juhul vesi (H_2O). [2: 1954]



Joonis 1.1 Illustratiivne dibensotiofeeni ja bensotiofeeni fotokatalüütiline oksüdatsiooni mehhanism [2: 1954]

Tsooniteooria kohaselt, kui TiO_2 adsorbeerib 3.2 või rohkem elektronvolti energiat, siis toimub aines elektronide ergastumine ja nende liikumine valentstsoonist juhtivustsooni, mis põhjustab vesinikperoksiidi ja vee lõhustumist hüdroksiidradikaalideks. [2: 1953]

3. METALL-ORGAANILISTE VÕRESTRUKTUURIDE OLEMUS

MOF-id on mitmesuguste erinevate omadustega kristalliinsete hübriidmaterjalide^[4: 3610] liigitus, mis on tänaseks suuresti pärinud teadus- ja arendustegevuse tähelepanu retikulaarkeemia kontekstis [5: 1738; 6: 9]. MOF'ide kristallstruktuurid võivad olla ühe, kahe- või kolmemõõtmelised, mis koosnevad erinevatest metall-ioonide sõlmedest (ka klastrid^[4: 3610]), mis on omakorda koordinatiivselt seotud polütoopsete orgaaniliste ligandide e „linkeritega” [5: 1738].

Karboksülaat linkeritel põhinevaid MOF-e karakteriseerivad omadustelt nende suur eripind ja permanentne^[6: 10] poorsus, mida saab süstemaatiliselt „tuunida, funktsionaliseerida”, muutes karboksüülhappe ligandide geomeetriat ja suurust [7: 1034]. MOF'ide omadused sõltuvad lisaks kasutatavast metalli tüübist nende struktuurides [5: 1738]. Viimaste aastate jooksul on suurt tähelepanu saavutanud tsirkooniumi sisaldavad tereftalaadid (e karboksülaadid), triviaalnimetusega UiO-66 ja selle derivaadid. Need ühendid koosnevad heksameersetest oktaedrulistest klastritest (ka oksoklastrid), mida ühendavad 12 tereftalaadi linkerit. [4: 1]

Tsirkooniumil põhinev UiO-66 (valemiga $[Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6]$) sünteesiti esimest korda kasutades solvotermilist meetodit, mille puhul kasutati metalliklastri saamiseks tsirkoonium(IV)kloriidi ($ZrCl_4$) ja linkeri saamiseks benseen-1,4-dihapet (H_2BDC). UiO-66 solvotermilise sünteesi käigus orienteeruvad Zr^{6+} katioonid heksatuumalisteks $[Zr_6O_4(OH)_4]^{12+}$ klastriteks, mis ühinevad 12 dikarboksülaat linkeriga, moodustades kuubilise topoloogiaga MOF-i. UiO-66 poorid jagatakse topoloogiliselt kahte gruppi: oktaedrillised poorid diameetriga ca 11 Å (ångströmi) ja tetraedrillised poorid diameetriga ca 8 Å [8: 12578]

Teadustööde varasemates etappides esile toodud karboksülaatidel põhinevate MOF'ide kujundatav eripind oli vahemikus 600 kuni >5000 m²/g. Viidatud struktuuriandmed, mis kinnitaksid väidetud/sünteesitud ühendi poorsuse ulatust, on sageli teadustöodes välja toodud puudulikult. Poorsuse ulatuse täpseks määramiseks vajalik struktuuriinfo saadakse adsorptsiooni ja desorptsiooni isotermidest. [4: 1034]

MOF'ide uurimisalaste rakenduste alla kuuluvad: gaaside ladustamine ja vabastamine, gaaside eraldamine, heterogeenne^[4: 3610] katalüüs (katalüsaatori faas on erinev lähteainete või produktide faasidest), ravimite manustamine, ionvahetus, keemiline lahutamine, valgusenergia kogumine, keemiarelvade hävitamine, seireandurite arendamine ning õhu ja vee puhastamine toksilistest ühenditest. [9: 26]

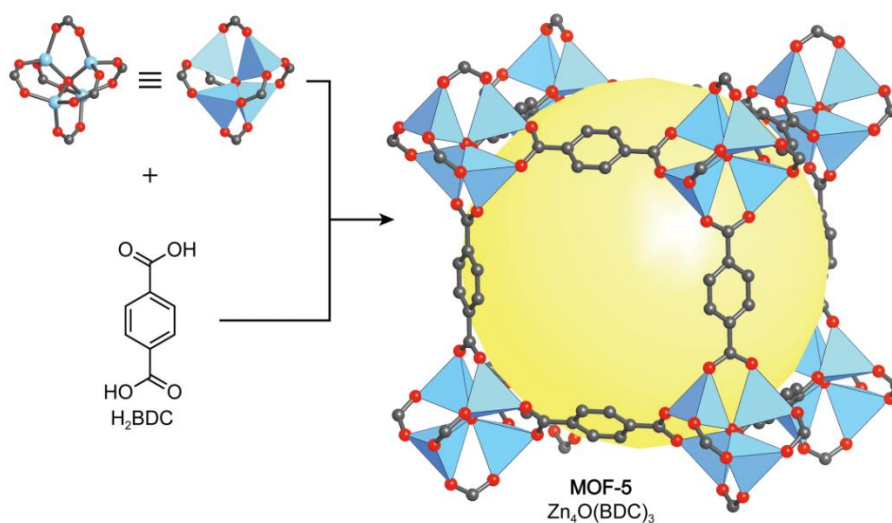
3.1 Ajalooline ülevaade

On täheldatud, et MOF-ide sünteesimine on välja arenenud materjalikeemiast, mis keskendus tol ajal tseoliitide uurimisele ja koordinatiivsetele polümeeridele [5: 935].

1965. aastal ilmus informatsioon koordinatiivsete polümeeride kohta, mis koosnesid di- ja tetratoopilistest karboksüülhappe linkeritest, mis olid omakorda koordinatiivselt ühendatud di-, tri- või tetravalentsete metallidega. Alates 1990 aastal suundus teadlaste huvi poorsetele struktuuridele, mis koosnesid anorgaanilistest ja orgaanilistest osadest. Tähtis on märkida, et Hoskins ja Robson, aastatel 1989 ja 1990, seadsid oma teadustööde raames ettekujutusi MOF-ide kohta, millele seniks on tõestust leidnud erinevad teadlased üle maailma. Hoskins-i ja Robson-i visioon seisnes kõrge poorsusega ja madala tihedusega materjalides, mis omavad kõrget keemilist-, mehaanilist ja termilist stabiilsust ning mida on võimalik kasutada ioonvahetuse materjalina, molekulaarsõelana ja katalüsaatorina. [9: 26]

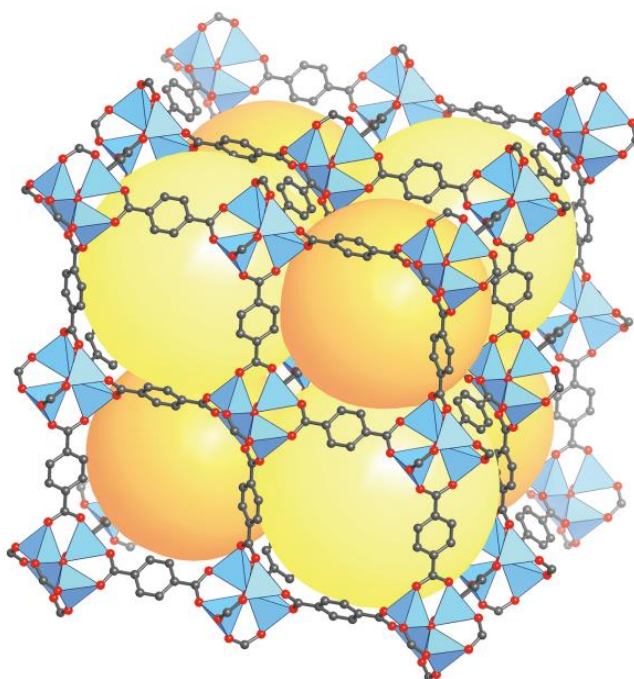
Kuna esialgsed saavutatud sidemed linkerite ja klastrite vahel ei olnud piisavalt stabiilsed, siis kaasnes vajadus viia läbi MOF-i süntees leebemates tingimustes, s.t nt teostades madalatel temperatuuridel lähteainete reageerimist ja produktide kristalliseerimist (peamiselt sellel tingimusel põhines Hoskins-i ja Robson-i uurimistöö) [10: 935]. Uurimisalase valdkonna arengut aeglustas MOF-ide permanentse poorsuse ebapüsivus, mis oli tingitud MOF-i „kokkuvarisemisest” peale solvendi eemaldamist pooridest [11: 276].

1999. aastal Omar M. Yaghi et. al poolt esile toodud ning üks esimesi ja nüüdseks uurituim heksaeedrilise topoloogiaga MOF-5 (IRMOF-1, $[Zn_4O(BDC)_3](DMF)_x$)^[12:19] (vt Joonis 3.1) näitas seevastu püsivat poorsust ning kristallstruktuuri säilimist peale solvendi eemaldamist selle pooridest [9: 26].



Joonis 3.1 Primitiivse heksaeedrilise MOF-5 iseloomustus [12: 19]

Vasakul üleval on kujutatud tsinkatsetaadi ($Zn_4(O)O_{12}C_6$) klastrid: vasak klaster (aatomite tähistus: tsink (Zn) - helesinisega; hapnik (O) - punasega; süsinik (C) - halliga); parempoolne klaster samastub esimesega, kuid nüüd kujutab see tsingi aatomite asemel nelja tsinkoksiidi (ZnO_4) helesinisega märgitud tetraeedrit. Noolest paremal olev ühikstruktuur iseloomustab kaheksat tsinkatsetaadi klastrit (joonisel on näha seitset), mida ühendavad tereftaalhappe (H_2BDC ; MOF-i struktuuris nüüd tereftalaat) linkerid. Helekollane sfäär läbimõõduga 15.1 Å iseloomustab poori klastri ja tereftalaadi vahel. [12: 19]



Joonis 3.2 Laiendatud MOF-5 struktuur, mis kujutab kahte erinevat poori suurust: helekollane sfäär on läbimõõduga 15.1 Å, tumekollane sfäär on läbimõõduga 11.0 Å; läbimõõtude erinevus tuleneb klastrite vastaspooltel olevate linkerites sisalduvate fenüülrõngide^[12, 19] asetusest, mille kahe-suunaline nurk üksteise suhtes on 90° [12: 23]

3.2 Tuvastamine

Tänaseks sünteesitud MOF-ide arv küündib mitmete tuhandeteni, kuid küsimusi tekitab, millised nendest on parimad kandidaadid valitud rakendusala del. Kuna uute sünteesitud MOF-ide arv on pidevas kasvujärgus, siis ei ole ajalisel otstarbekas tuvastada kõrge potentsiaaliga materjale, kasutades ainuüksi eksperimentaalseid meetodeid. Kõrge tootlikusega arvutuslikud sõeluuringud on eriti olulised just materjali gaasi ladustamise ja gaasi eraldamise võimekuse ennustamisel. Molekulaarsimulatsioonide teostamise puhul nõutakse kõigepealt MOF-i kristallograafilist informatsiooni (CIF, ingl *Crystallographic Information File*). Sünteesitud MOF-id hoiustatakse infokujul ja

kuuetähelise viitekoodiga Cambridge'i struktuurilisse andmebaasi (CSD, ingl *Cambridge Structural Database*), mis sisaldab erinevate kristallstruktuuride sissekandeid (2023. aasta seisuga on sissekannete koguarv 1210797 ^[13: 1]). [14: 9594]

CSD andmebaasi sisestatud MOF-ide puhul tekitab keerukust fakt, et paljudes MOF struktuurifailides (kui ka reaalses MOF-ides) säilivad sünteesi käigus kasutatud lahusti molekulid, mille praktiline eemaldamine paljudest MOF-idest võib põhjustada defekte struktuuris. Enne molekulaarsimulatsioonide teostamist on hädavajalik, et lahusti molekulid eemaldatakse, eesmärgiga tekitada vabad poorid adsorbaatmolekulide jaoks. Kui materjal sünteesitakse eksperimentaalselt ja parameetreid varieerides, siis võivad esineda struktuurseid defekte, mistõttu kantakse CSD andmebaasi topoloogilisi duplikaate sellest materjali variandist. Defektid nagu vesinike aatomite puudumine, aatomite ebakorrapära, ja/või nende ülekattumine, võivad pakkuda uut uurimisainet, kuid üldiselt raskendavad need samuti simulatsioonide teostamist. [14: 9594]

MOF-ide arv, mille puhul on võimalik ja otstarbekas praktiliselt teostada struktuurseid korrekture, on tundavamalt väiksem CSD andmebaasi sissekantud MOF-ide koguarvust. Tihtipeale tugineb sarnaste MOF-ide määramine visuaalsele kontrollile, kuid üldiselt on see otstarbetu, arvestades kui palju erinevaid struktuure hetkel esineb. Seega rakendatakse algoritme, mis automaatselt avastavad sarnaseid struktuure. Simulatsiooni-valmis materjalide vähesuse tõttu loodi 2014. aastal (CoRe, ingl *Computation Ready*) MOF andmebaas, mis alustas CSD-st võetud 60000 MOF-iga. Nendele MOF-idele rakendatud algoritmid välistasid liigselt ebakorrapärased materjalid ning alles jäi seega 4764 arvutuslikult-valmis MOF-i. [14: 9594]

4. ADSORPTSIOONITEOORIA

Adsorptsiooni defineeritakse kui molekulide, aatomite või ionide küllastumist piirpinna (erinevate faaside kokkupuute pind) lähedal, seega gaaside adsorptsioon leiab aset tahke aine pinna läheduses ja väljaspool tahke aine struktuuri. Siinkohal ei tohi segi ajada mõistet adsorptsioon, mille puhul molekulid läbivad sorbendi pinna ja liiguvad selle sisemusse. Adsorptsiooni vastupidist nähtust nimetatakse desorptsiooniks, mis iseloomustab adsorbeeritud hulga vähenemist. Adsorbeeritud olekus olevat ainet nimetatakse adsorbaadiks. Vastupidiselt nimetatakse adsorbendiks ainet, mis koondab enda pinnale adsorbaati. Adsorbaat võib olla gaasi- või vedelas faasis. Adsorptsiooni liigitatakse füüsiliseks adsorptsiooniks (füsiosorptsioon) ja keemiliseks adsorptsiooniks (kemosorbtsioon). Füüsiosorptsiooni puhul liigub gaasiline adsorbaat adsorbendi pinnale. Kemosorptsiooni puhul tekivad lisaks uued keemilised sidemed. [15: 1053].

Adsorptsioon on sarnane pindpinevusele, kus pinnaenergiat vaadeldakse mingi tahke aine (adsorbendi) pinna suhtes. Adsorbendi seesmised molekulid igas suunas sidemetega seotud, mistõttu on molekulidevahelised jõud tasakaalus. Vastupidiselt, on adsorbendi pindmised molekulid seotud vaid sisemiste aatomitega, mistõttu on molekulidevahelised jõud adsorbendi pinnal tasakaalust väljas. [16: 1]

4.1 Adsorptsiooni ja desorptsiooni isotermid

Adsorptsiooni isoterm näitab aine pinnal adsorbeerunud gaasi hulka mingil suhtelisel rõhul ja konstantsel temperatuuril. Suhteline rõhk on gaasi osarõhu ja küllastunud aururõhu suhe (p/p^0). Desorptsiooni isoterm näitab aine pinnalt desorbeeruva gaasi hulka. [15: 1053 - 1054].

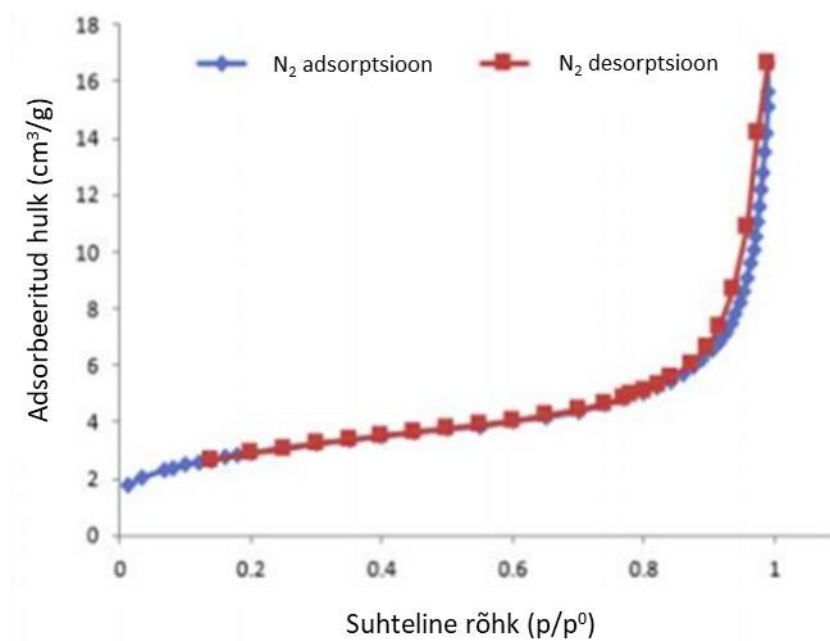
Suhtelist rõhku kasutatakse isotermide koostamisel, kuna see välistab rõhu liigset muutumist isegi vähesel temperatuuri muutumisel. Näiteks muudab 0,1 K temperatuuri muutus lämmastiku küllastunud aururõhu 760 mm Hg-lt kuni 800 mm Hg-ni. Suhtelise rõhu skaala on $0 < p/p^0 < 1$ ehk seega kui suhteline rõhk on 1, siis adsorbendi kogu olemasolev pindala on täidetud adsorbaadiga. [17: 1]

4.2 Eripind

Gaasi adsorptsiooni ja desorptsiooni kasutatakse tahke või pulbrikujul materjali eripinna mõõtmiseks [17: 1]. Tüüpiliselt kasutatakse lämmastiku adsorptsiooni madalal temperatuuril (77K või 195°C). Tahke aine eripinna määramiseks võetakse sellest proov ning seda töödeldakse kuumuse ja vaakumiga, et eemaldada adsorbeerunud jääkained. Järgnevalt jahutatakse proov vaakumis 77 K (N_2 keemistemperatuur) juures) ning sellele doseeritakse sammhaaval lämmastiku, mis adsorbeerub proovi pinnale. Peale igat

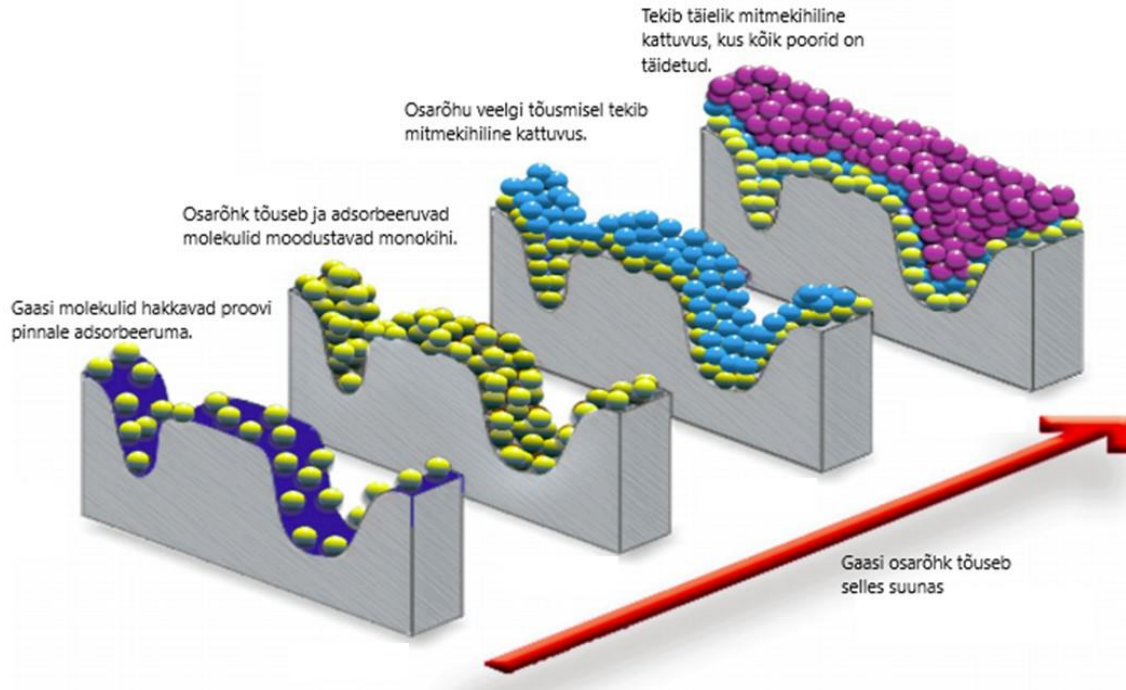
doseerimist mõõdetakse igal rõhu sammul sorbeerunud N_2 hulk ning need mõõtmised moodustavad isotermide trendi. [16: 1]

Joonis 4.1 iseloomustab TiO_2 lämmastiku adsorptsiooni isoterme (sinine trend) ja desorptsiooni isoterme (punane trend). Y-telg kannab adsorbeerunud ja desorbeerunud gaasi hulka, mille tüüpiline mõõtühik on cm^3/g (näitab sorbeerunud lämmastiku mahulist hulka ühes grammis tahkes aines). X-teljel on suhteline rõhk $0 < p/p_0 < 1$. [18: 585]



Joonis 4.1 Titaan(IV)oksiidi N_2 adsorptsiooni ja desorptsiooni isotermid [18: 585]

Adsorbeerunud gaasi hulga abil on võimalik leida aine eripind ning kuna osarõhu suurenedes molekulid adsorbeeruvad aine pinnale mitmes kihis (vt Joonis), siis kasutatakse BET (Brunauer-Emmet-Teller) teooriat eripinna arvutamiseks [16: 1; 17: 1].



Joonis 4.2 Adsorbeeruva gaasi jaotus poorse aine pinnal [16: 1]

4.3 Pooride ja isothermide klassifikatsioon

Gaasi, nt lämmastiku adsorptsiooni^[16: 1] ja desorptsiooni kasutatakse lisaks tahke või pulbrikujul materjali poorisuuruse, pooriruumala ja poorijaotuste mõõtmiseks. Tõstes gaasi osarõhku adsorptsioonil, kondenseerub gaas esmalt kõige väiksemates poorides. Osarõhku tõstetakse kuni kõik poorid on gaasiga küllastunud. Seejärel vähendatakse sammhaaval gaasi osarõhku, mistõttu gaas hakkab süsteemist aurustuma. Võib juhtuda, et adsorbeeritud hulk on erinev desorbeeritud hulgast, siis ilmneb adsorptsiooni hüsterees ehk teisisõnu adsorptsiooni ja desorptsiooni kõverad ei ühti. Analüüsidis isotherme ja nende hüstereesi on võimalik kindlaks teha pooride suurus, ruumala ja pindala. [16:1]

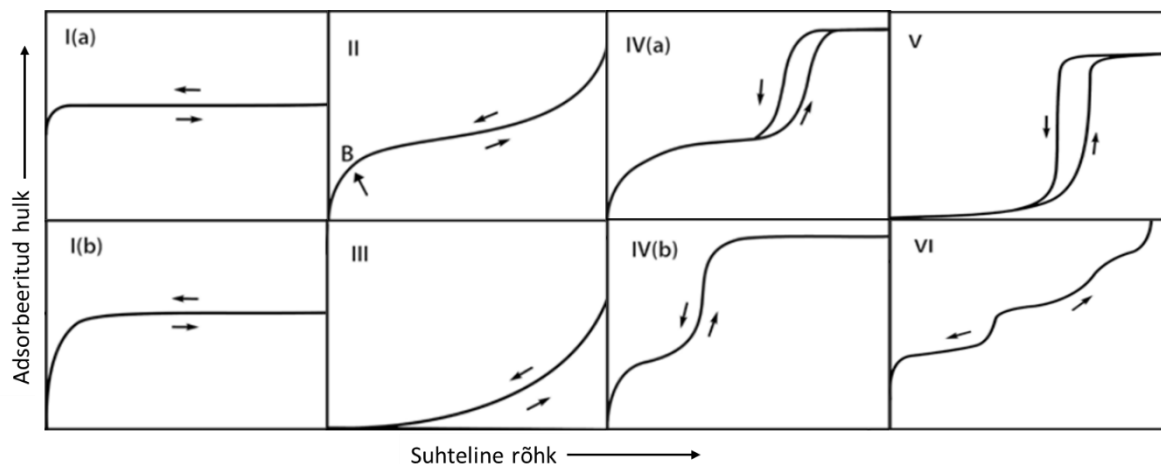
Hüsterees võib esineda, kui pooride ava on väiksem kui nende sisemus (nt pudeli kuju). Need poorid täituvad adsorptsioonil kondenseerunud gaasiga ning jäävad desorptsioonil täidetuks kuni teatud rõhuni. [15: 1060]

Gaaside füsiorsorptsioonil on tähtis teada erinevaid pooride liigitusi nende suuruste järgi. IUPAC (Rahvusvaheline Puhta ja Rakenduskeemia Liit) liigitab poore järgmiselt:

- 1) mikropoorid – läbimõõduga alla 2 nm;
- 2) mesopoorid – läbimõõduga 2 nm kuni 50 nm;
- 3) makropoorid – läbimõõduga üle 50 nm [15: 1054].

4.3.1 Füsiorsorptsiooni isothermide klassifikatsioon

IUPAC eristas 1985. aastal kuute erinevat füsiorsorptsiooni isothermi tüüpi (vt Joonis 4.3).



Joonis 4.3 IUPAC-i füsiorsorptsiooni isothermide klassifikatsioon; paremale suunatud nool isothermi all iseloomustab adsorptsiooni ja vasakule suunatud nool desorptsiooni [15: 1058]

I tüüpi isothermid (vt Joonis 4.3, „I(a)” ja „I(b)”) on omased mikropoorsetele tahkistele nagu näiteks aktiveeritud süsi, tseoliidid ja teatud poorsed oksiidid. I tüüpi isothermi kõver on p/p^0 telje suhtes nõgus ning sellel adsorbeeritud gaasi hulk jääb konstantseks kui suhteline rõhk läheneb ühele. Kõvera järsk tõus tüüp I(a) isothermidel on tingitud mikropooridest (läbimõõduga alla ~ 1 nm ehk mitte suuremad kui adsorbaatmolekulide läbimõõt), mis täituvad väga madalal suhtelisel rõhul. Lisaks eristatakse tüüp I(b) isotherme, mille pooride suurusjaotus sisaldab laiemaid mikropoore ja tõenäoliselt ka kitsaid mesopore (läbimõõduga alla 2,5 nm). [15: 1059]

II tüüpi isotherm (vt Joonis 4.3, „II”) on madalal suhtelisel rõhul kumer p/p^0 telje suhtes ja muutub nõgusaks kui $p/p^0 \rightarrow 1$. Punkti B ümbrus iseloomustab, et adsorbeerunud gaas on täies mahus moodustanud adsorbaadi monokihi. Kõvera nõgus tõus peale punkti B viitab sellele, et adsorbaadi monokihile hakkab tekkima polükiht. II tüüpi isothermid on omased enamuse gaaside sorbeerumisel mittepoorsetel või makropoorsetel materjalidel. [15: 1059]

III tüüpi isotherm (vt Joonis 4.3, „III”) on terve p/p^0 telje suhtes kumer ning seetõttu ei saa tuvastada adsorbaadi monokihi tekkimist. Molekulidevahelised (adsorbent-adsorbaat) vastastikmõjud on nõrgad, mistõttu adsorbaatmolekulid jagunevad ebaühtlaselt ja kogunevad klastritena adsorbendi aktiivsematesse tsentritesse. III tüüpi isothermid on omased mittepoorsetele või makropoorsetele materjalidele. [15: 1059]

IV tüüpi isothermid (vt Joonis 4.3, „IV(a)” ja „IV(b)”) seostuvad mesopoorsete materjalidega. Tüüp IV isothermide monokihi ja polükihi teke sarnaneb tüüp II isothermidel, kuid nüüd esineb poorides kapillaarne kondensatsioon, mis tähendab, et

gaas järsult kondenseerub pooridesse küllastunud aururõhust madalamal osarõhul. Tüüp IV(a) isothermidelt on näha desorptsiooni hüstereesi, mis esineb materjalides, mille pooride suurus on üle 4 nm. Tüüp IV (b) isothermid esinevad materjalides, mille mesopoorid (väiksemad kui 4 nm) on koonilised ja silindrilised. [15: 1059]

V tüüpi isothermid (vt Joonis 4.3, „V”) kuju madalatel rõhkudel on sarnane III tüüpi isothermidele ning siin on samuti nõrgad molekulidevahelised vastastikmõjud. VI tüüpi isothermid (vt Joonis 4.3, „VI”) on omased mittepoorsetele materjalidele. Iga kumer aste iseloomustab uut adsorbaatkihti. Astme teravus sõltub süsteemist ja selle temperatuurist. [15: 1059]

5. EKSPERIMENTAALNE OSA

Töö eesmärk oli teostada heterotsükliiliste väevliühendite fotokatalüütilist oksüdatsiooni kasutades selleks autori poolt kavandatud ning ülesseatud katsestendi, mida kirjeldatakse Alapeatükis 5.4 ja 5.5.

5.1 Reagendid ja materjalid

MOF-ide sünteesimisel, mudelkütuste valmistamisel ja PODS katseseeriates kasutatud reagendid olid ostetud tootjatelt ilma täiendava puhastamiseta enne kasutamist. Allolevates loeteludes esile toodud MOF-e käsitletakse siin töös materjalidena.

TiO₂-UiO-66 sünteesimisel kasutatud reagendid olid järgnevad:

- 1) tereftaalhape (C₆H₄(CO₂H)₂), 99+%, *Acros*;
- 2) tsirkooniumkloriid (ZrCl₄), 98%, *Acros*;
- 3) titaan(IV)oksiid, (TiO₂), 98%, *Acros*;
- 4) N,N-dimetüülformamiid (HCON(CH₃)₂), ≥99,9% (HPLC-puhtusastmega), *VWR Chemicals BDH*;
- 5) Metanool (CH₃OH), ≥99,9%, *VWR*

PODS protsessis, sh mudelkütuse valmistamisel kasutatud reagendid ja materjalid:

- 1) atsetonitriil (CH₃CN), ≥99.8% (HPLC-puhtusastmega), *Honeywell/Riedel-de Haën*;
- 2) oktaan (*n*-oktaan) (CH₃(CH₂)₆CH₃), 99+%, *Acros*;
 - a) tiofeen (C₄H₄S), 99+%, *Acros*;
 - b) bensotiofeen (C₈H₆S), 98+%, *Alfa Aesar*;
 - c) dibensotiofeen (C₁₂H₈S), 98%, *Alfa Aesar*;
 - d) 4,6-dimetüüldibensotiofeen (C₁₄H₁₂S), 97+%, *Alfa Aesar*;
 - e) 2-metüülbensotiasool (C₈H₇NS), 99%, *Acros*;
- 3) hapnik trassist (O₂);
- 4) vesinikperoksiid (H₂O₂), >30% w/v, *Fischer Scientific*.

5.2 Mudelkütuse ettevalmistamine

Mudelkütuste valmistamine oli nõutav PODS katseseeriates jaoks. Autor valmistas mudelkütuse *n*-oktaani baasil, lisades baasile välja arvutatud kogustes heterotsükliilisi väevliühendeid (Th, BT, DBT, 4,6-DMDBT) ja ühte bensotiasooli (2-MBT). Seejärel segati kütust magnetsegajaga toatemperatuuril lähteainete täieliku lahustumiseni.

Väavliühendite kontsentratsiooni kütuses arvestati ühikutes ppmw (massiosakest miljoni kohta). Tööde kiirendamisel ja muutmisel käepärasemaks, koostas autor omal algatusel .xlsx valemitabeli (vt Tabel 5.1), mis arvestas lähteainete tiheduste ja tootekaartides kajastatavate puhtusastmetega ja molaarmassidega. Antud tabeli abil oli võimalik ettenähtud väavliühendite kontsentratsiooni (ppmw) põhjal kiiresti teada *n*-oktaani lisatavate väavliühendite massilised ja mahulised kogused. Lisaks arvutas tabel välja kontsentratsiooni lähteaines sisalduva väavliaatomi kohta. Kollasega märgitud veerud toovad esile praktiliselt kaalutud ning *n*-oktaani ülekantud lähteainete kogused. Antud tabel ei arvesta BT,- DBT- ja 4,6-DMDBT-d kogust, mis võis tolmuna kinni jääda kaalupaberile. Th ja 2-MBT puhul ei toodud esile nende praktilist massi. Kuna arvutused toimusid *n*-oktaani massi põhjal, siis ei toodud esile lisaks *n*-oktaani praktilist mahtu.

Tabel 5.1 Mudelkütuse valemitabel *n*-oktaanile lisatavate väavliühendite ettenähtud kontsentratsiooni (1000 ppmw) arvutamiseks

Lähteaine	Puhtus, %	Molaarmass, g/mol	PPMW väävel	PPMW ühend	Teor. mass, mg	Prak. mass, mg	Teor. maht, µl	Prak. maht, µl	Tihedus, mg/µl
<i>n</i> -oktaan	99	114,23	-	-	178686,87	178690,00	250000	-	0,7076
BT	98	134,20	119,49	500,00	91,17	91,20	-	-	-
DBT	98	184,25	87,03	500,00	91,17	91,20	-	-	-
4,6-DMDBT	97	212,31	75,53	500,00	92,11	92,10	-	-	-
Th (vedel)	99	84,14	190,58	500,00	90,25	-	85,80	85,80	1,0518
2-MBT (vedel)	99	149,21	107,47	500,00	90,25	-	75,39	75,40	1,1970

Tabelis 5.1 välja toodud *n*-oktaani ja Th tihedused mõõtis autor iseseisvalt, lisades tareeritud analüütilisel kaalul olevasse klaasviaali (12 mL) automaatpipetiga välja vastavalt 1 mL ühendit toatemperatuuril. Täpsema tiheduse määramiseks kanti *n*-oktaan, Th ja 2-MBT tootepudelitest üle keeduklaasidesse (50 mL), seejärel segati neid lühiaegselt magnetsegajaga ning võeti tiheduse kontrollproovid faaside/keeduklaasi keskmisest osast.

Tabelis 5.1 rakendatud funktsioonid, väavliühendi 500 ppmw kontsentratsiooniga mudelkütuse valmistamiseks, põhinevad autori arvutustel koos töökirjeldusega:

- 1) võeti aluseks nt 250000 µL (e 250 mL) *n*-oktaani ning mõõdeti selle tiheduseks 0,7076 g/mL, (mg/µL);
- 2) arvutati Võrrandi 5.1 abil välja lisatava *n*-oktaani teoreetiline mass ($m_{n\text{-okt teor.}}$) milligrammides;

$$m_{n\text{-okt teor.}} = \frac{V_{n\text{-okt teor.}} \times \rho_{n\text{-okt}}}{\text{puhtusaste } (n\text{-okt})} = \frac{250000 \mu\text{L} \times 0,7076 \frac{\text{mg}}{\mu\text{L}}}{\left(\frac{99\%}{100\%}\right)} = 178686,87 \text{ mg}, \quad (5.1)$$

kus

$V_{n\text{-okt teor.}}$ – lisatava *n*-oktaani teoreetiline/aluseks võetud ruumala, mL;

$\rho_{n\text{-okt}}$ – *n*-oktaani mõõdetud tihedus toatemperatuuril, g/mL, (mg/µL);

puhtusaste (n -okt) – n -oktaani puhtusaste, n -oktaan% \div 100%;

- Schott-Durani pudelisse kaaluti tareeritud tehnilise kaaluga välja n -oktaani teoreetilisele massile ligilähedane 178690,00 mg n -oktaani;
- Th tiheduseks mõõdeti 1,0518 g/mL, (mg/ μ L);
- arvutati Võrrandi 5.2 abil välja n -oktaanile lisatava Th teoreetiline mass ($m_{Th \text{ teor.}}$) milligrammides ning n -oktaani vastavussuhtega 500 ppmw;

$$m_{Th \text{ teor.}} = \frac{m_{n\text{-okt teor.}} \times 500 \text{ (ppm)} \times 10^{-6}}{\text{puhtusaste (Th)}} = \frac{178686,87 \text{ mg} \times 500 \times 10^{-6}}{\left(\frac{99\%}{100\%}\right)} = 90,24 \text{ mg}, \quad (5.2)$$

kus

10^{-6} – osakest miljoni kohta väärtusühik;

ppm – osakest miljoni kohta;

puhtusaste (Th) – Th puhtusaste, Th% \div 100%;

- n -oktaanile lisati automaatpipeti abil teoreetilisele Th mahule võrdne 85,8 μ L Th-d;
- 2-MBT tiheduseks mõõdeti 1,1970 g/ml, (mg/ μ L)
- arvutati Võrrandi 5.3 abil välja n -oktaanile lisatava 2-MBT teoreetiline mass ($m_{Th \text{ teor.}}$) milligrammides ning n -oktaani vastavussuhtega 500 ppmw;

$$m_{Th \text{ teor.}} = \frac{m_{n\text{-okt teor.}} \times 500 \text{ (ppm)} \times 10^{-6}}{\text{puhtusaste (2-MBT)}} = \frac{178686,87 \text{ mg} \times 500 \times 10^{-6}}{\left(\frac{99\%}{100\%}\right)} = 90,25 \text{ mg}, \quad (5.3)$$

kus

puhtusaste (2-MBT) – 2-MBT puhtusaste, 2-MBT% \div 100%;

- n -oktaanile lisati automaatpipeti abil teoreetilisele 2-MBT mahule ligilähedasel 75,4 μ L Th-d;
- puhtusastmete varieeruvuse tõttu arvutati Võrrandite 5.4, 5.5 ja 5.6 abil välja n -oktaanile lisatavate BT, DBT ja 4,6-DMDBT teoreetilised massid ($m_{BT \text{ teor.}}$, $m_{DBT \text{ teor.}}$, $m_{4,6\text{-DMDBT teor.}}$) milligrammides ning n -oktaani vastavussuhtega 500 ppmw;

$$m_{BT \text{ teor.}} = \frac{m_{n\text{-okt teor.}} \times 500 \text{ (ppm)} \times 10^{-6}}{\text{puhtusaste (BT)}} = \frac{178686,87 \text{ mg} \times 500 \times 10^{-6}}{\left(\frac{98\%}{100\%}\right)} = 91,17 \text{ mg}, \quad (5.4)$$

$$m_{DBT \text{ teor.}} = \frac{m_{n\text{-okt teor.}} \times 500 \text{ (ppm)} \times 10^{-6}}{\text{puhtusaste (DBT)}} = \frac{178686,87 \text{ mg} \times 500 \times 10^{-6}}{\left(\frac{98\%}{100\%}\right)} = 91,17 \text{ mg}, \quad (5.5)$$

$$m_{4,6\text{-DMDBT teor.}} = \frac{m_{n\text{-okt teor.}} \times 500 \text{ (ppm)} \times 10^{-6}}{\text{puhtusaste (4,6-DMDBT)}} = \frac{178686,87 \text{ mg} \times 500 \times 10^{-6}}{\left(\frac{97\%}{100\%}\right)} = 92,11 \text{ mg},$$

(5.6)

kus

puhtusaste (BT) – BT puhtusaste, $BT\% \div 100\%$;

puhtusaste (DBT) – DBT puhtusaste, $DBT\% \div 100\%$;

puhtusaste (4,6-DMDBT) – 4,6-DMDBT puhtusaste, $4,6-DMDBT\% \div 100\%$;

11) *n*-oktaanile lisati loetelu punktis 10 välja arvatud teoreetilistele massidele ligilähedaselt 91,2 mg BT-d, 91,2 mg DBT-d ja 92,1 mg 4,6-DMDBT-d.

Mudelkütuseid hoiustati sügavkülmikus -30°C juures, korgiga suletud 500 mL Schott-Durani pudelites. Enne igat PODS katseseeria teostamist, lasti kütusesegul toatemperatuurini soojeneda.

5.3 MOF-i süntees ja karakterisimine

Edaspidi esiletoodud PODS katsetes kasutatud TiO₂-UiO-66 oli enne lõputöö teema valikut sünteesitud solvotermilisel meetodil ning osaliselt analüüsitud ja karakteriseeritud kaasjuhendaja ja keemiainseneri poolt. Autor on lisaks saanud analüüsandmete ümber töötlemisele, lisanud nendele juurde nn sõrmejäljeks Yang Wang et al. teadusartiklis „*A dual-functional UiO-66/TiO₂ composite for water treatment and CO₂ capture*” sünteesitud materjalide karakteristilised näitajad [20].

Kaasjuhendaja BB21-1-7 sünteesieeskiri tugines Yang Wang et al. teadusartiklis^[20] kirjeldatud TiO₂-UiO-66 ja UiO-66 paralleelseid sünteesikäike:

1. UT0.05, UT19, UT49 ja UT99 sünteesiti vastavalt Zr/Ti mooli suhtele 19 : 1, 1 : 19, 1 : 49 ja 1 : 99. UT49 puhul lisati 3,92 g TiO₂ (P25) lahusele, mis koosnes 0,233 g ZrCl₄ (1 mmol), 0,161 g tereftaalhappet (1 mmol) ja 0,167 mL HCl-ist (2 mmol) 25 mL N,N-dimetüülformamiidis (DMF). Pärast 12-tunnist segamist kanti segu üle teflonvooderdatud autoklaavi (50 mL) ja kuumutati 120 °C juures 24 tundi. Peale solvotermilist reaktsiooni, jahutati segu toatemperatuurini ja lahustiga märgunud valge sade eraldati filtreerimise teel ning pesti kolm korda DMF-iga, et eemaldada reageerimata orgaaniline ligand, ja seejärel pesti kolm korda metanooliga. UiO-66 valmistati samal viisil, ilma, et lisataks lähtelahusele P25. Võrdluseks kanti 50 mL teflonvooderdatud autoklaavi 3,92 g P25 ja 25 mL DMF-i ning korrati kuumutamist solvotermiliste parameetrite järgi. Viimaks asetati sünteesiproduktid vaakumahju 150 °C juures 12 tunniks. [20: 16223]

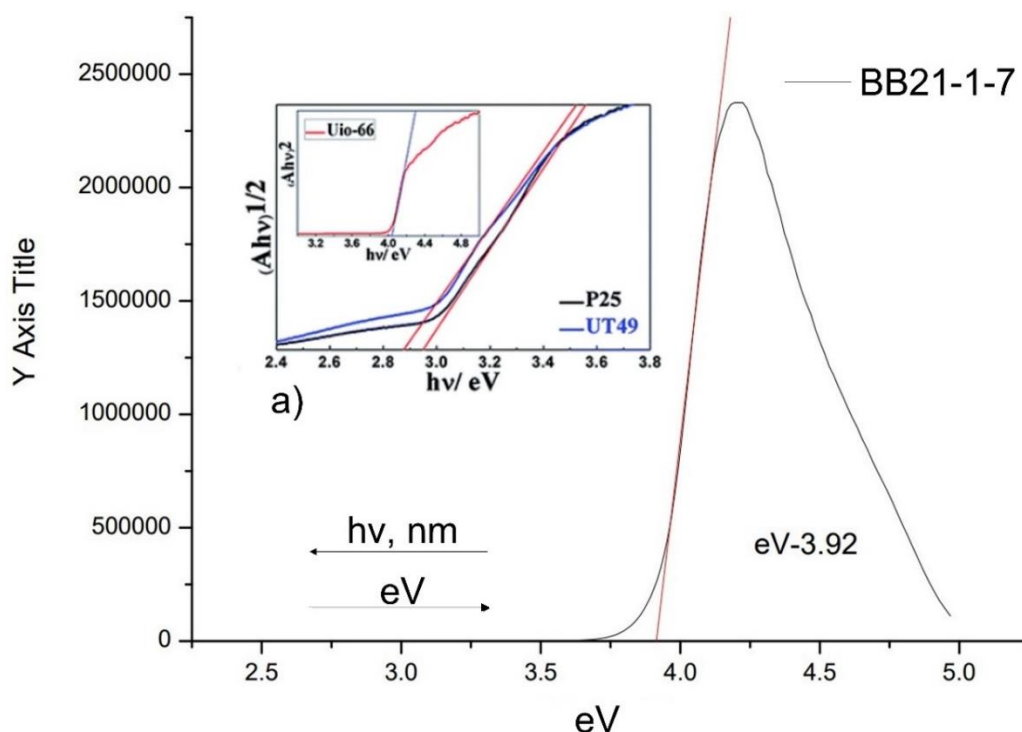
Kaasjuhendaja sünteesi BB21-1-7 jaoks kasutatud lähteainete suhted erinesid artiklis kirjeldatuga. 120 mL DMF-ile (Schott-Durani pudelis, 250 mL) lisati 1 g TiO₂, 1 g ZrCl₄, ning 0,98 g tereftaalhapet, HCl-i ei kasutatud. Pudeli suleti korgiga ning asetati sonikaatorisse 60 minutiks või kauemaks kuni lähteained olid DMF-is lahustunud. Seejärel asetati reaktsiooniseguga pudel ahju ning kuumutati 120 °C juures 24 tundi. Saadud valge sade pesti kolm korda DMF-iga ja seejärel pesti kolm korda metanooliga.

Viimasena asetati valge sade vaakumi alla 40-60 °C juures, kuni saavutati kuiva sademe stabiilne mass.

5.3.1 Spektrofotomeetria

Üheks fotokatalüsaatori efektiivsuse näitajaks on madal keelutsooni väärtus, mis tingiks efektiivsemat valguse ära kasutamist nähtavas spektris. Siirdemetalli ionide legerimine (ingl *doping*) TiO₂ pinnale võib luua defekte selle kristallstruktuuri ning tuua esile nn elektrofiilseid tsentreid, mis vähendavad ergastunud elektronide tagasilikumist juhtivusttsoonist valentstsooni (ingl *electron/hole recombination*). [20: 16232] Yang Wang et al. teadusartiklis^[20] väidetakse, et TiO₂ rakendamine UiO-66 struktuuris suurendab Ti-O sidemete tõttu aktiivsete tsentrite arvu suurenemist, mis aitab paremini absorbeerida süsinikdioksiidi (CO₂) [20: 16232–16233]. Autor arvab, et aktiivsete tsentrite arv võiks mõjutada ka väävlühendite oksüdatsiooni PODS protsessis.

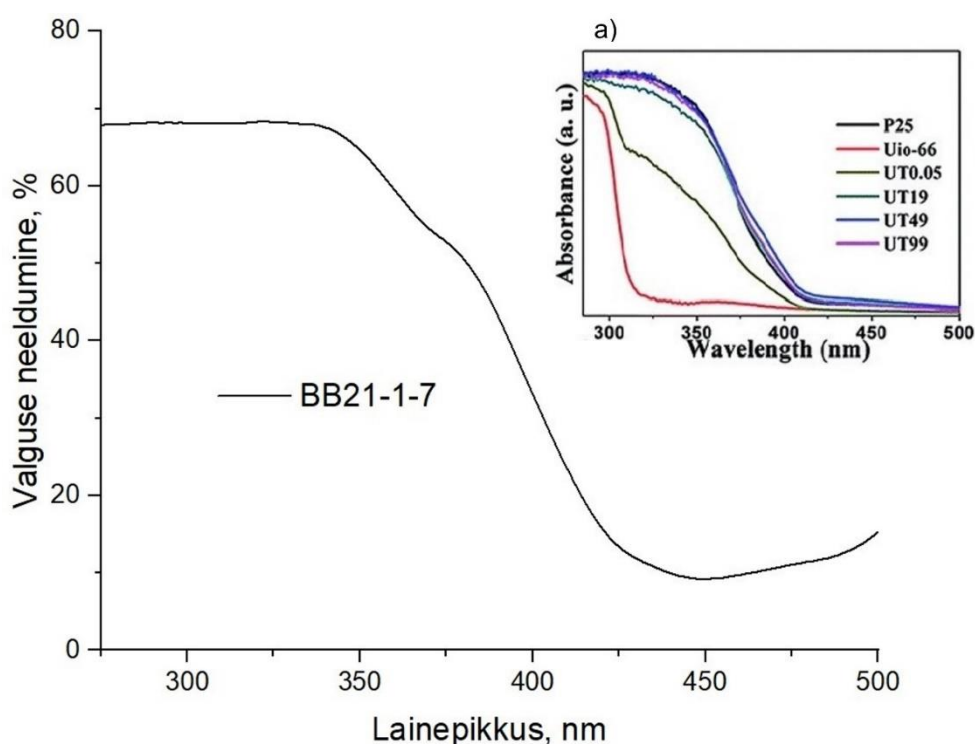
Yang Wang et al. teadusartikli^[20] Kubelka-Munki funktsioonigraafikus välja toodud keelutsooni väärtused on UiO-66, TiO₂ (P25) ja UT49 kohta on vastavalt 4,10 eV, 2,92 eV ja 2.88 eV (vt Joonis 5.1 „a“). UT49 omab oletuslikult paremaid fotokatalüütilisi omadusi tänu oma madalamale eV väärtusele. [20: 16234]. BB21-1-7 puhul mõõdeti keelutsooni väärtuseks 3.92 eV, mis on ligilähedane Yang Wang et al. teadusartikli^[20] UiO-66 eV väärtusele [2: 16234].



Joonis 5.1 BB21-1-7 mõõdetud ja lineaarse puutujaga määratud keelutsooni väärtus elektronvoltides; a) - võrdluseks Yang Wang et al. teadusartiklis^[20] esile toodud Kubelka-Munki UiO-66, TiO₂ (P25) ja UT49 keelutsooni väärtused [20: 16234]

TiO₂-UiO-66 fotokatalüütiliste omaduste karakteriseerimisel, peamiselt keelutsooni piirkonna ning absorbeeritava lainepikkuse määramine UV-vis spektrofotomeetria abil, enne selle rakendamist PODS protsessis, aitas autoril valida vastava lainepikkusega valgusallika. Lõputöö raames teostati UV-vis mõõtmisi TalTechi peamajas, kasutades selleks *Jasco-V670* seadet.

BB21-1-7 absorbeeritava lainepikkuse mõõtmist teostati vahemikus 250 – 500 nm. Valgusmõõtmist teostati hajuspeegeldusvormingus (ingl *diffuse reflectance spectroscopy*), mis tähendas, et mõõdeti valguslainepikkust, mis peegeldus MOF-i pinnalt tagasi. Sellest tulenevalt, kuna algandmete Y-telg märkis, valguse peegeldumist protsentides, siis pööras autor Y-telje algandmed ümber, et loogiliselt tekiks valguse neeldumise graafik (vt Joonis 5.2).

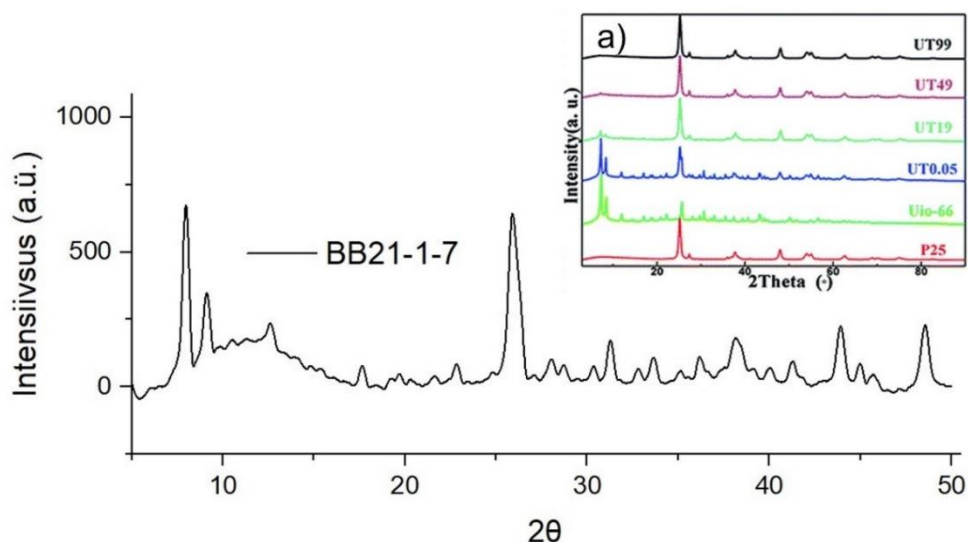


Joonis 5.2 BB21-1-7 mõõdetud absorbeeritav valguslainepikkuse vahemik; a) - võrdluseks Yang Wang et al. teadusartiklis^[20] esile toodud TiO₂ (P25), UiO-66, UT0.05, UT19, UT49 ja UT99 valguskõverad (y teljel „a.u.” – arbitraarne ühik) [20: 16234]

Joonise 5.2 valguse absorptsiooni kõveralt BB21-1-7 on näha, et antud MOF absorbeerib kõige rohkem valgust UV-B (290 – 320 nm) ning UV-A (320 – 400 nm) piirkonnas ning vähem nähtava valguse spektris. BB21-1-7 sarnaneb antud karakteristiku poolest kõige enam Yang Wang et al. teadusartikli^[20] UT19, UT49 ja UT99 esile toodud proovide valguskõveratele [20: 16234].

5.3.2 Pulberröntgendifraktsioon

Lõputöö raames teostati BB21-1-7 pulberröntgendifraktsioon (PXR) analüüsi laboriteenuse alusel, kasutades selleks *Malvern Panalytical X'Pert* seadet. BB21-1-7 absorbeeritava lainepikkuse mõõtmist teostati vahemikus 5 – 50 teetat (2θ), et röntgenkiirguse ja saadud difraktsioonimustri abil kinnitada TiO_2 -UiO-66 kristallstruktuuri.

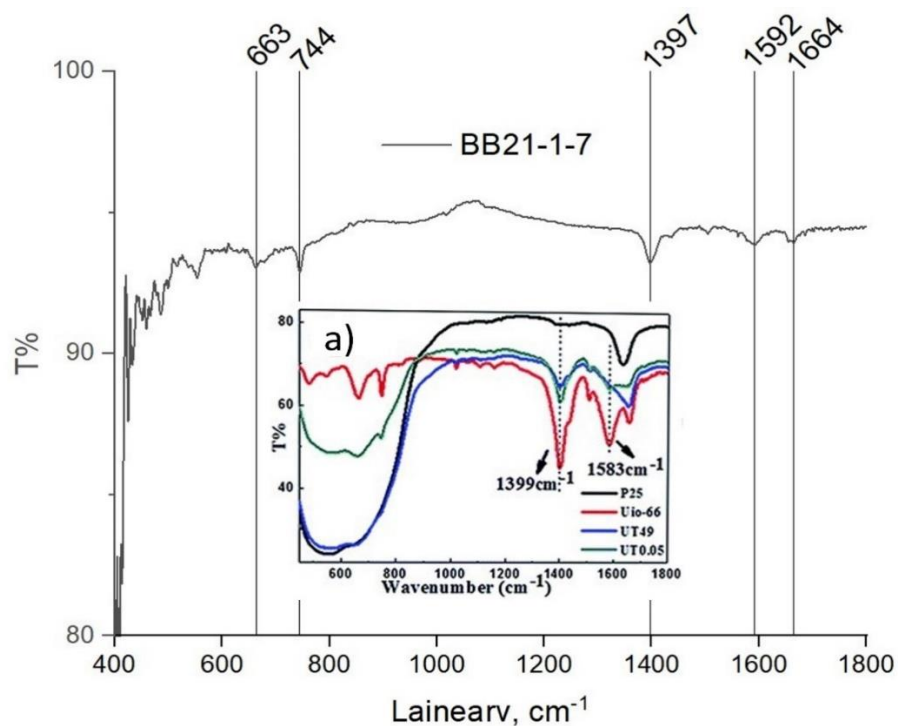


Joonis 5.3 BB21-1-7 mõõdetud pulberöntgendifraktsiooni muster (y-teljel „a.ü.“ – arbitraarne ühik); a) - võrdluseks Yang Wang et al. teadusartiklis^[20] esile toodud TiO_2 (P25), UiO-66, UT0.05, UT19, UT49 ja UT99 PXR piigid (y teljel „a.u.“ – arbitraarne ühik) [20: 16234]

Yang Wang et al. teadusartiklis^[20] esile toodud PXR mustrid (vt Joonis 5.3 „a)“) kirjeldavad, kuidas UT kateeseriade sünteesil ning titaani molaarkoguse suurendamisel tekivad lisaks UiO-66 omastele piikidele TiO_2 -e karakteristilised piigid [20: 16234]. BB21-1-7 PXR piigid ühtivad UT0.05 PXR sõrmejäljega. Autor sai juhendajalt infot, et kõrgemad piigid enne 10 teetat on omased UiO-66 struktuurile ning esimene kõrge piik peale 25 teetat on omane TiO_2 struktuurile.

5.3.3 Infrapunaspetskoopia

BB21-1-7 proovide Fourier-i teisendusega infrapunaspetskoopilist (FTIR) analüüsi teostati PKK laboris, kasutades selleks *Thermo Scientific Nicolet iS50* seadet. BB21-1-7 infrapunakiirguse mõõtmist teostati lainearv vahemikus $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, et kinnitada TiO_2 -UiO-66 sisalduvate orgaaniliste ja metalliliste sidemete neeldumispunkte.



Joonis 5.4 BB21-1-7 mõõdetud FTIR (y-teljel „T%“ – läbilaskvus); a) - võrdluseks Yang Wang et al. teadusartiklis^[20] esile toodud TiO₂ (P25), UiO-66, UT0.05 ja UT49 FTIR piigid [20: 16234]

Yang Wang et al. teadusartiklis^[20] esile toodud FTIR mustrid (vt Joonis 5.4 „a)“) kirjeldavad, kuidas puhta UiO-66 puhul tekivad karboksülaatrühmadele (-COO⁻) omased piigid lainearvu piirkonnas 1399 cm⁻¹ ning 1583 cm⁻¹ [20: 16234]. TiO₂ (P25) spektrile omane piik, mida ei kajastu UiO-66 spektril, asub Yang Wang et al. teadusartikli^[20] FTIR graafikul >1600 cm⁻¹ piirkonnas [20: 16234]. Autor on Joonisel 5.4 arvamuskult välja toonud TiO₂ omase piigi 1664 cm⁻¹ piirkonnas ning lisaks UiO-66 omased piigid 663 ja 744 cm⁻¹ piirkonnas. BB21-1-7 FTIR piigid võivad anda infot, et tegemist on UT0.05 ja UiO-66 sarnase ning nende vahepealse struktuuriga.

5.3.4 Eripind ja pooride jaotus

MOF-i eripinna mõõtmist teostati autori veendumusel, et potentsiaalselt kõrge eripind ning pooride jaotus, võiks kinnitada efektiivsemat gaasi (O₂) adsorptsiooni ning seeläbi oksüdatsiooni tingimist PODS katsete jooksul. BB21-1-7 proovide lämmastiku sorptsiooni analüüsi teostati PKK laboris, kasutades selleks *Quantachrome Instruments Autosorb IQ* seadet. Antud analüüsi eesmärk oli kinnitada TiO₂-UiO-66 BET eripinda ning pooride jaotust.

Quantachrome® ASiQwin™ - Automated Gas Sorption Data
Acquisition and Reduction
© 1994-2021, Quantachrome Instruments
version 5.23



Analysis		Report	
Operator: autosorb	Date: 2022/12/01	Operator: Anastassia Raag	Date: 2022/12/14
Sample ID: BB-21-1-17	Filename: BB-21-1-17 (01.12.22).qps		
Sample Desc: Cell 1	Comment: Cell 1		
Sample Weight: 0.0361 g	Instrument: Autosorb iQ Station 1		
Approx. Outgas Time: 13.4 hrs	Final Outgas Temp.: 135 °C	Extended info: Available	
Analysis gas: Nitrogen	Non-ideality: 6.58e-05 1/Torr	CellType: 6mm w/o rod	
Analysis Time: 22:02 hr:min	Bath temp.: 77.35 K	VoidVol Remeasure: off	
Analysis Mode: Standard	Cold Zone V: 1.13505 cc	Warm Zone V: 6.43281 cc	
VoidVol. Mode: He Measure			

Multi-Point BET

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate model	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.54 E	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm
	Nitrogen	Temperature 77.350K	
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section: 16.200 EI	Liquid Density: 0.806 g/cc

Multi-Point BET Data

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)] [1/g]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)] [1/g]
7.02897e-03	218.3605	2.5938e-02	2.04270e-02	256.5671	6.5030e-02
8.04454e-03	222.4566	2.9168e-02	2.50612e-02	265.8436	7.7366e-02
9.06930e-03	226.1288	3.2384e-02	2.95547e-02	272.4598	8.9434e-02
1.00285e-02	229.3809	3.5335e-02			

BET summary

Slope = 2.818 1/g
Intercept = 6.701e-03 1/g
Correlation coefficient, r = 0.999826
C constant = 421.502

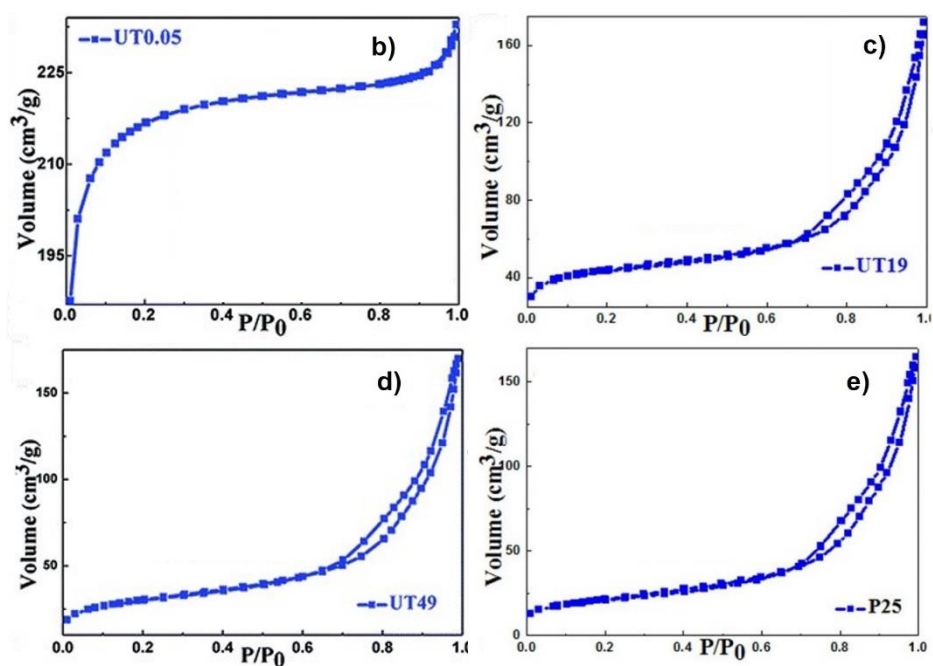
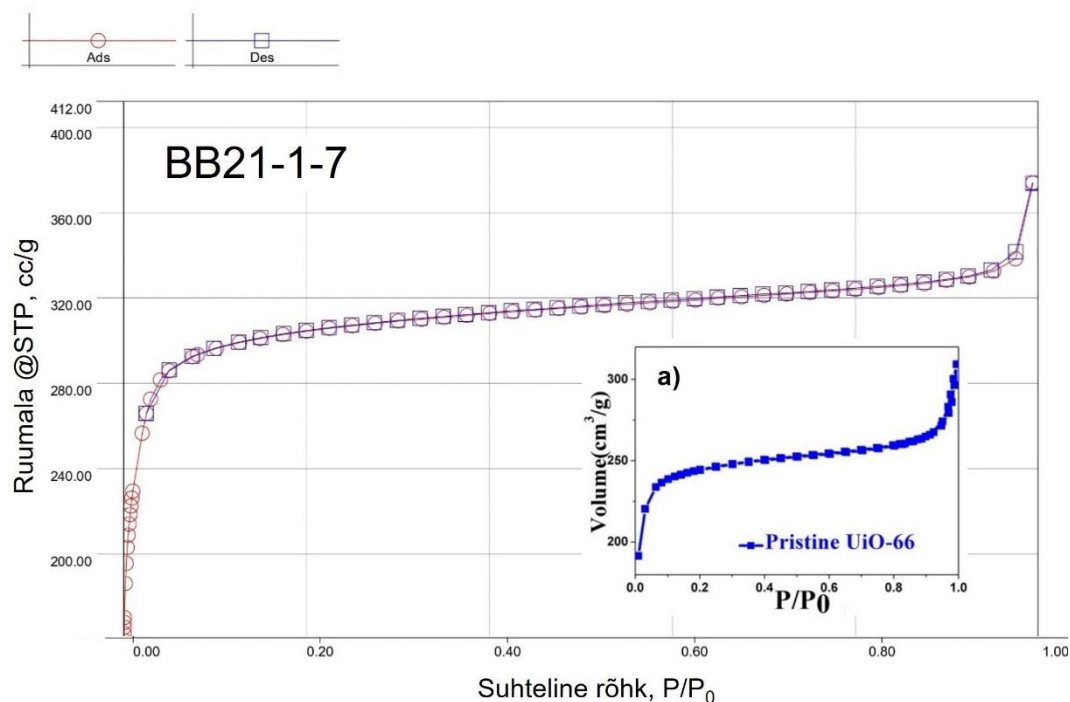
Surface Area = 1232.953 ml/g

Joonis 5.5 BB21-1-7 puhul arvatud BET pindala ühikutes 1232,953 ml/g; autori parandus joonise infole – nüüd „Sample ID: BB21-1-7“

Yang Wang et al. teadusartiklis^[20] kirjeldatakse UT materjalides adsorbeeritud CO₂ ja maagaasi (CH₄) hulka ühikutes ruutmeetrit grammi kohta m²/g⁻¹ ning seega, kas Joonisel 5.5 välja toodud lämmastiku (N₂) eripinna ühikut mL/g saab lineaarselt nende andmetega kõrvutada, ei oska autor selgitada [20, 16233-16234].

Autor arvab, et gaasi sorptsiooni teostamine erinevate poori suuruste ja jaotuste puhul, kasutades selleks erineva molekuli suurusega gaase (nt N₂ vs CH₄), võib

tekitada erinevusi võrreldavates andmetes. Lisaks arvab autor, et pooride pindala suurenemisel võiks kasvada ka poori ruumala.



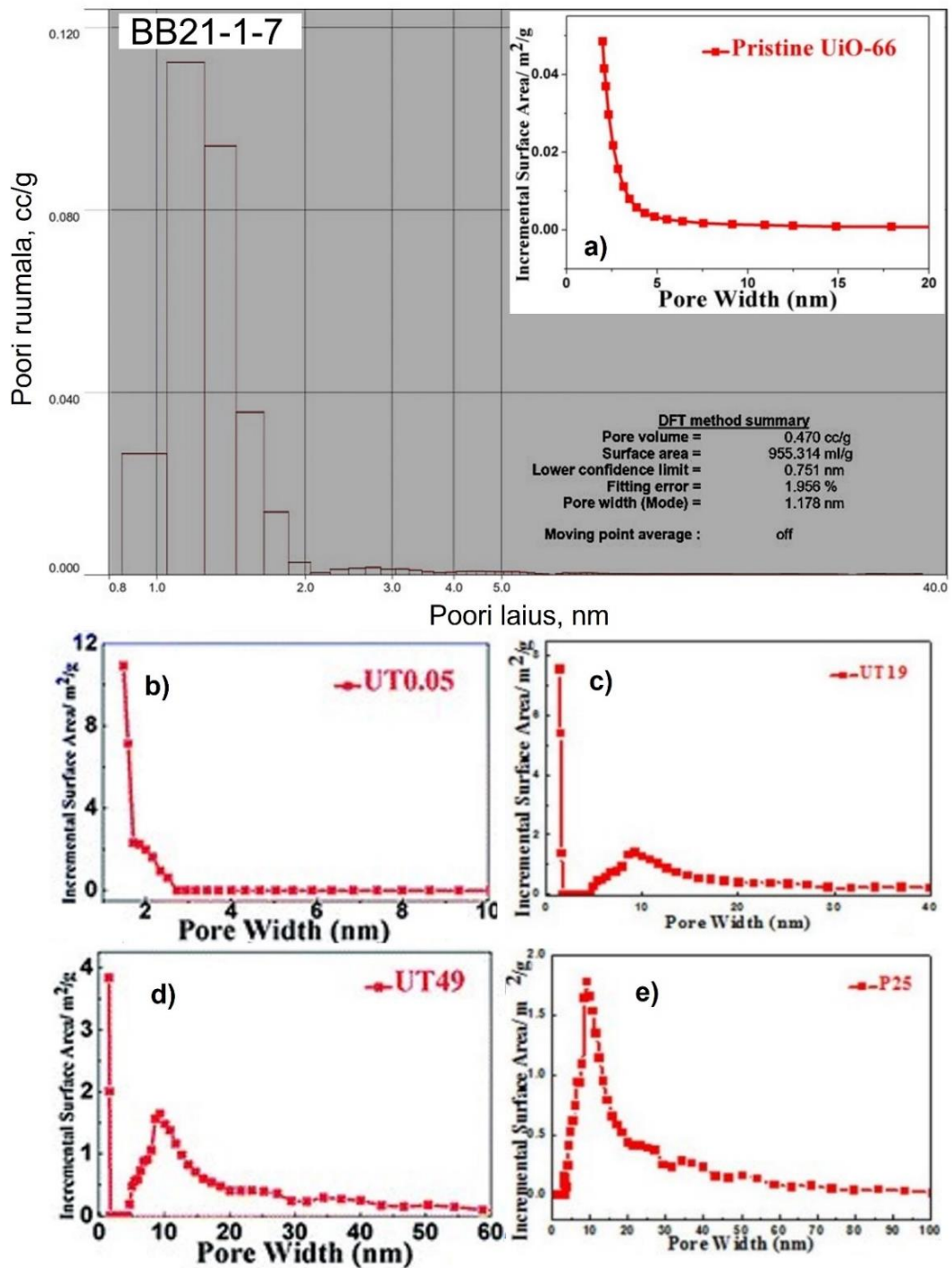
Joonis 5.6 BB21-1-7 puhul mõõdetud eripind ühikutes 1232,953 ml/g; a, b, c, d, e) - võrdluseks Yang Wang et al. teadusartikli ning selle lisainfos^[20; 21] esile toodud UiO-66, UT0.05, UT19, UT49 ja TiO₂ (P25) isotermid [20: 16234; 21: 3-4]

BET mõõtmise tulemusena saadi BB21-1-7 isoterm (vt Joonis 5.6), mis on sarnane Yang Wang et al. teadusartiklis^[20] välja toodud puhta UiO-66 (vt Joonis 5.6 „a”) ja UT0.05 (vt Joonis 5.6 „b”) isotermidele. UT0.05, eripinnaga 726 m²g⁻¹, puhul on

märgata tüüp I isotermi kõverat, mis võiks viidata puhta UiO-66 (eripind $908 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) omastele mesopooridele.

UT19, 49 ja 99 katseseeriates^[20] titaani molaarkoguse suurendamisel ilmnevad vastavatel isothermidel (vt Joonis 5.6 „c”, „d” ja „e”) tüüp IV isothermid, mille hüstereesisilmused on väidetavalt tingitud suurest kasutatud kogusest TiO_2 -st nendes katseseeriates. [20: 16234; 21: 3-4]

Pooride jaotuse histogrammi (vt Joonis 5.7) graafikute y-telgede väärtused ei ühti – Yang Wang et al. teadusartiklis^[20] kasutatakse pooride suuruse määramisel mõõtühikut m^2/g ning autori töös vastavat ühikut cc/g (cm^3/g). Siiski on näha Joonise 5.7 histogrammilt, et BB21-1-7 puhul esineb kõige rohkem poore suuruses $0,8 - <2,0 \text{ nm}$, mille põhjal saaks väita, et antud materjal sisaldab suuremal määral mikropoore ning vähesel arvul kitsaid mesopoore.

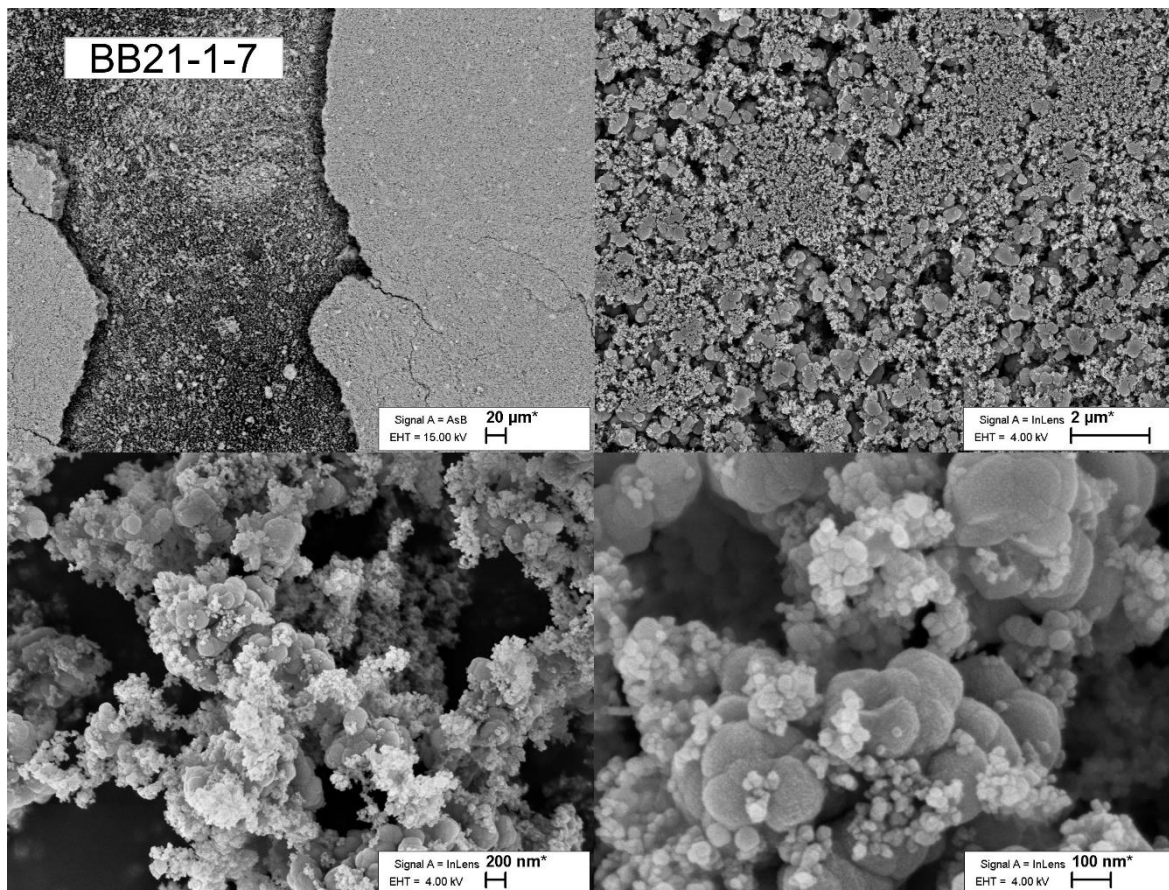


Joonis 5.7 BB21-1-7 puhul mõõdetud poride jaotuse histogramm; a, b, c, d, e) - võrdluseks Yang Wang et al. teadusartikli ja selle lisainfos^[20; 21] esile toodud UiO-66, UT0.05, UT19, UT49 ja TiO₂ (P25) poride jaotusgraafikud [20: 16234; 21: 3-4]

UT19, 49 ja 99 katseseeriates^[20] titaani molaarkoguse suurendamisel ilmnevad vastavalt poori jaotuse graafikutelt (vt Joonis 5.7 „c)”, „d)“ ja „e)”), et TiO₂ suurem kogus UiO-66 struktuuris tingib mesopooride teket 10 nm piirkonnas [20: 16234; 21: 3-4].

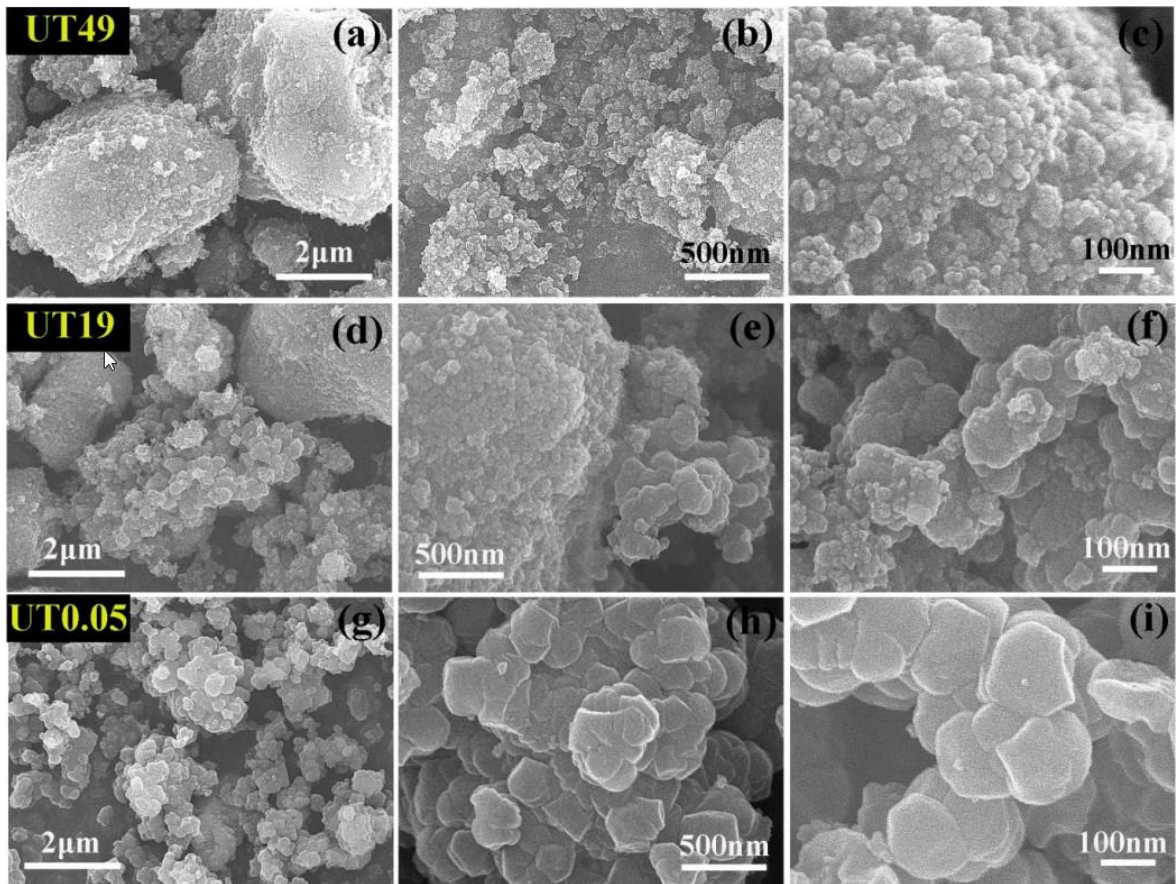
5.3.5 Skanneeriv elektronmikroskoopiline analüüs

BB21-1-7 proovide skanneerivat elektronmikroskoopilist (SEM) analüüsi teostati laboriteenuse alusel, kasutades selleks *Zeiss Ultra 55* seadet. BB21-1-7 SEM analüüsi teostati 4 ning 15 keV juures ning fotode resolutsioon langes vahemikku 200 μm kuni 100 nm. Autor valis töösse välja fotod resolutsiooniga 20 μm kuni 100 nm.



Joonis 5.8 BB21-1-7 SEM fotod

Jooniselt 5.8 on näha, et UiO-66 osakestele on omakorda kihtidena kinnitunud väiksemad/heledamad osakesed, mis kuuluvad autori oletuse põhjal ebakorrapärastele ning aglomeeritud TiO_2 osakestele. Yang Wang et al. teadusartikli lisainfos^[21] väljatoodud UT katseseeriade SEM fotosid iseloomustab võrdluseks Joonis 5.9 [21, 1].



Joonis 5.9 UT49, UT19 ja UT0.05 SEM fotod [21, 1]

Yang Wang et al. teadusartiklis^[20] esile toodud UT katseeriade SEM fotode (vt Joonis 5.9 „c)”, „f)“ ja „i)”) põhjal kirjeldatakse, kuidas UT katseeriade sünteesil ning titaani molaarkoguse suurendamisel tekivad UiO-66 pinnale ebakorrapärased kihid, mida väidetakse olevat TiO₂ [20, 16233].

5.4 Katsestendi põhiseadmete ja tarvikute ülevaade

Fotokatalüütilise protsessi juhtimine oli automatiseerimata ning katse parameetrite haldamine toimus käsitsi seadmeid ja tarvikuid reguleerides. Allolevas loetelus välja toodud katsestendi põhiseadmed ja tarvikud olid järgmised:

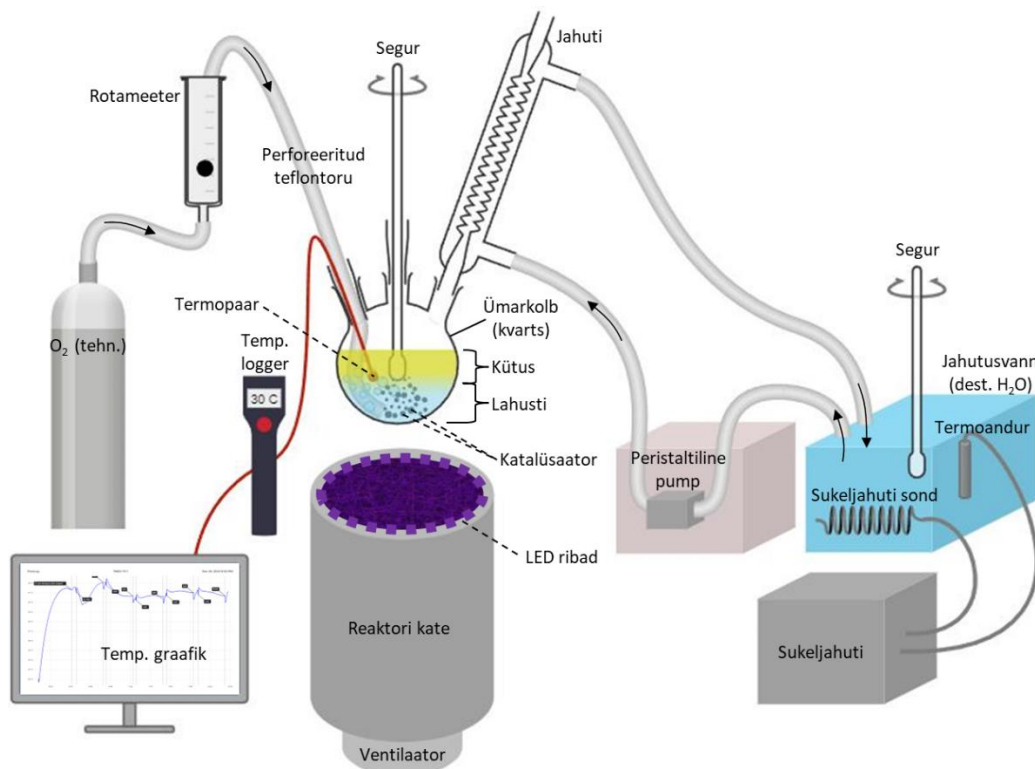
- 1) sukeljahuti - *HUBER TC100E*;
- 2) termostaatiline vann - *Huber MPC-112A*;
- 3) peristaltiline pump - *Masterflex L/S® Digital Drive with Easy-Load® 3 Pump Head for Precision Tubing*;
 - a) standardsed silikoonist voolikud - *Masterflex L/S®* (ingl *Laboratory/Standard*) liigituse kohaselt L/S 25 mõõdus;
- 4) temperatuuri loger - *Picolog TC-08 Data Logger*;
 - a) k-tüüpi hermeetiline termoelement - *OMEGA, HSTC-TT-K-24S-120-SMPW-CC*, pikkus 3 m;
- 5) pealtlaetav segur - *IKA EUROSTAR 20 digital*;
 - a) klaasist segisti laager - *29/32 NS, BOLA*;
 - b) segurivarras/kuukujuline segamispea - roostevaba teras/teflonümbris (PTFE), *BOLA*;
 - c) ekstsentriline segurivarda ühendus - polüoksümetüleen (POM), *BOLA*;
- 6) ümarkolb - 500 ml, 3-kaela: 1x 29/32 NS, 2x 14/23 NS, OÜ Labklaas;
 - a) *Graham*'i jahuti koos klaasist lihvreduktoriga 29/32 NS → 14/23 NS;
 - b) klaasadapter perforeeritud teflontoru ja termopaari kinnitamiseks - 14/23 NS;
 - c) autori poolt ettevalmistatud e perforeeritud teflonist gaasivoolik – keskmine läbimõõt ~1,5 mm, käsitsi perforeeritud kasutades selleks süstlanõela;
- 7) rotameeter - läbitav vooluhulk 500 ml/min, *Madeco Electric corporation*;
- 8) autori poolt ettevalmistatud silindertorud (3tk), polüetüleen (PE), sisemine läbimõõt 145 mm, kõrgus 300 mm;
 - a) kaubanduslik õhukanali ventilaator - läbimõõt 125 mm, vooluhulk max 150 m³/h;
 - b) UV-C LED riba - toitepinge 24 VDC, võimsus 25 W/m, 30 diodi/m, valgusvihu nurk 60°, lainepikkus 265 ~ 278 nm, pikkus 3 m, *Shenzhen Suntech*;

- c) UV-A LED riba - toitepinge 24 VDC, võimsus 20 W/m, 240 diodi/m, lainepikkus ~365 nm, pikkus 5 m, SMD 2835 LED Flexible strip;
- d) UV/vis LED riba - 24 VDC, võimsus 19,2 W/m, 240 diodi/m, lainepikkus ~466 nm, valgusviha nurk 120°, pikkus 6,8 m, REVAL BULB SMD 2835;
- e) LED toiteplokk - sisendpinge 200-240 VAC, väljundpinge 24 VDC, väljundvõimsus ~150.

Allajoonitud kirjas märgitud seadmete ja tarvikute hange toimus koostöös autori ja rakendusliku keemia töörühma laborijuhatajaga. Kvartsist ümarkolb valmistati autori eritellimusel Labklaas OÜ poolt. Ülejäänud seadmed ja tarvikud (v.a perforeeritud gaasivooliku, silindertorude koos ventilaatoriga ning sinna hulka kuuluva autori poolt konstrueeritud elektrijuhtmestiku) võttis autor kasutusele rakendusliku töörühma laboritest. LED-valgusribade puhul esiletoodud valguslainepikkuse väärtused on võetud tootekaartidest (antud töö raames ei teostanud autor eraldi mõõtmisi, mis kinnitaksid reklaamitud valguslainepikkuse olemasolu).

5.5 Katsesendi ülesehitus

Autori poolt konstrueeritud fotokatalüütilist süsteemi (vt Joonis 5.10) iseloomustab kvartsklaasist valmistatud 500 mL ümarkolb (vt Joonis 5.12), milles sisalduv lähtesegu/emulsioon koosnes järgnevast kolmest faasist: kindla kontsentratsiooniga (ppmw) valmistatud tiofeene (Th, BT, DBT, 4,6-DMDBT) ja ühte bensotiasooli (2-MBT) sisaldav apolaarne kütus (*n*-oktaan), polaarne lahusti (AcN) ja tereftalaat linkeril põhinev ning titaani sisaldav MOF (TiO₂-UiO-66).



Joonis 5.10 Konstrueeritud fotokatalüütilise katsestendi skeem; süsteem paiknes tõmbekapi all (autori joonis)

Ümarkolvi ümber asetati autori poolt ettevalmistatud silindertorud (vt Joonis 5.11), mille siseseintele oli spiraalselt kinnitatud UV-kiirgav või sinist valgust kiirgav LED-riba. Töötavaid valgusdioode, sh ümarkolbi jahutati altlaetava ventilaatoriga.



Joonis 5.11 Autori poolt valmistatud UV-valgustatavad silindertorud

Reaktori materjali valik kvartsklaasina oli tingitud teadmisest, et kvarts laseb endast läbi lisaks nähtavale valgusele ka tugevalt ioniseerivat UV-C (~265 nm) kiirgust.

Katseeriade varieerimiseks kasutati lisaks kõrgema lainepikkusega (~ 365 nm) UV-A kiirgust ja sinist valgust (~ 466 nm). Sõltuvalt valgusallika koguvõimsusest (vattides) ja tööpingest (voltides), kasutati selle käivitamiseks vastavate elektrivoolu parameetritega toiteplokki. Ioniseeriva valguse silma sattumise takistamiseks kasutas autor UV-filtriga kaitseprille.

Kütuse ja lahusti lendumise vähendamiseks ümarkolvist kasutati jahutit, mis oli ühenduses peristaltilise pumba ja veevanniga. Veevannis olevat destilleeritud vett jahutati sukeljahutiga ja segati pealtlaetava seguriga.

Lähtesegu emulgeeriti pealtlaetava seguriga ning tehti visuaalselt kindlaks, et segamine ümarkolvis oleks turbulentne. Antud katsestend eeldas magnetsegaja asemel pealtlaetava seguri kasutamist, sest juhendaja sõnul võis magnetsegajaga segades tekkida MOF-i ja magnetpulga vahele nn jahvatuspunkt, mis võis MOF-i struktuuri ning seeläbi fotokatalüütilisi omadusi halvendada.

Kiiritamise ajal puhuti emulsioonist läbi perforeeritud teflonvooliku oksüdandina trassist tulevat hapnikku, mille vooluhulka kohandati regulaatori ning rotameetri abil. Emulsiooni temperatuuri katsete ajal jälgiti temp. logerit ja termopaari kasutades.

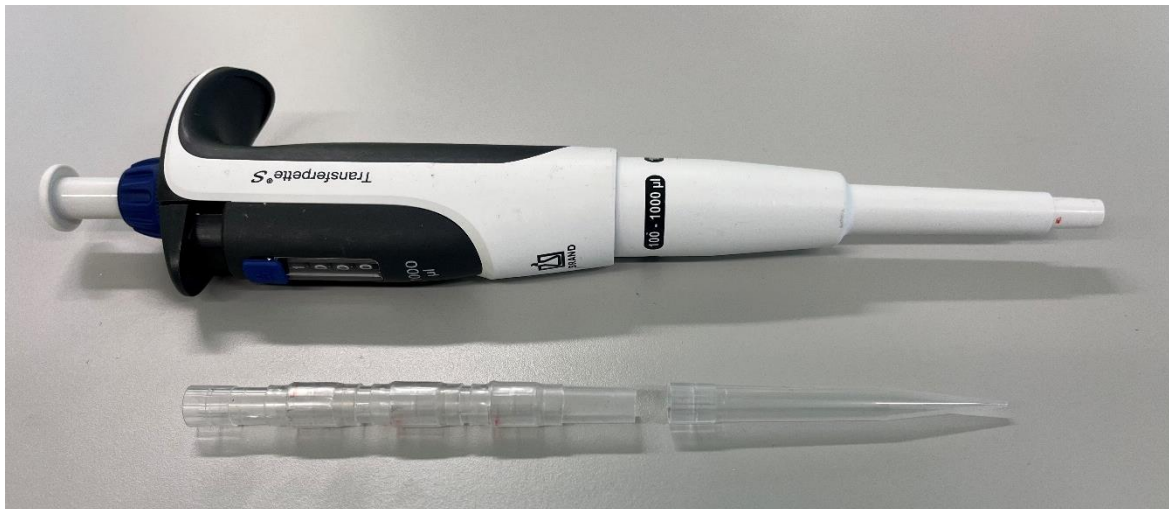


Joonis 5.12 Katseks ette valmistatav ning mudelkütust, AcN-i ja MOF-i sisaldav kvartsist ümarkolb; all, vasakul on joonis hapniku mullitamisest läbi perforeeritud toru, paremal on näha rotameetrit.

Emulsiooni kiiritamine toimus ajavahemikus 0 minutit kuni 100 minutit. Antud ajavahemiku jooksul koguti peale igat 20. minutit kiiritamist oksüdatsiooni ja

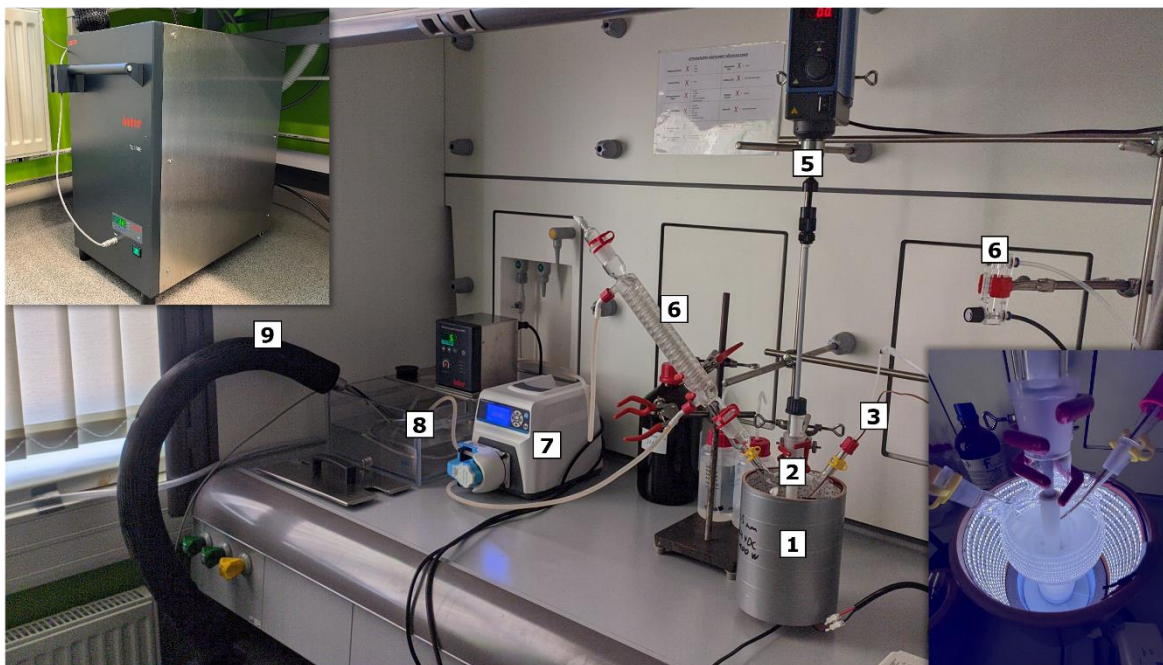
ekstraktsiooni kinnitamiseks mõlemast vedelfaasist võrdne hulk proove (ühe katse kohta kokku 13 tk), kasutades selleks automaatpipetti ja mikroviale.

Proovide pipeteerimisel kasutati automaatpipetti, koos autori valmistatud pikendusega, mis kergendas proovide pipeteerimist läbi ümarkolvi kaela (vt Joonis 5.13).



Joonis 5.13 PKK uurimislaboris kasutatav automaatpipett (*Transfepette S*), isevalmistatud pikendusadapter ja otsikud (*Sartorius Optifit Tips*) (autori foto)

Allolev Joonis 5.14 iseloomustab PKK uurimislabori tõmbekapis paiknevat katseseadet, millega autor teostas erinevaid katseseeriaid.



Joonis 5.14 Uurimistöö käigus koostatud fotokatalüütiline katseseade; üleval vasakul on foto sukcljahuti seadmest, all paremal on foto ümarkolvist UV-vis kiiritamise ajal; 1 – õhku ventileeriv ümarkolvi kate koos sisemiste LED-ribadega, 2 – kvartsist ümarkolb, 3 – hapniku ja termopaari sisend, 4 – *Graham*-i jahuti, 5 – digitaalne segur, koos ekstsentrilise liigendi ja teflonist seguriga,

6 – rotameeter, 7 – peristaltiline pump, 8 – veevann koos pealtlaetava seguriga, 9 – sukcljahuti(sond) (autori foto)

5.5.1 Katseseeriade töömeetodid ja järjestikulised etapid

Töömeetodi ja etappide koostamisel võttis autor osaliselt aluseks kaasjuhendaja varasemad juhised, sh nt teostada lähtesegu eelsegamist pimedas 25 minutit ning iga 20 minuti kiiritamise tagant (kokku 100 minutit kiiritamist) võtta proovid lähtesegust.

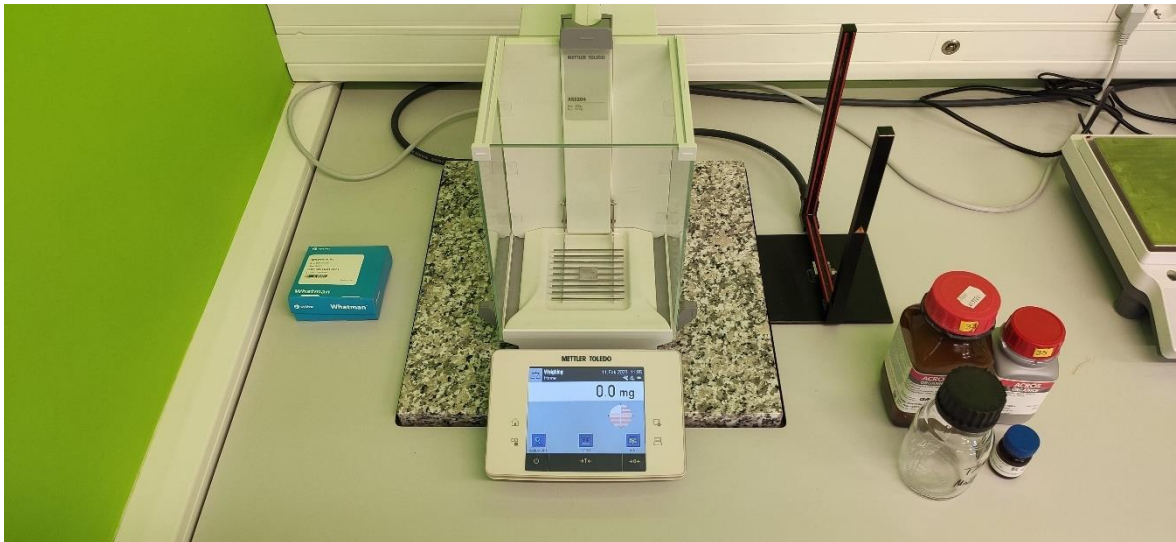
Järgnevad punktid annavad järjestikulise kirjeldava ülevaate autori PODS katse etaloni kohta, mille puhul mudelkütuse, AcN ja MOF-i kasutatud koguseline hulk oli suhtena vastavalt 2 mL : 2 mL : 1 mg.

- 1) sügavkülmutatud (-30°C) mudelkütusel lasti soojeneda toatemperatuurini;
 - a) Mudelkütuseid ja vedelproove hoiustati labori sügavkülmikus (-30°C), aluse peale asetatud mikroviaalides (vt Joonis 5.15).



Joonis 5.15 Rakenduslike keemia töörühma laboris kasutatav sügavkülmik erinevate lenduvate orgaaniliste ühendite hoiustamiseks; all vasakul on foto mudelkütuse segamisest (autori foto)

- 2) sukcljahuti ja termostaatiline vann lülitati sisse sisendtemperatuuridega 4°C;
- 3) mudelkütusest võeti katse-eelne proov (1000 µL) GC/MS jaoks;
- 4) kaaluti välja 50 mg MOF-i (TiO₂-UiO-66) ning see kanti üle ümarkolbi;
 - a) katse-eelne MOF kaaluti kaalupaberil kasutades analüütilist kaalu koos antistaatilise seadmega (vt Joonis 5.16) (kaalumisel abistavad vahendid olid volditavad kaalupaberid ja erinevas suuruses spaatlid);



Joonis 5.16 PKK uurimislaboris kasutatav *Mettler-Toledo (Balance XSE204)* analüütiline kaal (autori foto)

- 5) ümarkolb kinnitati statiivi külge käppade ja ristmuhvide abil;
- 6) segurivarras ja klaasist seguri laager, sh gaasivoolik koos termoelemendiga, kinnitati kolvi külge;
 - a) tehti kindlaks, et gaasivoolik kulgeks mööda ümarkolvi põhja ega takistaks seguri pöörlemist;
- 7) pärast 4°C veetemperatuuri saavutamist termostaatilises vannis, lülitati sisse peristaltiline pump;
- 8) 100 mL AcN-i ja 100 mL mudelkütust lisati ümarkolvi, samal ajal pestes ning kogudes ümarkolvi põhja MOF-i, mis võis kinni jääda ümarkolvi siseseintele;
- 9) ümarkolvi külge kinnitati jahuti ning ümber asetati LED-valgustusega silindertoru;
- 10) katsestend eraldati ümbritsevast toavalgusest, asetades kartongist plaadid tõmbekapi luugi ette;
- 11) järgnevalt alustati lähtesegu eelsegamist (kokku 25 min, 250 RPM) pimedas enne kiiritamise algust ning samaaegselt käivitati temperatuuri loger;
- 12) lähtesegu eelsegamine pimedas peatati (T+25 min) ning seejärel pipeteeriti vedelproovid kütuse faasist (1000 µL) ja proov AcN-ist (1000 µL) läbi ümarkolvi kaela, kuhu kinnitati eelnevalt jahuti;
- 13) jahuti kinnitati taas ümarkolvi külge ning alustati oksüdandi (O₂) läbipuhumist (1 bar, 400 mL/min) emulsioonist ning samal ajal jätkati emulsiooni segamist pealtlaetava seguriga;

- 14) LED-valgus koos ventilaatoriga käivitati esimest korda 20 minutiks (korduv intervall) ning katsestend eraldati ümbritsevast toavalgusest (nagu punktis 10);
- 15) peale 20 minutit kiiritamist, peatati ajutiselt LED-valgus, oksüdandi vool ning segamine;
- 16) pipeteeriti proov kütuse faasist (1000 μL) ja proov AcN-ist (1000 μL);
- 17) tegevust korrati alates etapist 13, kuni saavutati 100 minutit kiiritamist LED-valgusega ja kuni viimane proovipaar oli pipeteeritud (mudelkütus 1000 μL ja AcN 1000 mL);
- 18) alles jäänud mudelkütuse kiht eraldati hoolikalt AcN-i ja MOF-i segust kasutades selleks süstalt, mida ühendas silikoonist voolik ning vahepudeliga vaakumpump;
- 19) AcN-i ja MOF-i segu dekanteeriti ja pesti puhta AcN-iga klaasviaali;
- 20) AcN eraldati viaalist rotaatoraurustiga (500 kuni 50 mbar) ja termostaatilise veevanniga (65 – 70°C) kuni saavutati stabiilne MOF-i mass;
 - a) Katseseeriaid läbinud MOF-id koguti kokku ja kuivatati suuremast osast lahustist rotaatoraurustiga (vt Joonis 5.17). Vaakumi parameetrid seati vastavalt laboris kasutatavale lahusti keemise tabelile, et vältida lahusti intensiivset keemist aurutusnõus ja seeläbi MOF-i lendumist vaakumi süsteemi.



Joonis 5.17 Büchi rotaatoraurusti; all vasakul on näide MOF-iga viaalist, kust aurutatakse välja AcN-i; 1 – Büchi vaakumpump; 2 – Büchi pöörlev vaakumipea koos jahuti ja kogumisnõuga; 3 – Büchi termostaatiline veevann (autori foto)

21) MOF-i pooridest lahusti täielikuma eemaldamise jaoks asetati aurutusnõu tugeva vaakumi alla (<1 mbar, 24h);

a) MOF-ide pikaajalisem kuivatamine lõputöö uurimisraamidest välja jäetud väävlianalüüsi jaoks toimus tugevas vaakumis alla 1 mbar. Selleks oli kasutusel õli vaakumpump, mis oli ühendatud klaasist kollektoriga, kuhu oli võimalik korraga kinnitada viis aurutusnõud (vt Joonis 5.18).



Joonis 5.18 Vaakumkollektoriga ühendatud MOF-e sisaldavad viaalid; üleval vasakul on foto õli vaakumpumbast koos digitaalse rõhumõõdikuga (autori foto)

Lenduvate ühendite vaakumpumba õlis kondenseerumist välditi, kasutades Joonise 5.18 all keskel olevat sinist Dewari anumad ja selles asetsevat borosilikaadist kogumisnõud. Dewari anumasse lisati vedelat lämmastikku, mistõttu kondenseerusid lenduvad ühendid enne vaakumpumpa sisenemist. Kuna katsetes kasutatavate MOF-ide kogus oli vaid mõnekümne milligrammi piires, siis vaakumi reguleerimine kollektori küljes olevate kraanide abil pidi toimuma hoolikalt, et vältida MOF-i lendamist aurutusnõu sees. MOF-i juhuslikku sattumist kollektorisse takistati kasutades puuvillakiude klaasadapteri sees.

5.6 Katsete ülevaade

Katseseeriade hulka (vt Tabel 5.2) kuulus väävliühendite ekstraktsiooni kinnitav katse TM22-7-1, mille puhul ei jahutatud kvartskolbi ventilaatoriga ega mõõdetud emulsiooni temperatuuri. Järgnevatel katseseeriates kasutati UV-A kiirgust (TM22-9-1), UV-vis kiirgust (TM22-10-1) ja UV-C kiirgust (TM22-11-1). Katseid teostati lisaks kõrgendatud temperatuuridel 60°C (TM22-18-1) ja 40°C (TM22-19-1) ning samal ajal nähtava valguse (LED UV-vis 466 nm) juures, et uurida, kuidas mõjutab temperatuur katsete

tulemusi. Antud juhul kontrolliti emulsiooni temperatuuri, kasutades selleks õlivanni, mis asetati kvartsklaasi ja pliidi vahele. Katses TM22-20-1 lisaks uuriti, kas H₂O₂ lisamine kiiritatavale emulsioonile, mõjutab oksüdatsiooniproductide teket.

Kõikides katsetes kasutatud 500 ppmw mudelkütuse, AcN ja TiO₂-UiO-66 MOF-i kasutatud koguseline hulk oli suhtena vastavalt 2 mL : 2 mL : 1 mg

Tabel 5.2 Töös teostatud katsete ja parameetrite kokkuvõte

Katse tiitel	AcN, mL	Mudelkütus, mL	Katse eelne MOF, mg	Katse järgne MOF, mg	Lisatud oksüdant	Emulsiooni min. - maks. temp. kiiritamise jooksul, °C	Kiirgusallikas
TM22-7-1	50	50	-	-	-	-	-
TM22-9-1	101.2	101.2	50.6	74.1	O ₂ (1 bar, 400 mL/min)	23 - 27	UV-A
TM22-10-1	101.8	101.8	50.9	71.3	O ₂ (1 bar, 400 mL/min)	22 - 28	UV-vis
TM22-11-1	99.6	99.6	49.8	-	O ₂ (1 bar, 400 mL/min)	24 - 28	UV-C
TM22-18-1	100	100	50	-	O ₂ (1 bar, 400 mL/min)	55 - 65	UV-vis
TM22-19-1	102	102	51	-	O ₂ (1 bar, 400 mL/min)	41 - 42	UV-vis
TM22-20-1	111	111	55.5		O ₂ (1 bar, 400 mL/min) + H ₂ O ₂ (30% v/w, 50 µL)	39 - 47	UV-vis

Katse järgselt teostati MOF-i põhjalikku kogumist ja kuivatamist vaid kahel katsel (TM22-9-1 ja TM22-10-1). Kõigi katsete (v.a. TM22-7-1) jooksul kogutud temperatuurikõverad on välja toodud lisades (vt Lisa 5).

Kuna katsete TM22-9-1 ja TM22-10-1 puhul oli katse-järgse kuivatatud MOF-i mass 20 mg suurem katse-eelsest massist, siis on autoril sellele kaks järeldust:

- 1) peale katset ei kuivatatud MOF-i piisavalt ning lahusti või kütuse molekulid säilisid osaliselt MOF-i poorides;
- 2) katse jooksul tekkis teatud hulk väevliühendite kõrval-või oksüdatsiooniproducte, mis adsorbeerusid MOF-i poorides.

Eelnevale loetelu punktile 2 tuginedes arvab autor, et edaspidi oleks vajalik teostada katse-järgse MOF-i kohta väevlianalüüs, et potentsiaalseid karakteristilisi erinevusi katse-eelse ja katse-järgse MOF-i vahel.

6. KATSETE TULEMUSED JA ARUTELU

Katsetest pipeteeritud gaasikromatograafia (GC) proove analüüsidis oli võimalik vastavalt tingimustele ja töörühma analüüsivõimekusele, kinnitada, kas teostatud PODS katsete käigus suudeti ioniseeriva valgusenergia ning MOF-i koosmõjul oksüdeerida ja ekstraheerida mudelkütuses sisalduvad heterotsükliilisi väävliühendeid (Th, BT, DBT ja 4,6-DMDBT) nende sulfoonseteks produktideks. 2-MBT puhul ei otsitud selle oksüdatsiooniproducti.

Vedelproovide pipeteerimine GC jaoks oli antud katsetendi dimensioonide tõttu raskendatud - lahusti faasist proovi pipeteerimisel võis paratamatult kaasa tulla osakesi MOF-ist, mistõttu teostas autor hiljem proovide filtreerimist, kasutades selleks ühekordseid süstlaid mahuga 1 mL ja süstlafiltreid poori suurusega 0,2 µm (vt Joonis 6.1). Proovide filtrimine oli vajalik, et mitte ummistada gaasikromatograafis kasutatavat kolonni. Kütuse mikroviaalidesse pipeteerimisel võis kaasa tulla osakesi lahusti faasist ning vastupidi. Oluline oli, et proovide ülekandmisel GC viaalidesse ei kantaks üle võõrast faasi. Joonisel 6.1 punasega esiletõstetud silmus iseloomustab *n*-oktaani prooviga kaasa tulnud atsetonitriili tilka.



Joonis 6.1 1 mL süstal koos süstlafilttri- ja nõelaga, mille tagataustal on näha etiketeeritud mikroviaale (2 mL, *Eppendorf*) ja GC viaale (0,2 mL) (autori foto)

Lisades välja toodud GC andmete eristamiseks on autori katsete nimetamise ja proovide (13 tk) etikeerimise näitlik selgitus järgmine:

- 1) olgu esimese proovi nimetus „TM22-7-1-4 F4” – nr „22” kirjeldab katse teostamise aastat, nr „7” kirjeldab autori katsete järjenumbrit, nr „1” kirjeldab katse-järgse MOF-iga korduskatse järjenumbrit, nr „4” kirjeldab peale 20 minutit kiiritamist pipeteeritud vedelproovi järjenumbrit (kokku 13 tk); „F4” või „f-4” markeerib autori poolt neljanda partiina valmistatud mudelkütust;

- 2) olgu teise proovi nimetus „TM22-7-1-5 A” – siinjuhul on erinevuseks vedelproovi järjenumbr „5”, mis kirjeldab samuti peale 20 minutit kiiritamist pipeteeritud vedelproovi järjenumbrit ning tähistus „A” markeerib, et proov on pipeteeritud AcN-i faasist;
- 3) olgu proovi nimetuses lisaks mainitud „25 min” või „25 min stir” – proov on võetud peale 25 minutit eelsegamist pimedas.

6.1 Gaasikromatograafia seadmed

Kuna autoril puudus ekspertiis GC analüüsi vallas, siis teostati GC seadmete kalibreerimist eraldi lähteainete suhtes ning PODS katsetest saadud proovide GC analüüsimist eessõnas nimetatud rakendusliku keemia töörühma keemiainseneri poolt PKK-s ning TalTechi peamajas. GC analüüse teostati kasutades kahte erinevat GC seadme süsteemi: 1) *Shimadzu* GC süsteem - *GCMS-QP2010 Plus* ja *GC-2010* (vt Joonis 6.2), 2) *Agilent*-i GC süsteem - 7890A (vt Joonis 6.3).



Joonis 6.2 PKK seadmepargis kasutatav Shimadzu GC-MS seade (rakendusliku keemia töörühma keemiainseneri foto)

Shimadzu GC seadmesüsteemis kasutati massidetektorit (MS), mille abil uuriti kõikide MS-tundlike ioonfragmentide (TIC, ingl *Total Ion Chromatography*) olemasolu pipeteeritud proovides. Lisaks oli antud süsteemi külge integreeritud Shimadzu toatemperatuuril töötav automaatproovivõtja e autosampler (AOC-20i), mida siiski

antud töös ei kasutatud. Kuna PODS katsete etalon eeldas vedelproovide hoiustamist sügavkülmikus, madalatel temperatuuridel, eesmärgiga vältida mudelkütuse, AcN-i väljalendumist ning seeläbi nende proovide kvaliteedi vähenemist, siis teostati autosampler-i kasutamise asemel käsitsi proovide süstimist otse GC kolonni, koheselt peale seda, kui vastav proov oli sügavkülmikust välja võetud ning lastud sellel proovil toatemperatuurini soojeneda. Kuna autosampler mahutas maksimaalselt 12 GC viaali ning analüüsi aeg ühe GC proovi jaoks kestis 60 minutit, siis arvas autor, et proovide toatemperatuuril seistes autosampler-is, võis mõjutada analüüsi tulemusi negatiivselt.

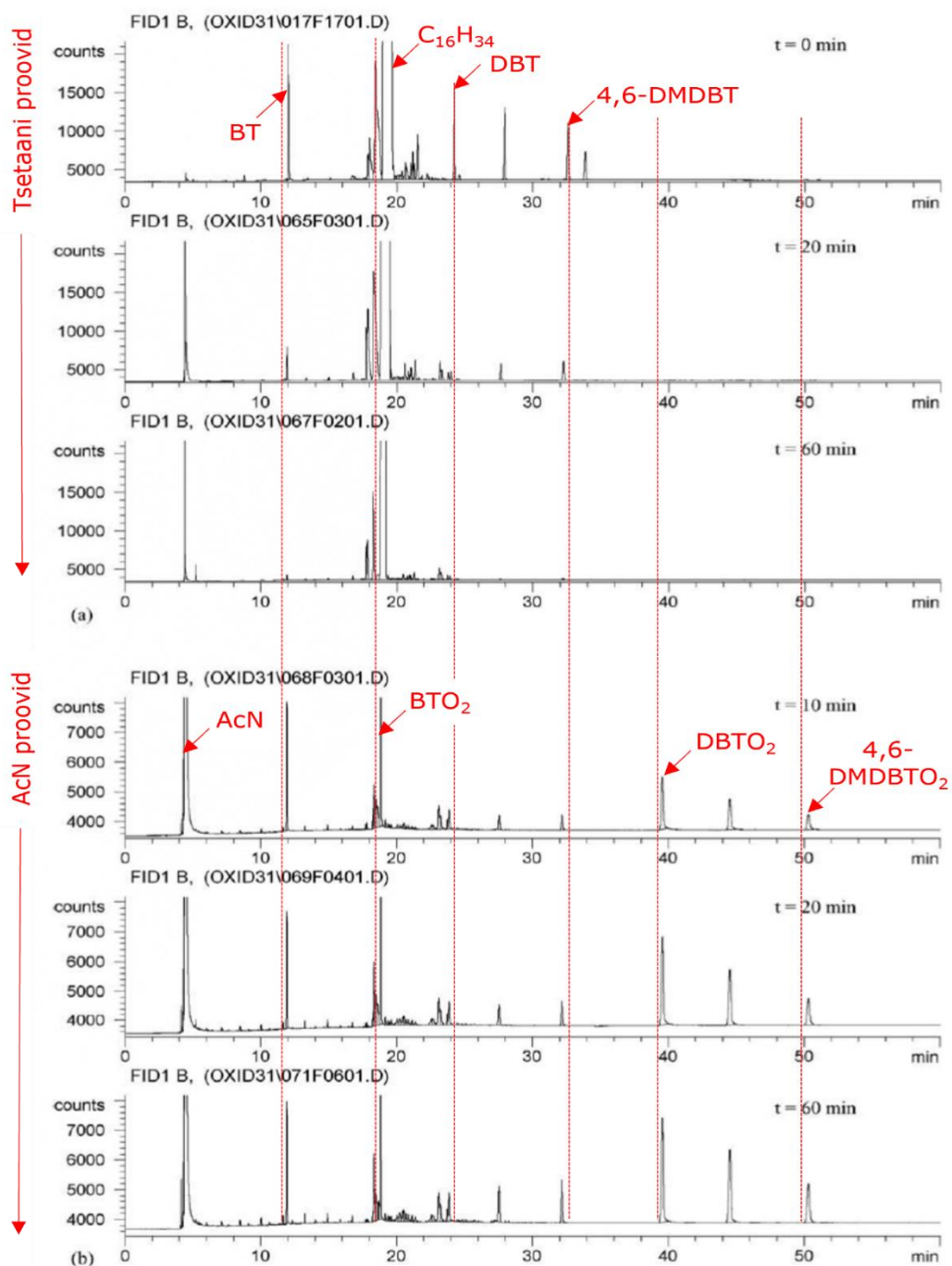


Joonis 6.3 TalTechi peamaja seadmepargis kasutatav *Agilent* GC seade (rakendusliku keemia töörühma keemiainseneri foto)

Agilent GC seadme puhul kasutati paralleelselt massidetektorit ning leek – fotomeetrilist detektorit (FPD). FPD oli tundlikum teatud väevliühendite suhtes, mistõttu on võrdsetel retentsiooni aegadel FPD kromatogrammi piigid kõrgemad ja defineeritumad kui MS kõverad.

Kuna töös kasutatud erinevad GC seadmed kasutasid vastavaid kolonne, tehnilisi parameetreid ning töömeetodeid, siis võis arvata, et ühe kindla uuritava ning polaarsusega ühendi suhtes võisid tekkida võrreldavad MS ja FPD piigid erinevatel retentsiooniaegadel. Autor on BT, DBT ja 4,6-DMDBT ning nende oksüdatsiooniproductide retentsiooniaegade parema ülevaate saamiseks aluseks võtnud Luis Cedeño Caero teadusartikli „*Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction-oxidation process*”. Antud artiklis, milles kirjeldatud ODS reaktsiooni puhul, kasutades selleks vesinikperoksiidi ja vanaadiumoksiidil põhinevaid TiO_2 ning Al_2O_3

katalüsaatorikomplekse, tuuakse välja vävli suhtes tundliku leek-ionisatsiooni detektoriga (FID, ingl *flame ionization detector*) saadud kromatogrammid, mis kajastavad antud artikli raames teostatud BT, DBT ja 4,6-DMDBT ekstraktsiooni ning nende oksüdatsiooniproductide retentsiooniaegasid. [19] Antud artikli kromatogrammidest jättis autor välja lõputööga mitte-seonduvad vävliühendid.



Joonis 6.4 GC-FID kromatogrammid saadud peale artiklis kirjeldatavad ODS reaktsiooni teostamist; (a) kütuse faas, (b) AcN-i faas; retentsiooni ajad (minutites): 4,4 (AcN); 12,1 (BT); 18,4 (BTO₂); 19,0 (tsetaan); 32,2 (4,6-DMDBT); 39,6 (DBTO₂); 50,3 (4,6-DMDBTO₂) [19: 565]

Töös kasutatud *Shimadzu* GC seadme puhul olid tuvastavate faaside ning kasutatud lähteainete keskmised retentsiooniajad minutites järgmised (põhinevad Lisades 1., 2., 3. ja 4. välja toodud kromatogrammide vaatlusel):

- 1) 4,7 - 4,8 (AcN);
- 2) 6,7 - 6,8 (Th);
- 3) 10,2 - 10,8 (*n*-okt);
- 4) 24,3 - 24,4 (BT);
- 5) 42,6 - 42,7 (DBT);
- 6) 47,9 - 48,0 (4,6-DMDBT).

Töös kasutatud *Agilent* GC seadme puhul olid tuvastavate faaside ning kasutatud lähteainete ning sulfoonse produkti 4,6-DMDBTO₂ keskmised kalibreeritud retentsiooniajad minutites järgmised (antud info oli autorile edastatud rakendusliku keemia töörühma keemiainseneri poolt):

- 1) 12,8 - 14,8 (AcN);
- 2) 21,2 (Th);
- 3) 29,8 - 31,6 (*n*-okt);
- 4) 50,7 (BT);
- 5) 61,6 (DBT);
- 6) 63,7 (4,6-DMDBT);
- 7) 65,3 (4,6-DMDBTO₂)

6.2 GC analüüside tulemused

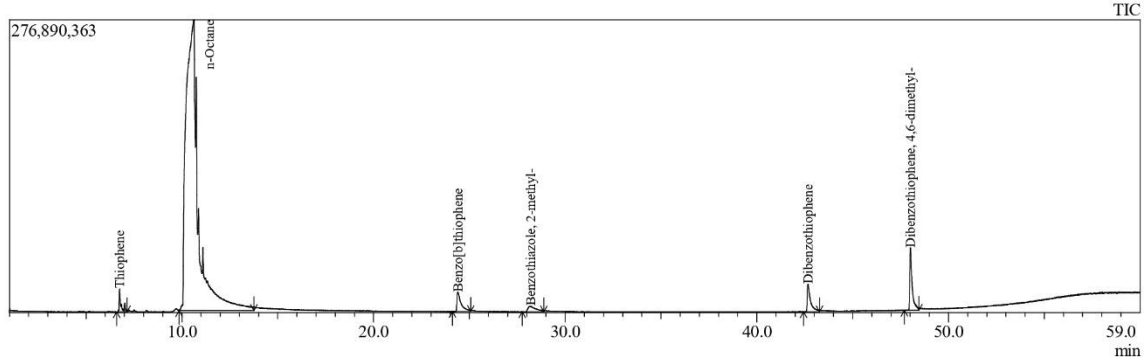
Lisades välja toodud suuremahulised GC-MS (TIC) kromatogrammid ning neid toetavad retentsiooniaegade väärtustabelid on peale analüüside teostamist vaadeldavuse parandamiseks autori poolt ümber töödeldud, säilitades nendes esialgset informatsiooni, kuid siiski tuleb tõdeda, et nendes sisalduv informatsioon on paremini nähtav, kui uurida lõputöö digitaalset formaati suurendatud kujul.

Lõputöös teostatud katseseeriates kasutatatud väävliühendite ekstraktsiooni kinnitab antud töö lisades välja toodud TM22-7-1 *Shimadzu* GC-MS analüüsi kromatogrammid/väärtused, kust on võimalik vaadelda Th, BT, DBT, 4,6-DMDBT ja 2-MBT piikide pindalaväärtuste (*area* ning *%area*) ajas vähenemist pipeteeritud mudelkütuse ning suurenemist AcN-i proovipaarides. Ekstraktsiooni katse TM22-7-1 proovide puhul tekitab küsimusi peale 40 ning 60 minutit segamist mudelkütuse ja AcN kromatogrammidel ilmnevad sulfoonsed oksüdatsiooniproduktid (vt Joonis 6.5 ja 6.6; vt Lisa 1 - L1.6, L1.9, L1.10, L1.11).

Sample Information

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 25.07.2022
 Sample Name- TM22 -7-1-8, F-4 (60 min)

Chromatogram



Peak Report TIC

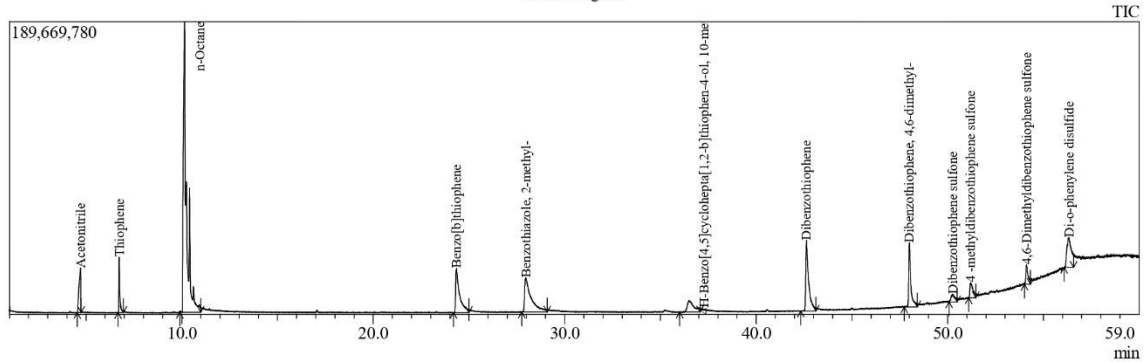
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.749	6.600	7.130	131728946	0.98	21644961	5.34	Thiophene
2	10.637	9.855	13.755	12064095679	89.94	274898422	67.87	n-Octane
3	24.395	24.120	25.065	276709805	2.06	18318735	4.52	Benzo[b]thiophene
4	28.205	27.755	28.890	150650933	1.12	5246407	1.30	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.673	42.435	43.270	303504481	2.26	25925210	6.40	Dibenzothiophene
6	48.018	47.695	48.455	487358183	3.63	59010920	14.57	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				13414048027	100.00	405044655	100.00	

Joonis 6.5 60 minutit segatud mudelkütuse #4 proovi kromatogramm; Shimadzu

Sample Information

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 25.07.2022
 Sample Name- TM22 -7-1-9, A (60 min)

Chromatogram



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.713	4.545	4.750	171467939	3.51	28784059	6.47	Acetonitrile
2	6.730	6.675	6.950	116717593	2.39	35850858	8.06	Thiophene
3	10.147	9.895	10.990	2104038139	43.06	188195457	42.30	n-Octane
4	24.346	24.195	24.990	403286768	8.25	28526436	6.41	Benzo[b]thiophene
5	27.968	27.755	29.080	512476271	10.49	22038472	4.95	Benzothiazole, 2-methyl-
6	36.485	36.005	37.065	179911615	3.68	7613723	1.71	4H-Benzo[4,5]cyclohepta[1,2-b]thiophen-4-ol
7	42.628	42.325	43.120	485509674	9.94	45848745	10.30	Dibenzothiophene
8	47.998	47.735	48.415	317573019	6.50	41544064	9.34	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
9	50.263	50.085	50.490	69160242	1.42	4948760	1.11	Dibenzothiophene sulfone
10	51.204	51.090	51.470	114285327	2.34	9921052	2.23	4-methyldibenzothiophene sulfone
11	54.116	54.020	54.315	98612268	2.02	12456265	2.80	4,6-Dimethyldibenzothiophene sulfone
12	56.334	56.075	56.580	313535004	6.42	19202087	4.32	Di-o-phenylene disulfide
				4886573859	100.00	444929978	100.00	

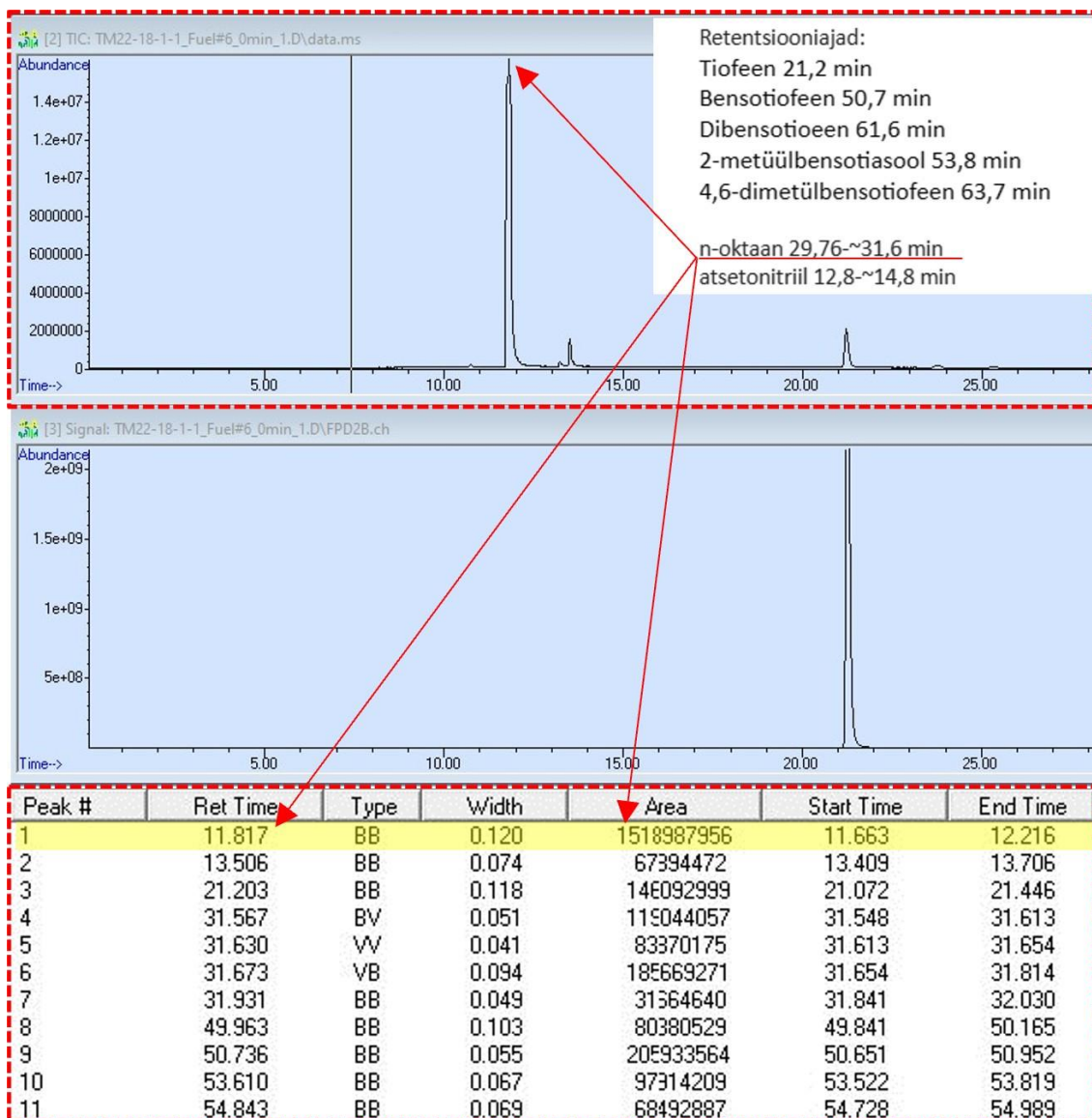
Joonis 6.6 60 minutit segatud AcN proovi kromatogramm; tuvastatud ning otsitavate sulfoonsete oküdatsooniproductide retentsiooni ajad minutites: 50,3 (DBTO₂); 54,1 (4,6-DMDBTO₂); ret. ajal 51,2 minutit tuvastati lisaks 4-metüülbensotiofeen-5,5-

dioksiid (4-MDBTO₂); *Shimadzu* kromatogrammidel keskmise 56,3 min retentsiooni ajal korduvalt esinev di-o-fenüleen disulfiidi piik ei olnud otsitav produkt, kuid mille uurimist oleks võimalik tulevikus teostada.

TM22-9-1 ning TM22-11-1 katsete tulemusel ei tuvastatud ühtegi sulfoonset oksüdatsiooniprodukti (vt Lisa 2 ja Lisa 4). TM22-10-1 katse puhul tuvastas *Shimadzu* seade väikesel hulgal DMDBTO₂-d, kuid siiski ei väida autor selle põhjal, et katsestendis oleks toimunud märgatav oksüdatsioon (vt Lisa 3, L3.10).

Katsete TM22-9-1 ja TM22-11-1 GC analüüside tulemuste kvaliteeti vähendas fakt, et *Shimadzu* seadme töös esines tõrkeid, mistõttu on tööst puudu üksikuid kromatogramme (juhul märgitud punasega lisade pealkirjas). Katsete TM22-18-1 ja TM22-19-1 tulemusel saadud kromatogrammide (antud tööst välja jäetud) põhjal ei saa autor väita, et kõrgendatud temperatuur (40°C ja 60°C) oleks tinginud sulfoonsete oksüdatsiooniproduktide teket; samuti ei saa autor katse TM22-20-1 tulemusel saadud kromatogrammide põhjal kindlalt väita, et lisaks hapnikule kasutatud vesinikperoksiid oleks oksüdandina tinginud sulfoonsete oksüdatsiooniproduktide teket, kuna:

- 1) teostatud *Agilent*-i GC analüüsi aeg kestis max 60 minutit, mistõttu pole võimalik näha kromatogrammidelt piike retentsiooniaegadel 61,6 min (DBT), 63,7 min (4,6-DMDBT) ja 65,3 min (4,6-DMDBTO₂).
- 2) autorile edastatud ning Alapunktis 6.2 välja toodud *Agilent*-i seadme retentsiooniajad ning reaalse kromatogrammide piikide pindalad näiteks n-oktaani suhtes ei pea paika;



Joonis 6.7 0 minutit segatud katse-eelse mudelkütuse #6 proovi kromatogramm; kromatogrammi väärtustabelis ilmnev kõige suurema pindalaühikuga (ca >50%) ning retentsiooni ajaga 11,8 minutit piik ei vasta autori arvates väidetavale n-oktaani piigile.

Agilent-i kromatogrammide puhul punase katkendjoonega märgitud paanid iseloomustavad MS detektoriga teostatud analüüse ning ilma katkendjooneta märgib FPD detektori tööd, kus on märgata tiofeeni suhtes kõrgemat piiki.

KOKKUVÕTE

Lisaks ebaefektiivsele PODS protsessile ning oksüdatsiooniproductide kinnitamisele GC analüüside abil, mis nende saavutamisel oleks tugevdanud antud lõputöö tulemusliku osa kvaliteeti, suudeti siiski kinnitada, et autori poolt konstrueeritud fotokatalüütilises katsestendis on võimalik teostada heterotsükliiliste väävliühendite ekstraktsiooni apolaarsest mudelkütuse faasist polaarsesse atsetonitrili faasi.

Peatükis 2 välja toodud tsooniteooria ja vabade radikaalide oksüdatsiooni ja ekstraktsiooni mehhanismide järjekorrale väidavad vastu autori töös analüüsi tulemusena saadud gaasikromatograafia kromatogrammide, milles on näha, et heterotsükliiliste väävliühendite, tiofeeni, bensotiofeeni, dibensotiofeeni, 4,6-dimetüüldibensotiofeeni ning bensotiasooli, 2-metüülbensotiasooli ekstraktsioon võib toimuda lisaks ilma nende oksüdatsioonita.

Uurimusliku osa tugevdamiseks on edaspidi vajalik GC analüüsiandmete põhjal välja arvutada iga katse kohta eraldi Th, BT, DBT, 2-MBT ja 4,6-DMDBT väävlitustamise protsendid, seda nii võimalike lähteainete oksüdatsiooni kui ka lähteainete ning oksüdatsiooniproductide ekstraktsiooni suhtes. Antud töö raames ei suudetud autori poolt ülesseatud katsestendis UV-kiirgust ning UV-vis kiirguse abil ainuüksi kasutades ning gaasikromatograafia analüüside abil kinnitada kvalitatiivselt ega kvantitatiivselt oksüdatsiooniproductide teket.

Mino Bagheri et al. teadusartiklis „*A MoO₃-Metal-Organic Framework Composite as a Simultaneous Photocatalyst and Catalyst in the PODS Process of Light Oil*” kirjeldatakse, kuidas tereftaalhappel põhineva fluorosentsmeetodiga on võimalik vastava katalüsaatori (MT-5) juuresolekul, tuvastada artiklis autorite kirjeldatava PODS katse jooksul tekkivaid •OH radikaalid [1]. Sama lähenemist sooviks autor edaspidi katsetada, kuna see annaks ennetuslikult enne igat potentsiaalselt läbikukkunud PODS katse täielikku läbiviimist teada, kas vabad radikaalid, mis on heterotsükliiliste väävliühendite oksüdatsiooni tingimuseks, on üldse teatud valguskiiritamise ajahetkel ning selle tagajärjel tekkinud või mitte.

Katse jaoks ettevalmistavat aega oleks autori arvates võimalik kokku hoida, teostades edaspidi PODS katseid veelgi väiksemal skaalal, nt kvartsklaasist dram viaalides ning lisaks soosiks selline lähenemine edaspidi reagentide kokkuhoidu ning seega väiksemal hulgal katsejääkide tekkimist. Selleks, et kindel olla, kas ning milline katsesisend (oksidant, fotokatalüsaator või kindla lainepikkusega valgus) üksikult või mõlema või kõigi koosmõjul, tingib potentsiaalset oksüdatsiooni teket autori katsestendis, tuleks teostada edaspidi rohkem katseparalleele.

SUMMARY

In addition to author's ineffective PODS process and confirmation the oxidation products through gas chromatography analysis, which would have enhanced the quality of the resultative part of this thesis, it was still possible to confirm that the photocatalytic system constructed by the author allows for the extraction of heterocyclic sulfur compounds from the non-polar model fuel phase to the polar acetonitrile phase.

Contrary to the order of free radical oxidation and extraction mechanisms presented in Chapter 2, the gas chromatography results mentioned in the analysis of author's work contradict the claims. Chromatograms in this work show that the extraction of heterocyclic sulfur compounds such as thiophene, benzothiophene, dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and a benzothiazolic compound, 2-methylbenzothiazole can occur without their oxidation.

To further strengthen the current experimental section, it is planned to calculate separate percentages of sulfur removal (Th, BT, DBT, 2-MBT, and 4,6-DMDBT) for each PODS experiment based on the GC analysis data, including both for the possible oxidation of the sulfur compounds and the extraction of sulfur compounds and oxidation products. In this work, it was not possible to quantitatively or qualitatively confirm the formation of oxidation products using UV irradiation alone in the experimental setup proposed by the author, along with gas chromatography analysis.

In the research article "A MoO₃-Metal-Organic Framework Composite as a Simultaneous Photocatalyst and Catalyst in the PODS Process of Light Oil" by Minoo Bagheri et al., it is described how a certain fluorescence detection method based on terephthalic acid can be used to detect •OH radicals generated during their described PODS experiment and in the presence of the MT-5 photocatalyst [1]. The author wishes to try a similar approach in the future as it would provide useful information prior to conducting each potentially failed PODS experiment, and in regards to whether the free radicals, which are a prerequisite for the oxidation of heterocyclic sulfur compounds, are present at a given timestamp of light irradiation and whether these radicals are even generated or not.

The author believes that preparatory time for the PODS experiment could be minimized by conducting these experiments on an even smaller scale, for example, using quartz dram vials. Additionally, such an approach would promote savings in reagents usage and thus reduce the formation of residual waste. To ensure whether and which experiment input (oxidant, photocatalyst, or a specific wavelength) used individually or simultaneously together induces oxidation in the author's experimental PODS setup, it would be necessary to conduct additional series of PODS experiments in the future.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

1. Bagheri, M., Masoomi, Y. M., Morsali, A. A MoO₃-Metal-Organic Framework Composite as a Simultaneous Photocatalyst and Catalyst in the PODS Process of Light Oil. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acscatal.7b02581> (09.03.2023).
2. Dedual, G., MacDonald, M. J., Alshareef, A., Wu, Z., Tsang, D. C. W., Yip, A. C. K. Requirements for effective photocatalytic oxidative desulfurization of a thiophene-containing solution using TiO₂. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221334371400178X?via%3Dihub> (09.03.2023).
3. Liao, X., Wei, W., Zhou, Y., Zhang, M., Cai, Y., Liu, H., Yao, Y., Lu, S., Hao, Q. A Ti based bi-MOF for the tandem reaction of H₂O₂ generation and catalytic oxidative desulfurization <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2020/cy/c9cy02318f> (12.03.2023).
4. Mautschke, H.-H. Drache, F. Senkovska, I. Kaskel, S., Xamena, F. X. L. i. Catalytic properties of pristine and defectengineered Zr-MOF-808 metal organic frameworks. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2018/cy/c8cy00742j> (18.03.2023).
5. Barthel, S. Alexandrov, E. V., Proserpio, D. M. Smit, B. Distinguishing Metal-Organic Frameworks. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.cgd.7b01663> (18.03.2023).
6. Rungtaweivoranit, B, Diercks, C. S., Kalmutzki, M. J., Yaghi, O. M. Spiers Memorial Lecture: Progress and prospects of reticular chemistry https://www.researchgate.net/publication/319181258_Spiers_Memorial_Lecture_Progress_and_prospects_of_reticular_chemistry (21.03.2023).
7. Gagnon, K. J., Perry, H. P., Clearfield, A. Conventional and Unconventional Metal-Organic Frameworks Based on Phosphonate Ligands:MOFs and UMOFs. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr2002257> (18.03.2023).
8. Lammert, M., Wharmby, M. T., Smolders, S., Bueken, B., Lieb, A., Lomachenko, K. A., Vos, D. D., Stock, N. Cerium-based metal organic frameworks with UiO-66 architecture: synthesis, properties and redox catalytic activity. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2015/cc/c5cc02606g> (13.04.2023).
9. Howarth, A. J., A. Peters, W., Vermeulen, N. A., Wang, T. C., Hupp, J. T., Farha, O. K. Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal-Organic Frameworks. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.chemmater.6b02626> (18.03.2023).

10. Stock, N. Biswas, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies and Composites. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr200304e> (19.03.2023).
11. Li, H. Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. <https://www.nature.com/articles/46248.pdf> (21.03.2023).
12. Yaghi, O. M., Kalmutzki, M. J., Diercks, C. S. Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks. https://application.wileyvch.de/books/sample/3527345027_c01.pdf (21.03.2023).
13. The Cambridge Crystallographic Data Centre. CSD Statistics and Insights <https://www.ccdc.cam.ac.uk/CCDCStats/> (19.05.2023).
14. Altintas, C., Avci, G., Daglar, H., Azar, A. N. V., Erucar, I., Velioglu, S., Keskin, S. An extensive comparative analysis of two MOF databases: high-throughput screening of computation-ready MOFs for CH₄ and H₂ adsorption. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2019/ta/c9ta01378d> (19.05.2023).
15. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/pac-2014-1117/html?lang=en> (15.03.2023).
16. Micromeritics Instrument Corporation. Gas Adsorption Theory. https://www.micromeritics.com/Repository/Files/Gas_Adsorption_Theory_poster.pdf
17. Coulter International Corporation. Gas Adsorption. [http://www.cyto.purdue.edu/cdroms/cyto2/6/coulter/ss000107.htm#:~:text=An%20adsorption%20isotherm%20\(one%20temperature,from%20small%20changes%20in%20temperature](http://www.cyto.purdue.edu/cdroms/cyto2/6/coulter/ss000107.htm#:~:text=An%20adsorption%20isotherm%20(one%20temperature,from%20small%20changes%20in%20temperature) (15.03.2023).
18. Abdullah, N., Ayodele, B. V., Mansor, W. N. W., Abdullah, S. Effect of Incorporating TiO₂ Photocatalyst in PVDF Hollow Fibre Membrane for Photo-Assisted Degradation of Methylene Blue. <https://ejournal2.undip.ac.id/index.php/bcrec/article/view/2909/1939> (15.03.2023).
19. Caero, L. C., F. J., A. N., Gutiérrez-Alejandre, A. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts: Part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction-oxidation process. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586106004081> (20.05.2023).

20. Wang, Y., Liu, H., Zhang, M., Duan, W., Liu, B. A dual-functional UiO-66/TiO₂ composite for water treatment and CO₂ capture. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2017/ra/c7ra00028f> (20.05.2023).
21. Wang, Y., Liu, H., Zhang, M., Duan, W., Liu, B. [Supporting Information] A dual-functional UiO-66/TiO₂ composite for water treatment and CO₂ capture. <https://www.rsc.org/suppdata/c7/ra/c7ra00028f/c7ra00028f1.pdf> (20.05.2023).

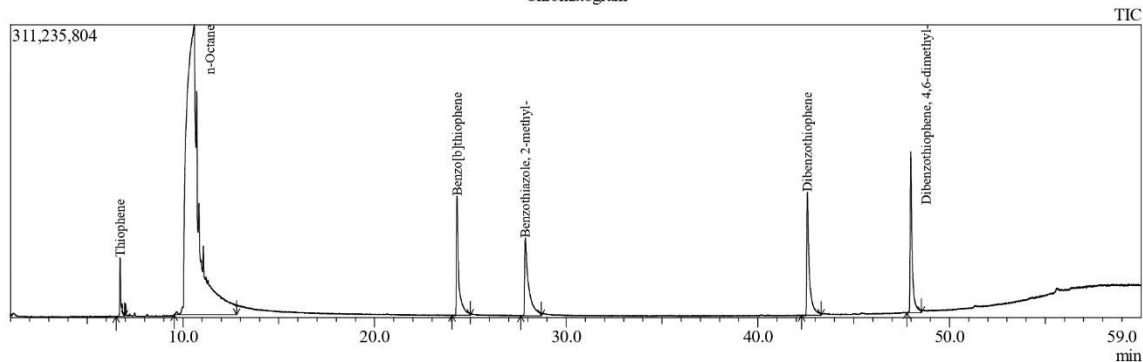
Lisa 1 Ekstraktsiooni katse (TM22-7-1)

L1.1 katse-eelse mudelkütuse #4 proovi kromatogramm

Sample Information

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 21.07.2022
 Sample Name- TM22 -7-1-1, F-4 (0 min)

Chromatogram



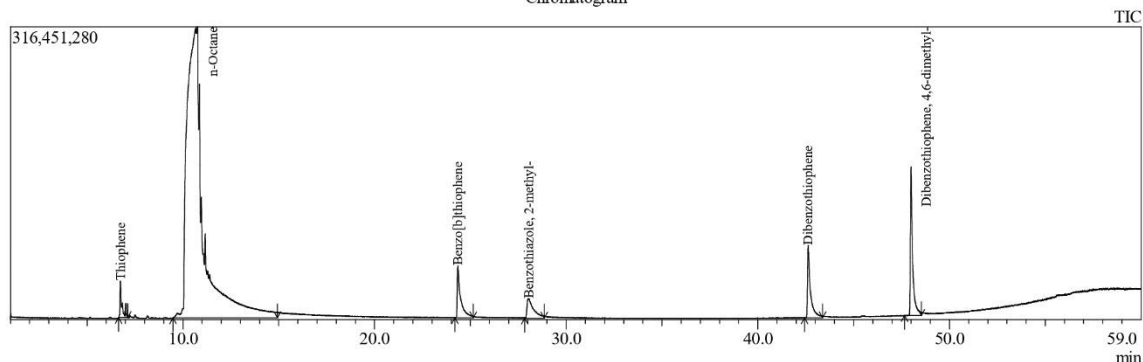
Peak Report TIC								
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.724	6.525	6.950	246360373	1.32	62331855	7.07	Thiophene
2	10.594	9.550	12.805	13766576588	73.87	308039679	34.95	n-Octane
3	24.301	24.045	24.990	1041519338	5.59	126633058	14.37	Benzo[b]thiophene
4	27.871	27.640	28.700	1163306626	6.24	82199354	9.33	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.585	42.285	43.305	1192400651	6.40	130949407	14.86	Dibenzothiophene
6	47.980	47.770	48.530	1226364767	6.58	171244368	19.43	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				18636528343	100.00	881397721	100.00	

L1.2 25 minutit pimedas eelsegatud mudelkütuse #4 proovi kromatogramm

Sample Information

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 25.07.2022
 Sample Name- TM22 -7-1-2, F-4 (25 min)

Chromatogram



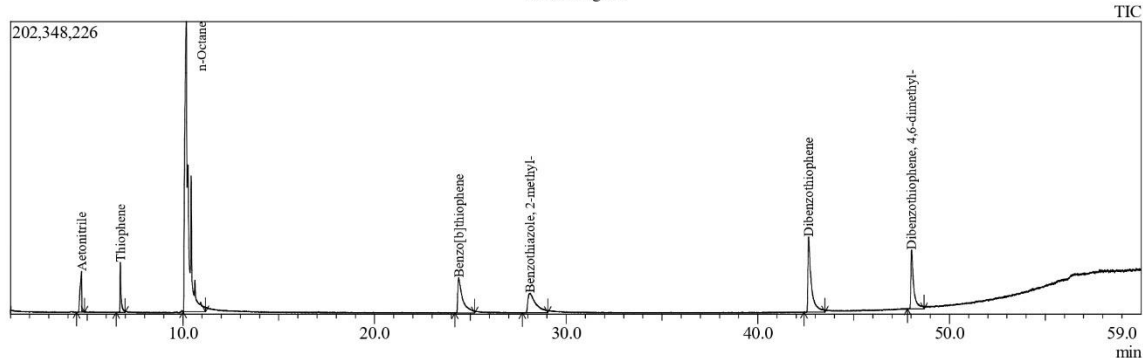
Peak Report TIC								
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.741	6.645	7.120	271277978	1.23	39130142	5.85	Thiophene
2	10.769	9.475	14.925	18547206607	83.86	314516501	46.98	n-Octane
3	24.346	24.195	25.145	695478170	3.14	56182363	8.39	Benzo[b]thiophene
4	28.050	27.830	28.850	492937119	2.23	20866561	3.12	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.625	42.435	43.385	840547142	3.80	78279500	11.69	Dibenzothiophene
6	47.991	47.660	48.530	1270237964	5.74	160443104	23.97	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				22117684980	100.00	669418171	100.00	

L1.3 25 minutit pimedas eelsegatud AcN proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 25.07.2022
 Sample Name- TM22 -7-1-3, A (25 min stir)

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

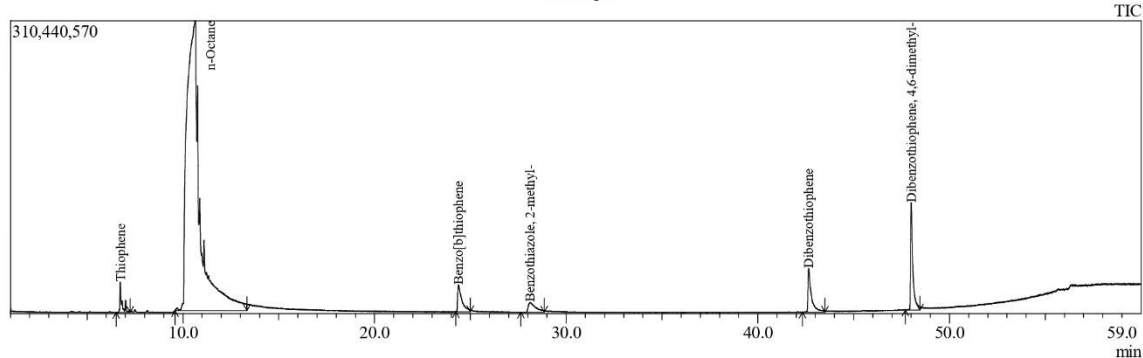
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.708	4.445	4.860	156152677	3.27	28222033	7.17	Acetonitrile
2	6.737	6.525	6.980	124031234	2.60	34624151	8.79	Thiophene
3	10.178	10.005	11.180	2638343704	55.23	200559672	50.93	n-Octane
4	24.393	24.195	25.220	421682077	8.83	24174503	6.14	Benzo[b]thiophene
5	28.094	27.715	29.040	391229701	8.19	13632783	3.46	Benzothiazole, 2-methyl-
6	42.647	42.400	43.495	631074684	13.21	51854190	13.17	Dibenzothiophene
7	48.027	47.810	48.680	414694925	8.68	40712669	10.34	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				4777209002	100.00	393780001	100.00	

L1.4 20 minutit segatud mudelkütuse #4 proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 25.07.2022
 Sample Name- TM22 -7-1-4, f-4 (20 min)

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

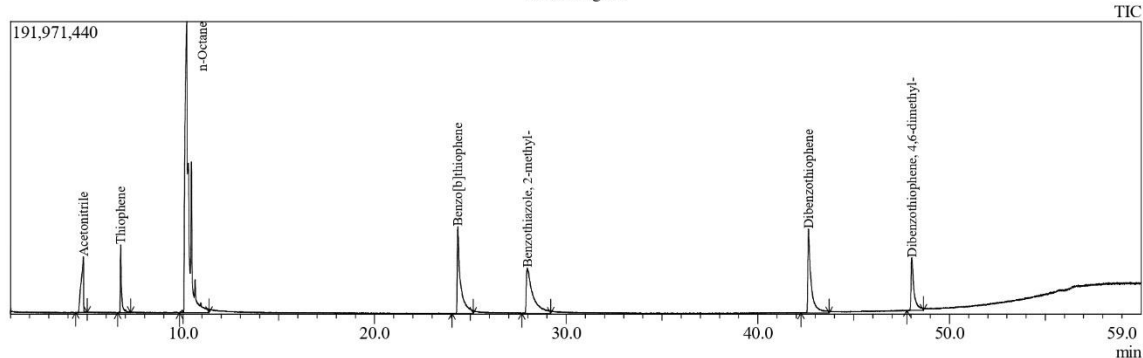
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.731	6.525	7.245	218559358	1.28	31931751	5.94	Thiophene
2	10.632	9.590	13.335	14680148537	86.00	307005021	57.09	n-Octane
3	24.378	24.235	24.990	443455529	2.60	28759317	5.35	Benzo[b]thiophene
4	28.104	27.640	28.850	268486645	1.57	10243264	1.90	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.653	42.325	43.495	560207486	3.28	46206341	8.59	Dibenzothiophene
6	48.003	47.695	48.455	898779176	5.27	113641412	21.13	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				17069636731	100.00	537787106	100.00	

L1.5 20 minutit segatud AcN proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 25.07.2022
 Sample Name- TM22-7-1-5, A (20 min)

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

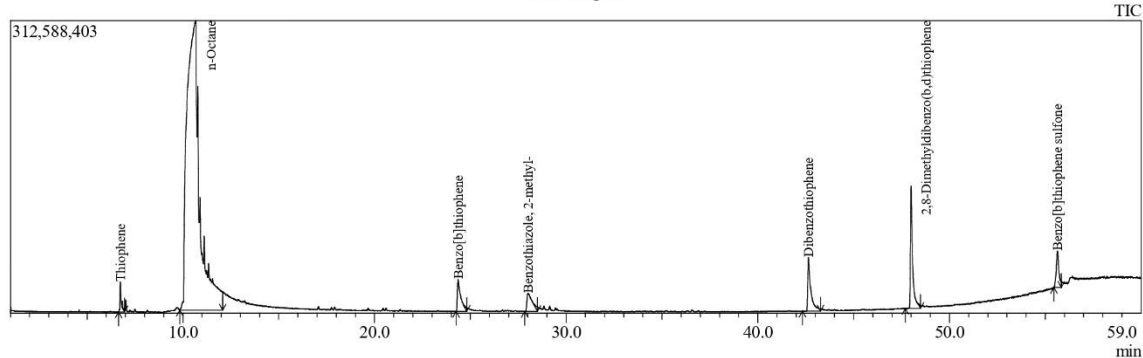
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.808	4.405	5.010	313146181	5.61	36503549	8.15	Acetonitrile
2	6.753	6.600	7.280	185116019	3.32	44263578	9.88	Thiophene
3	10.203	9.815	11.370	2721824453	48.78	190988262	42.65	n-Octane
4	24.343	24.045	25.145	657900629	11.79	56782014	12.68	Benzo[b]thiophene
5	27.972	27.680	29.190	692497766	12.41	29616169	6.61	Benzothiazole, 2-methyl-
6	42.646	42.245	43.725	646051265	11.58	55043534	12.29	Dibenzothiophene
7	48.036	47.770	48.645	363059897	6.51	34655260	7.74	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				5579596210	100.00	447852366	100.00	

L1.6 40 minutit segatud mudelkütuse #4 proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 25.07.2022
 Sample Name- TM22-7-1-6, F-4 (40 min)

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

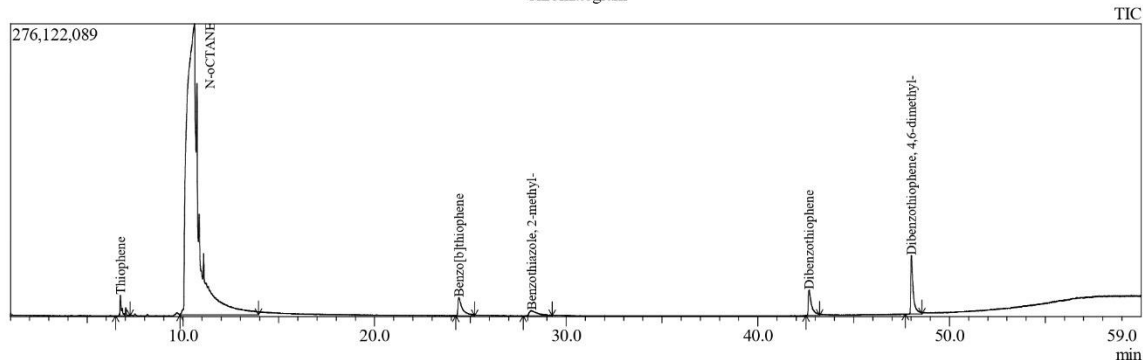
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.737	6.645	6.955	159203734	0.92	31716098	5.10	Thiophene
2	10.670	9.840	12.070	14283565899	82.64	309290378	49.73	n-Octane
3	24.355	24.255	24.805	436165671	2.52	34427489	5.54	Benzo[b]thiophene
4	28.000	27.830	28.495	385224049	2.23	19303870	3.10	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.640	42.325	43.270	631223822	3.65	57545413	9.25	Dibenzothiophene
6	47.993	47.695	48.490	1014982319	5.87	130655215	21.01	2,8-Dimethyldibenzo(b,d)thiophene
7	55.639	55.450	55.840	374576530	2.17	38963806	6.27	Benzo[b]thiophene sulfone
				17284942024	100.00	621902269	100.00	

L1.7 40 minutit segatud AcN proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 25.07.2022
 Sample Name- TM22 -7-1-7, A (40 min)

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

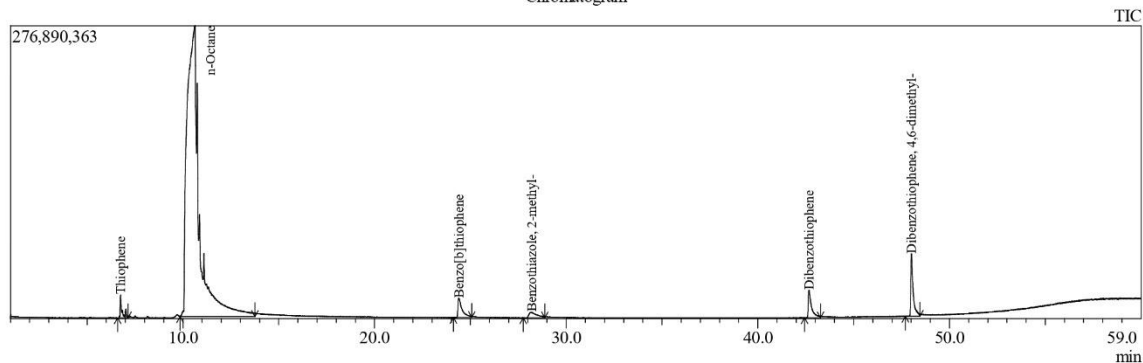
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.740	6.485	7.245	126031880	0.96	19346406	4.91	Thiophene
2	10.600	9.855	13.940	11748620353	89.93	274227623	69.53	N-oCTANE
3	24.400	24.235	25.220	274906552	2.10	17057322	4.32	Benzo[b]thiophene
4	28.191	27.755	29.270	149991701	1.15	4775087	1.21	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.689	42.510	43.230	286477087	2.19	24122078	6.12	Dibenzothiophene
6	48.013	47.695	48.565	478022905	3.66	54875068	13.91	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				13064050478	100.00	394403584	100.00	

L1.8 60 minutit segatud mudelkütuse #4 proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 25.07.2022
 Sample Name- TM22 -7-1-8, F-4 (60 min)

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

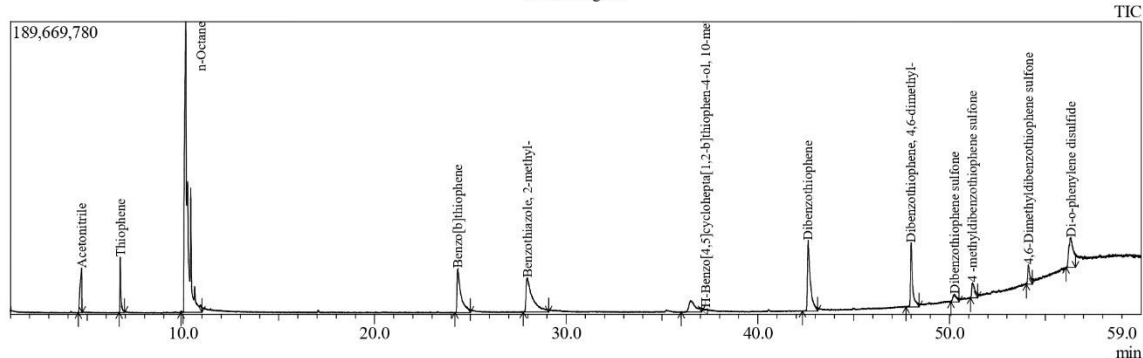
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.749	6.600	7.130	131728946	0.98	21644961	5.34	Thiophene
2	10.637	9.855	13.755	12064095679	89.94	274898422	67.87	n-Octane
3	24.395	24.120	25.065	276709805	2.06	18318735	4.52	Benzo[b]thiophene
4	28.205	27.755	28.890	150650933	1.12	5246407	1.30	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.673	42.435	43.270	303504481	2.26	25925210	6.40	Dibenzothiophene
6	48.018	47.695	48.455	487358183	3.63	59010920	14.57	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				13414048027	100.00	405044655	100.00	

L1.9 60 minutit segatud AcN proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 25.07.2022
 Sample Name- TM22-7-1-9, A (60 min)

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

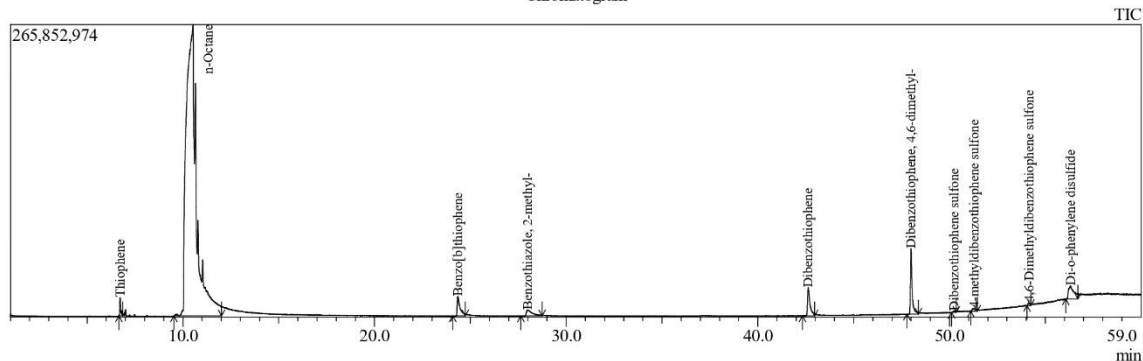
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.713	4.545	4.750	171467939	3.51	28784059	6.47	Acetonitrile
2	6.730	6.675	6.950	116717593	2.39	35850858	8.06	Thiophene
3	10.147	9.895	10.990	2104038139	43.06	188195457	42.30	n-Octane
4	24.346	24.195	24.990	403286768	8.25	28526436	6.41	Benzo[b]thiophene
5	27.968	27.755	29.080	512476271	10.49	22038472	4.95	Benzothiazole, 2-methyl-
6	36.485	36.005	37.065	179911615	3.68	7613723	1.71	4H-Benzo[4,5]cyclohepta[1,2-b]thiophen-4-ol
7	42.628	42.325	43.120	485509674	9.94	45848745	10.30	Dibenzothiophene
8	47.998	47.735	48.415	317573019	6.50	41544064	9.34	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
9	50.263	50.085	50.490	69160242	1.42	4948760	1.11	Dibenzothiophene sulfone
10	51.204	51.090	51.470	114285327	2.34	9921052	2.23	4-methyldibenzothiophene sulfone
11	54.116	54.020	54.315	98612268	2.02	12456265	2.80	4,6-Dimethyldibenzothiophene sulfone
12	56.334	56.075	56.580	313535004	6.42	19202087	4.32	Di-o-phenylene disulfide
				4886573859	100.00	444929978	100.00	

L1.10 80 minutit segatud mudelkütuse #4 proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 26.07.2022
 Sample Name- TM22-7-1-10, f-4 (80 min)

Sample Information

Chromatogram



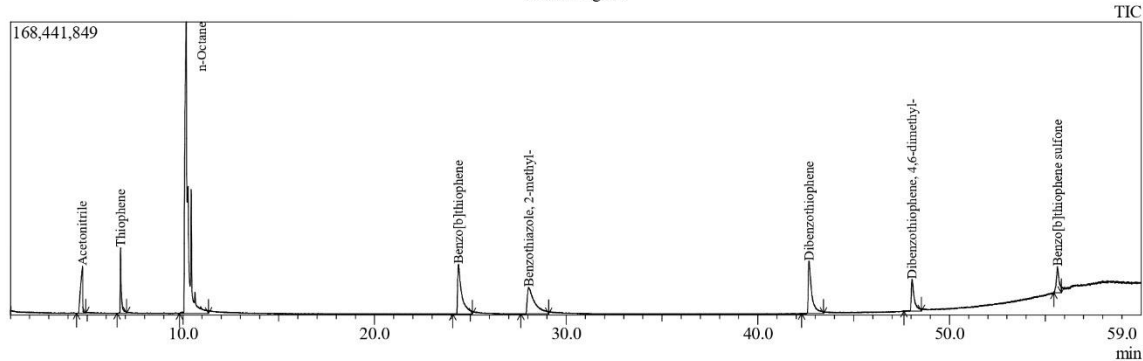
Peak Report TIC

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.722	6.650	6.865	62227475	0.56	16421496	4.03	Thiophene
2	10.521	9.535	12.020	9783650814	88.63	264627316	64.93	n-Octane
3	24.346	24.085	24.725	182432334	1.65	17928518	4.40	Benzo[b]thiophene
4	27.982	27.640	28.740	118275077	1.07	5518245	1.35	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.627	42.325	42.965	231559046	2.10	25515973	6.26	Dibenzothiophene
6	47.991	47.770	48.380	363223263	3.29	59350104	14.56	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
7	50.230	50.110	50.360	10922040	0.10	1269524	0.31	Dibenzothiophene sulfone
8	51.294	51.105	51.445	29372889	0.27	2449230	0.60	4-methyldibenzothiophene sulfone
9	54.150	54.045	54.240	16892032	0.15	2502106	0.61	4,6-Dimethyldibenzothiophene sulfone
10	56.310	56.065	56.705	240643876	2.18	11991180	2.94	Di-o-phenylene disulfide
				11039198846	100.00	407573692	100.00	

L1.11 80 minutit segatud AcN proovi kromatogramm

Sample Information
 Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 26.07.2022
 Sample Name- TM22 -7-1-11, A (80 min)

Chromatogram



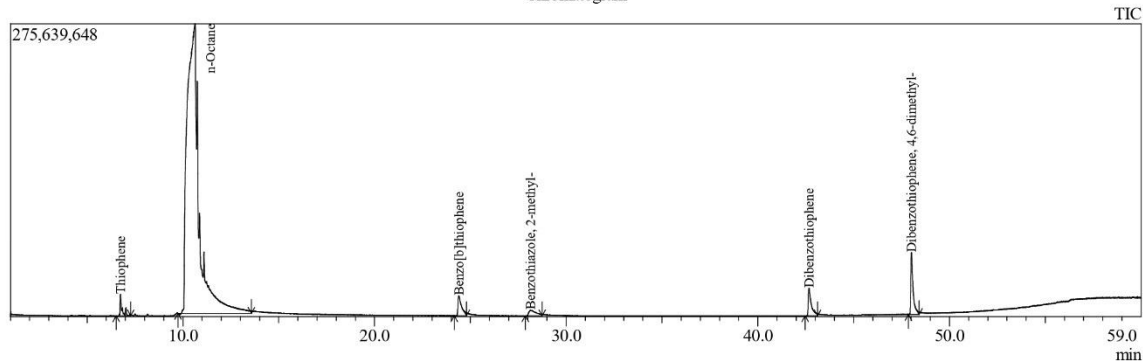
Peak Report TIC

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.764	4.445	4.935	209409359	5.51	27181530	8.00	Acetonitrile
2	6.748	6.565	7.055	137290461	3.61	37669388	11.09	Thiophene
3	10.169	9.815	11.330	1896514381	49.91	167560873	49.33	n-Octane
4	24.374	24.085	25.105	432225944	11.37	28596376	8.42	Benzo[b]thiophene
5	28.040	27.640	29.080	402346914	10.59	15205487	4.48	Benzothiazole, 2-methyl-
6	42.670	42.285	43.420	374813057	9.86	30093213	8.86	Dibenzothiophene
7	48.048	47.620	48.530	200231898	5.27	18359830	5.41	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
8	55.633	55.445	55.830	147222525	3.87	14987047	4.41	Benzo[b]thiophene sulfone
				3800054539	100.00	339653744	100.00	

L1.12 100 minutit segatud mudelkütuse #4 proovi kromatogramm

Sample Information
 Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 26.07.2022
 Sample Name- TM22 -7-1-12, f-4 (100 min)

Chromatogram



Peak Report TIC

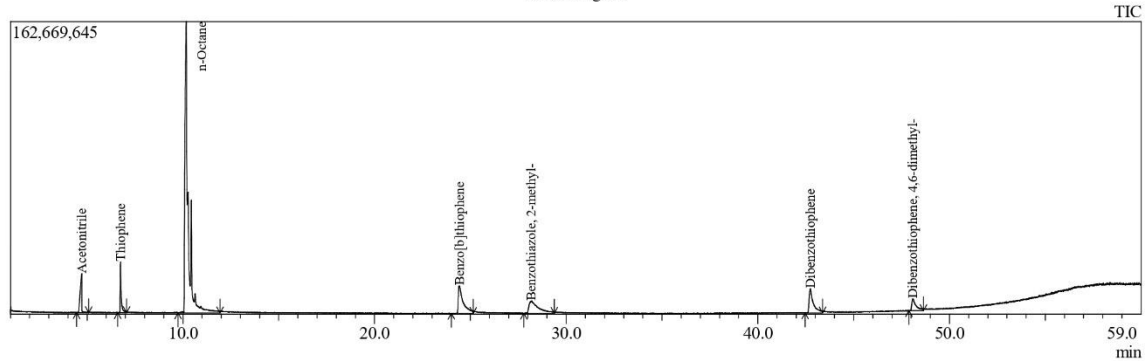
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.743	6.525	7.280	136188934	1.05	20180765	5.04	Thiophene
2	10.624	9.740	13.565	11715721362	90.21	272498463	68.04	n-Octane
3	24.390	24.160	24.800	246330669	1.90	18501342	4.62	Benzo[b]thiophene
4	28.134	27.870	28.740	138173600	1.06	5181710	1.29	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.676	42.475	43.120	277659288	2.14	25874270	6.46	Dibenzothiophene
6	48.017	47.850	48.415	473445449	3.65	58284565	14.55	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				12987519302	100.00	400521115	100.00	

L1.13 100 minutit segatud AcN proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 26.07.2022
 Sample Name- TM22 -7-1-13, A (100 min)

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.718	4.445	5.085	129203659	4.52	21669308	8.54	Acetonitrile
2	6.745	6.600	7.055	95295614	3.34	28220842	11.12	Thiophene
3	10.172	9.740	11.935	1838734983	64.37	161944604	63.79	n-Octane
4	24.424	24.010	25.145	265559620	9.30	15305570	6.03	Benzo[b]thiophene
5	28.177	27.790	29.380	226432361	7.93	6852673	2.70	Benzo[thiazole, 2-methyl-
6	42.739	42.475	43.385	202828562	7.10	13445592	5.30	Dibenzothiophene
7	48.087	47.885	48.645	98581308	3.45	6427469	2.53	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				2856636107	100.00	253866058	100.00	

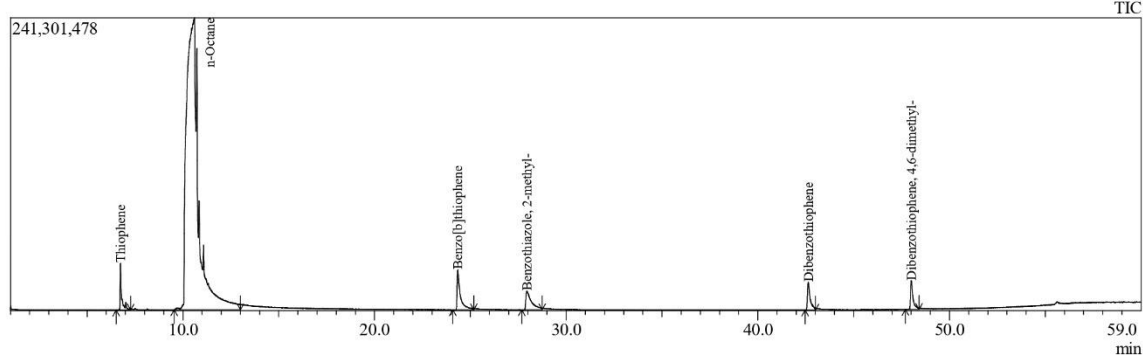
Lisa 2 UV-A katse (TM22-9-1)

L2.1 katse-eelse mudelkütuse #4 proovi kromatogramm

Sample Information

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 03.08.2022
 Sample Name-TM22-9-1-1 f-4 0 min

Chromatogram



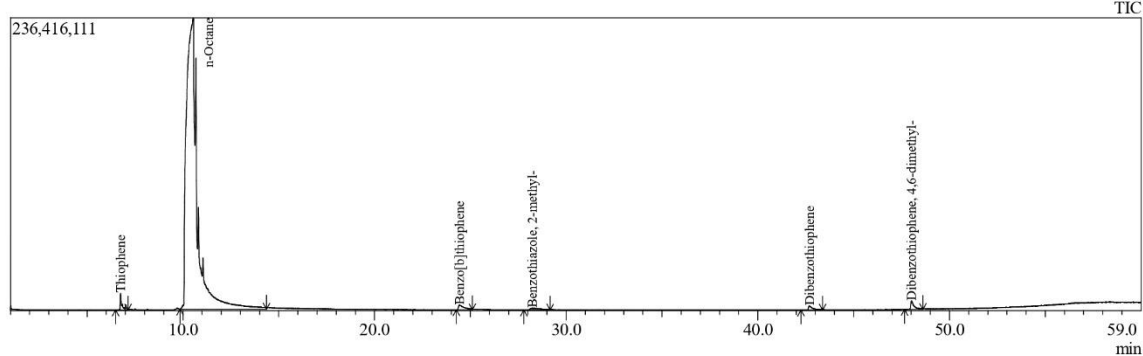
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.744	6.525	7.280	209145307	1.78	38635644	10.34	Thiophene
2	10.603	9.550	12.995	10398736327	88.59	240491861	64.35	n-Octane
3	24.341	24.085	25.180	377902516	3.22	32681212	8.74	Benzo[b]thiophene
4	27.949	27.680	28.740	314423624	2.68	15404390	4.12	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.637	42.475	43.005	230982379	1.97	22929283	6.14	Dibenzothiophene
6	48.002	47.695	48.415	207054951	1.76	23580016	6.31	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				11738245104	100.00	373722406	100.00	

L2.2 5 minutit pimedas eelsegatud mudelkütuse #4 proovi kromatogramm

Sample Information

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 03.08.2022
 Sample Name-TM22-9-1-2 f-4 25 min stir

Chromatogram

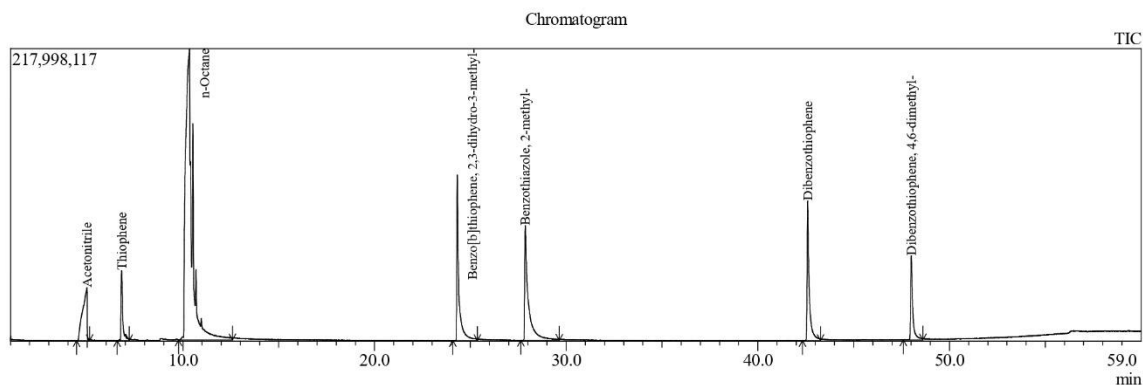


Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.749	6.485	7.130	83933174	0.89	13435153	5.09	Thiophene
2	10.525	9.855	14.360	9124339752	96.21	235043339	89.06	n-Octane
3	24.441	24.275	25.105	83985088	0.89	3801683	1.44	Benzo[b]thiophene
4	28.235	27.790	29.155	53501965	0.56	1465896	0.56	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.693	42.245	43.385	50326234	0.53	3271417	1.24	Dibenzothiophene
6	48.022	47.660	48.605	87387257	0.92	6892931	2.61	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				9483473470	100.00	263910419	100.00	

L2.3 25 minutit pimedas eelsegatud AcN proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
Analyzed - 03.08.2022
Sample Name-TM22-9-1-3 A 25 min stir

Sample Information



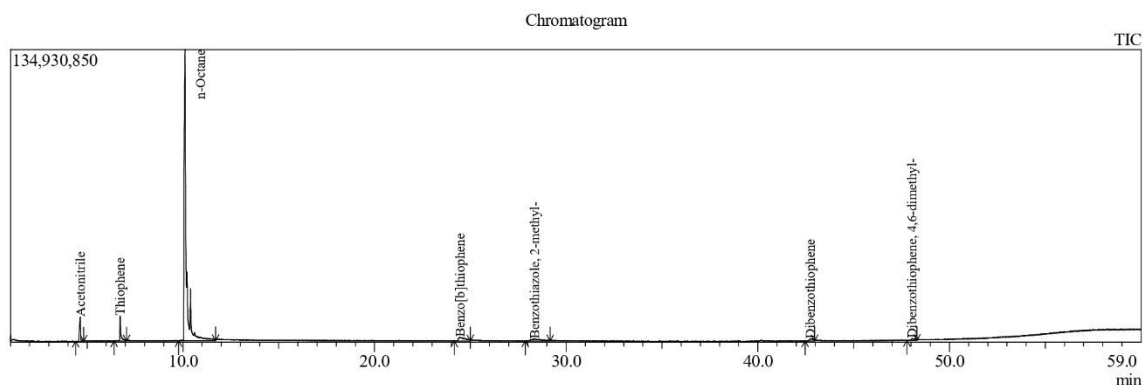
Peak Report TIC

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.989	4.445	5.125	628838176	6.68	39341843	5.75	Acetonitrile
2	6.800	6.565	7.205	329796273	3.50	52150533	7.63	Thiophene
3	10.339	9.780	12.580	5201417903	55.25	217100541	31.74	n-Octane
4	24.317	24.085	25.370	907050995	9.64	123232326	18.02	Benzo[b]thiophene, 2,3-dihydro-3-methyl-
5	27.868	27.640	29.645	1105037867	11.74	85384565	12.48	Benzothiazole, 2-methyl-
6	42.600	42.325	43.270	791349029	8.41	104050362	15.21	Dibenzothiophene
7	48.007	47.585	48.605	450018777	4.78	62639914	9.16	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				9413509020	100.00	683900084	100.00	

L2.4 20 minutit kiiritatud AcN proovi kromatogramm; 1 tk 20 min kiiritamise kütuse proov on puudu

Analyzed by- Anastassia Raag
Analyzed - 03.08.2022
Sample Name-TM22-9-1-5 A 20 min

Sample Information



Peak Report TIC

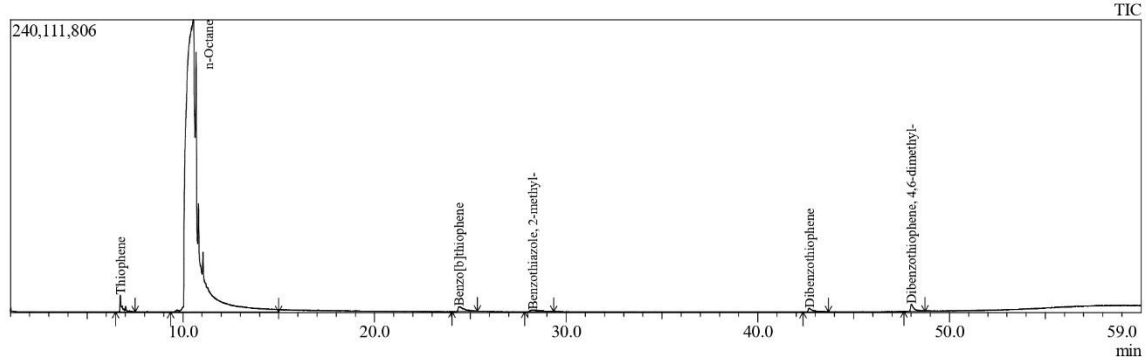
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.646	4.405	4.820	40960694	3.44	11141060	6.92	Acetonitrile
2	6.726	6.410	7.055	39348528	3.31	11438906	7.10	Thiophene
3	10.113	9.780	11.710	1012172813	85.03	134213331	83.34	n-Octane
4	24.457	24.160	24.990	39605615	3.33	1657460	1.03	Benzo[b]thiophene
5	28.346	27.870	29.155	34604200	2.91	856585	0.53	Benzothiazole, 2-methyl-
6	42.734	42.475	42.965	13463213	1.13	984472	0.61	Dibenzothiophene
7	48.057	47.770	48.300	10191978	0.86	754758	0.47	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				1190347041	100.00	161046572	100.00	

L2.5 40 minutit kiiritatud mudelkütuse #4 proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 03.08.2022
 Sample Name-TM22-9-1-6 f-4 40 min

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

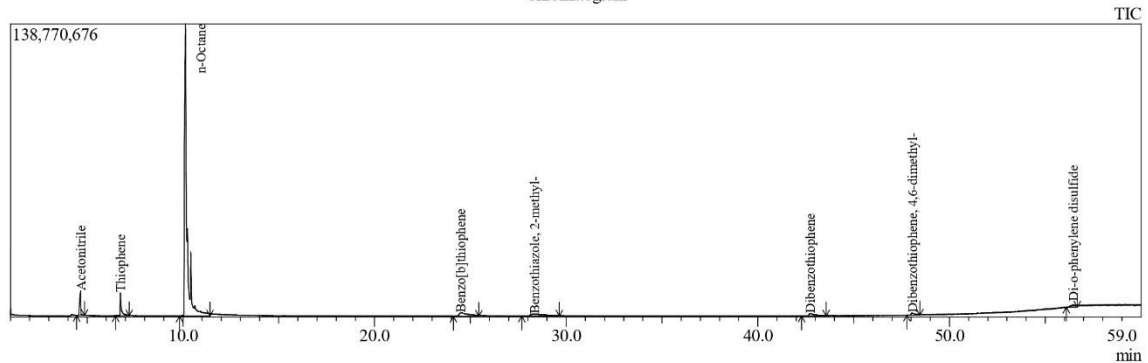
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.735	6.485	7.510	112802308	1.05	13906284	5.19	Thiophene
2	10.529	9.365	15.000	10290998933	96.19	239509677	89.42	n-Octane
3	24.409	24.045	25.370	91074034	0.85	3817906	1.43	Benzo[b]thiophene
4	28.245	27.830	29.345	59735358	0.56	1491273	0.56	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.693	42.360	43.685	58662415	0.55	3110666	1.16	Dibenzothiophene
6	48.012	47.620	48.720	84929398	0.79	6011721	2.24	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				10698202446	100.00	267847527	100.00	

L2.6 40 minutit kiiritatud AcN proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 03.08.2022
 Sample Name-TM22-9-1-7 A 40 min

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

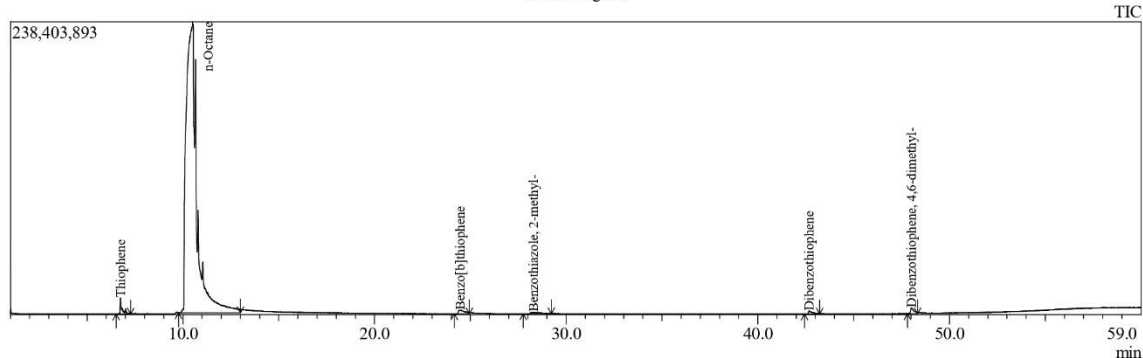
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.659	4.445	4.860	45434057	3.14	11679229	7.00	Acetonitrile
2	6.742	6.485	7.205	46050375	3.18	10804041	6.48	Thiophene
3	10.134	9.815	11.405	1184502926	81.82	138238403	82.89	n-Octane
4	24.501	24.120	25.445	59876123	4.14	1699734	1.02	Benzo[b]thiophene
5	28.344	27.680	29.645	50483887	3.49	1040330	0.62	Benzothiazole, 2-methyl-
6	42.740	42.285	43.570	27976123	1.93	1276340	0.77	Dibenzothiophene
7	48.086	47.770	48.455	14619595	1.01	972224	0.58	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
8	56.468	56.095	56.665	18672320	1.29	1057412	0.63	Di-o-phenylene disulfide
				1447615406	100.00	166767713	100.00	

L2.7 60 minutit kiiritatud mudelkütuse #4 proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 03.08.2022
 Sample Name-TM22-9-1-8 f-4 60 min

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

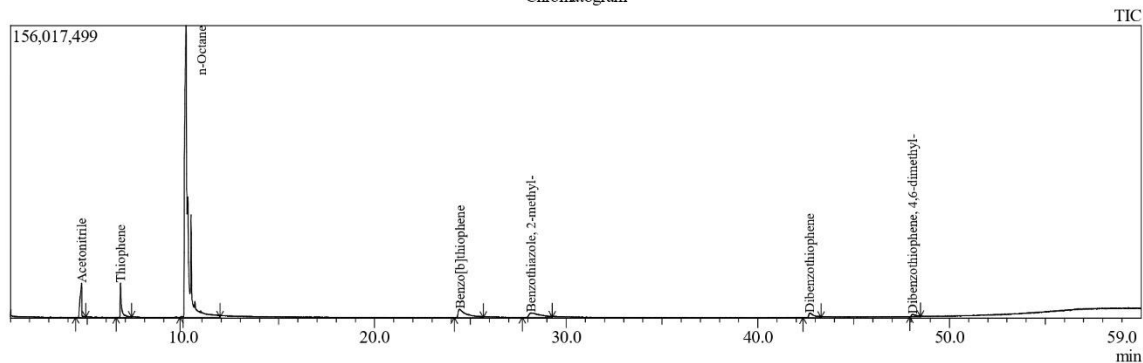
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.744	6.525	7.280	90910193	0.98	13101870	5.01	Thiophene
2	10.501	9.780	12.995	9022285094	96.82	236829242	90.63	n-Octane
3	24.471	24.160	24.955	66646842	0.72	2951781	1.13	Benzo[b]thiophene
4	28.300	27.755	29.230	42462132	0.46	1182426	0.45	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.685	42.435	43.230	40491395	0.43	2495638	0.96	Dibenzothiophene
6	48.016	47.810	48.340	56200447	0.60	4740533	1.81	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				9318996103	100.00	261301490	100.00	

L2.8 60 minutit kiiritatud AcN proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 03.08.2022
 Sample Name-TM22-9-1-9 A 60 min

Sample Information

Chromatogram



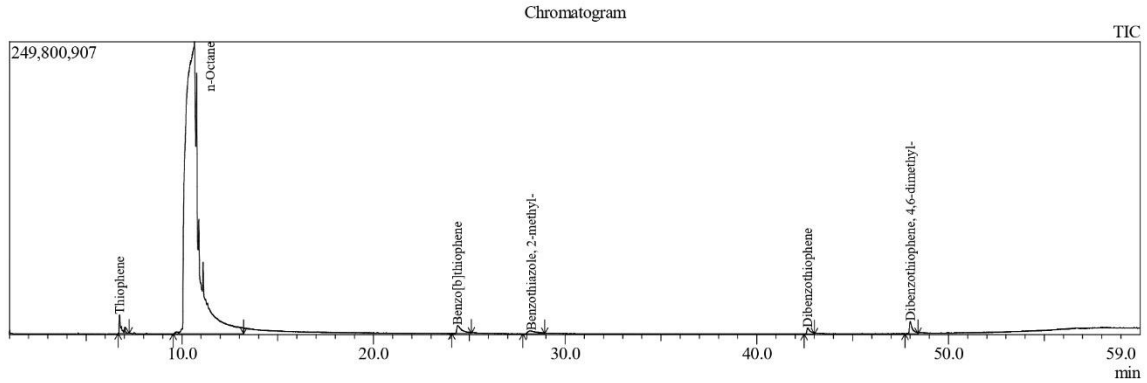
Peak Report TIC

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.713	4.405	4.935	110526020	4.90	18116777	8.95	Acetonitrile
2	6.745	6.525	7.320	89533971	3.97	18342152	9.06	Thiophene
3	10.163	9.855	11.935	1750907035	77.60	155442175	76.78	n-Octane
4	24.454	24.160	25.675	134081609	5.94	4431842	2.19	Benzo[b]thiophene
5	28.162	27.715	29.270	100518081	4.46	2374681	1.17	Benzothiazole, 2-methyl-
6	42.720	42.360	43.305	47250886	2.09	2357453	1.16	Dibenzothiophene
7	48.087	47.925	48.490	23421875	1.04	1384776	0.68	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				2256239477	100.00	202449856	100.00	

L2.9 80 minutit kiiritatud mudelkütuse #4 proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 03.08.2022
 Sample Name-TM22-9-1-10 F-4 80 min

Sample Information



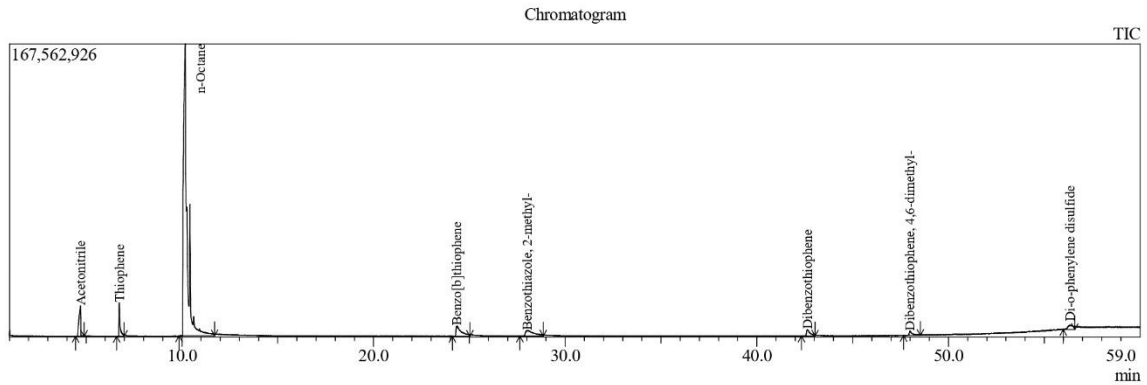
Peak Report TIC

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.747	6.675	7.245	106137048	0.87	15730753	5.44	Thiophene
2	10.650	9.550	13.225	11647479041	95.96	248940114	86.13	n-Octane
3	24.383	24.085	25.105	132916024	1.10	6653412	2.30	Benzo[b]thiophene
4	28.215	27.790	28.925	77541110	0.64	2360657	0.82	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.656	42.475	43.005	63481578	0.52	5138761	1.78	Dibenzothiophene
6	48.004	47.735	48.415	110485590	0.91	10218097	3.54	Di-benzothiophene, 4,6-dimethyl-
				12138040391	100.00	289041794	100.00	

L2.10 80 minutit kiiritatud AcN proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 03.08.2022
 Sample Name-TM22-9-1-11 A 80 min

Sample Information



Peak Report TIC

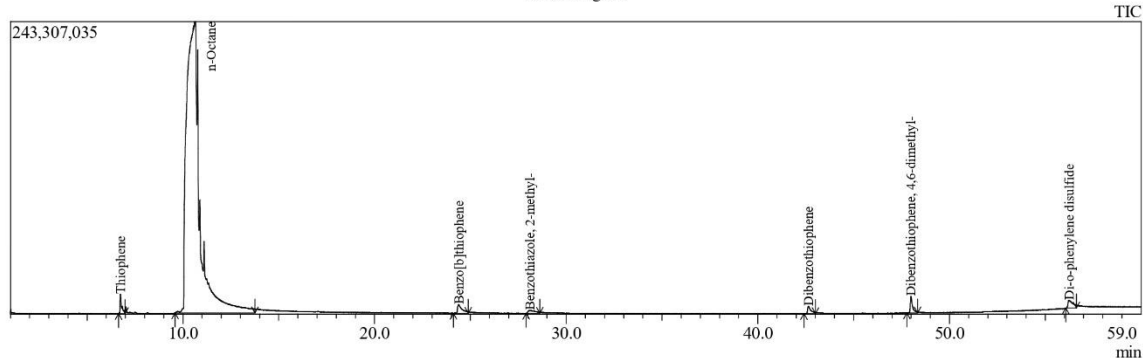
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.707	4.445	4.900	107872522	4.04	17374340	7.84	Acetonitrile
2	6.731	6.600	6.980	77056640	2.89	19247134	8.69	Thiophene
3	10.173	9.855	11.710	2134692108	79.97	166883093	75.33	n-Octane
4	24.342	24.120	25.030	113390154	4.25	5929441	2.68	Benzo[b]thiophene
5	28.015	27.640	28.850	104363490	3.91	3336462	1.51	Benzothiazole, 2-methyl-
6	42.644	42.325	43.040	49427902	1.85	3680239	1.66	Dibenzothiophene
7	47.991	47.660	48.530	31779542	1.19	2540548	1.15	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
8	56.339	55.985	56.590	50676203	1.90	2531891	1.14	Di-o-phenylene disulfide
				2669258561	100.00	221523148	100.00	

L2.11 100 minutit kiiritatud mudelkütuse #4 proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 08.08.2022
 Sample Name-TM22-9-1-12 F-4 100 min

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

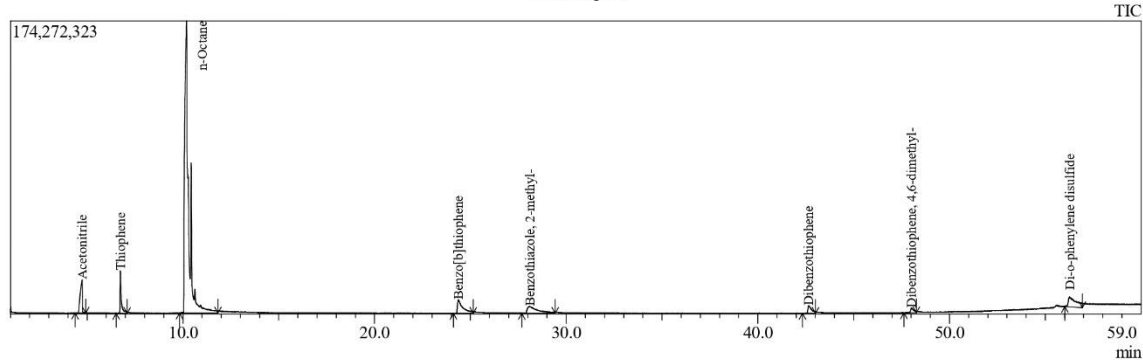
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.743	6.640	6.980	91149225	0.75	15892834	5.41	Thiophene
2	10.656	9.590	13.755	11557942155	95.32	242147255	82.40	n-Octane
3	24.386	24.120	24.880	116089666	0.96	7059711	2.40	Benzo[b]thiophene
4	28.108	27.905	28.625	62455358	0.52	2430152	0.83	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.639	42.400	43.005	70047532	0.58	6020680	2.05	Dibenzothiophene
6	47.988	47.770	48.340	109598167	0.90	13794704	4.69	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
7	56.245	56.060	56.625	118344091	0.98	6506672	2.21	Di-o-phenylene disulfide
				12125626194	100.00	293852008	100.00	

L2.12 100 minutit kiiritatud AcN proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 08.08.2022
 Sample Name-TM22-9-1-13 A 100 min

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

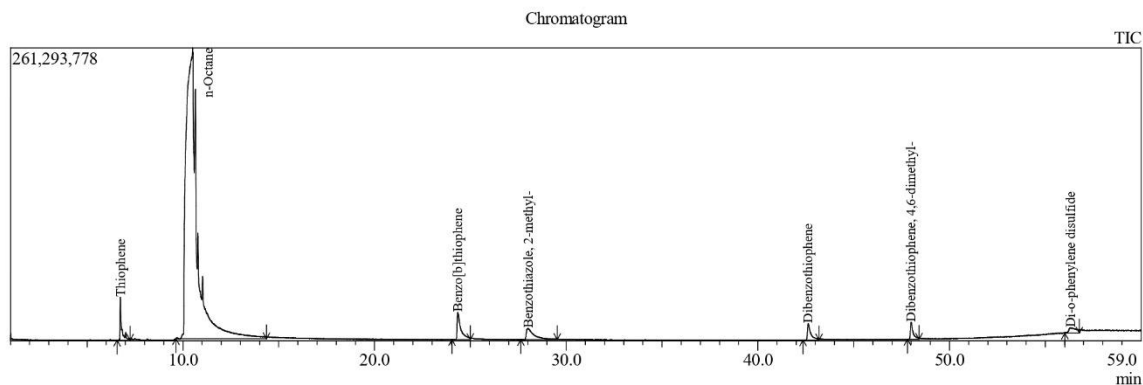
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.743	4.370	4.935	147078728	4.51	19768193	8.10	Acetonitrile
2	6.741	6.525	7.090	103731017	3.18	25156911	10.31	Thiophene
3	10.192	9.815	11.825	2436885430	74.80	173701186	71.19	n-Octane
4	24.366	24.120	25.145	158106670	4.85	8100903	3.32	Benzo[b]thiophene
5	28.098	27.680	29.420	149242833	4.58	3980777	1.63	Benzothiazole, 2-methyl-
6	42.652	42.325	43.005	58091888	1.78	4376103	1.79	Dibenzothiophene
7	48.023	47.620	48.265	31313587	0.96	2856914	1.17	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
8	56.261	56.020	56.930	173602993	5.33	6060897	2.48	Di-o-phenylene disulfide
				3258053146	100.00	244001884	100.00	

Lisa 3 UV-vis katse (TM22-10-1)

L3.1 katse-eelse mudelkütuse #4 proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 09.08.2022
 Sample Name-TM22-10-1-1 F-4 0 min

Sample Information

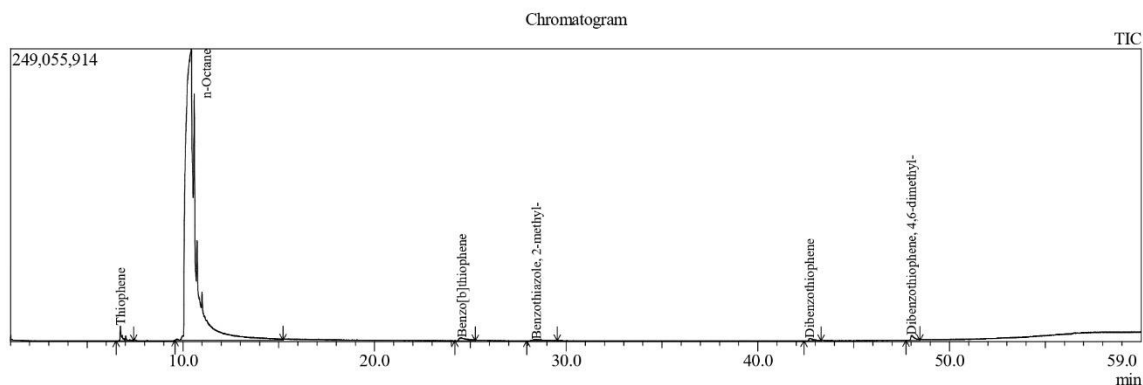


Peak Report TIC								
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.739	6.565	7.245	208027172	1.78	38270874	10.43	Thiophene
2	10.504	9.630	14.360	10370863712	88.88	259282641	70.67	n-Octane
3	24.342	24.045	24.990	331331269	2.84	24232522	6.60	Benzo[b]thiophene
4	28.019	27.640	29.535	294161299	2.52	10177426	2.77	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.623	42.360	43.195	180817702	1.55	14901707	4.06	Dibenzothiophene
6	47.993	47.810	48.415	151329371	1.30	15227178	4.15	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
7	56.296	56.020	56.780	132056974	1.13	4802554	1.31	Di-o-phenylene disulfide
				11668587499	100.00	366894902	100.00	

L3.2 5 minutit pimedas eelsegatud mudelkütuse #4 proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 09.08.2022
 Sample Name-TM22-10-1-2 F-4 25 min stir

Sample Information



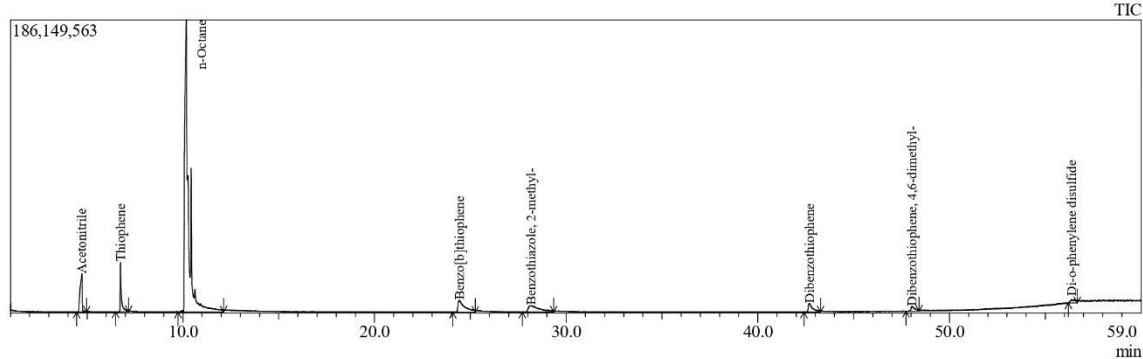
Peak Report TIC								
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.741	6.525	7.435	84853447	0.93	12434908	4.61	Thiophene
2	10.427	9.590	15.230	8826750608	96.81	247668382	91.82	n-Octane
3	24.543	24.195	25.255	64338983	0.71	2280559	0.85	Benzo[b]thiophene
4	28.445	27.945	29.535	43607331	0.48	980905	0.36	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.719	42.400	43.305	38467229	0.42	2102047	0.78	Dibenzothiophene
6	48.023	47.735	48.455	59857532	0.66	4263821	1.58	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				9117875130	100.00	269730622	100.00	

L3.3 25 minutit pimedas eelsegatud AcN proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 09.08.2022
 Sample Name-TM22-10-1-3 A 25 min stir

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

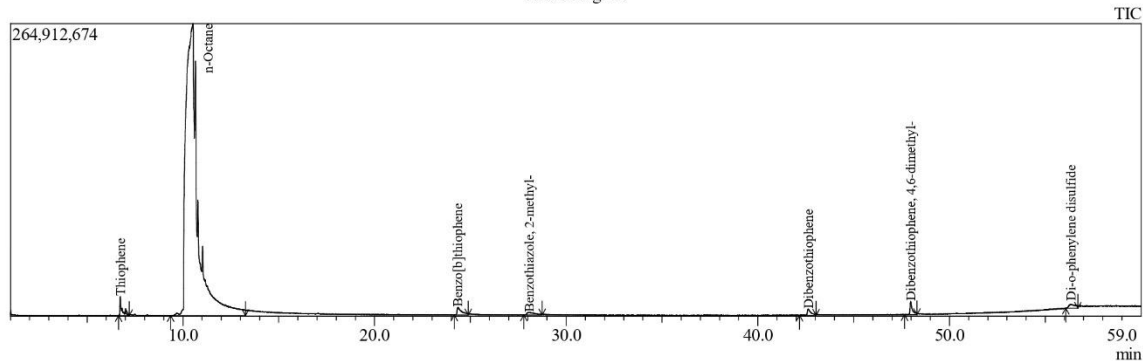
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.732	4.445	4.975	181345647	5.48	24139644	9.17	Acetonitrile
2	6.745	6.485	7.170	126564747	3.82	31383992	11.93	Thiophene
3	10.176	9.740	12.125	2485254837	75.06	185397936	70.46	n-Octane
4	24.425	24.085	25.255	186852746	5.64	7654453	2.91	Benzo[b]thiophene
5	28.176	27.715	29.345	160455431	4.85	4056297	1.54	Benzothiazole, 2-methyl-
6	42.697	42.400	43.270	87774332	2.65	5335406	2.03	Dibenzothiophene
7	48.051	47.735	48.415	44904562	1.36	3071112	1.17	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
8	56.365	56.210	56.665	37846316	1.14	2093901	0.80	Di-o-phenylene disulfide
				3310998618	100.00	263132741	100.00	

L3.4 20 minutit kiiritatud mudelkütuse #4 proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 10.08.2022
 Sample Name-TM22-10-1-4 F-4 20 min

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

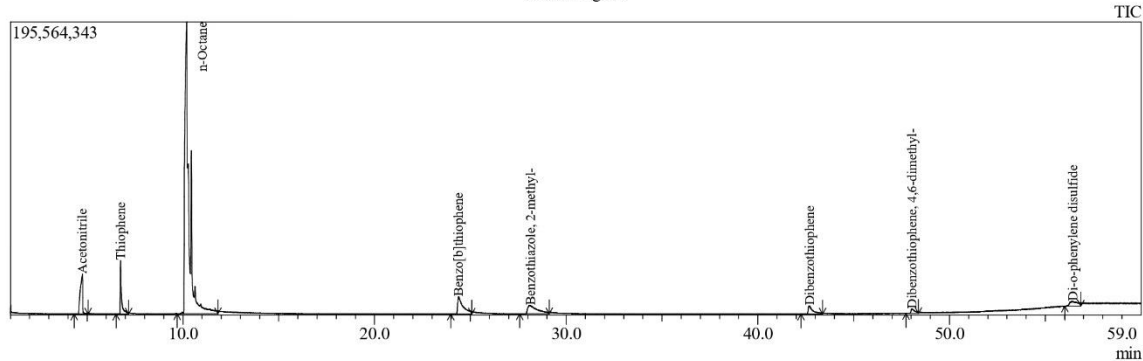
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.731	6.640	7.205	123136716	1.04	17112580	5.49	Thiophene
2	10.516	9.365	13.260	11271266573	95.29	264187450	84.76	n-Octane
3	24.349	24.160	24.880	108962894	0.92	6845427	2.20	Benzo[b]thiophene
4	28.064	27.790	28.740	74975716	0.63	2472343	0.79	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.638	42.170	43.040	69611840	0.59	5640336	1.81	Dibenzothiophene
6	47.977	47.660	48.300	97755911	0.83	12033033	3.86	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
7	56.334	56.060	56.705	82167958	0.69	3409692	1.09	Di-o-phenylene disulfide
				11827877608	100.00	311700861	100.00	

L3.5 20 minutit kiiritatud AcN proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 10.08.2022
 Sample Name-TM22-10-1-5 A 20 min

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

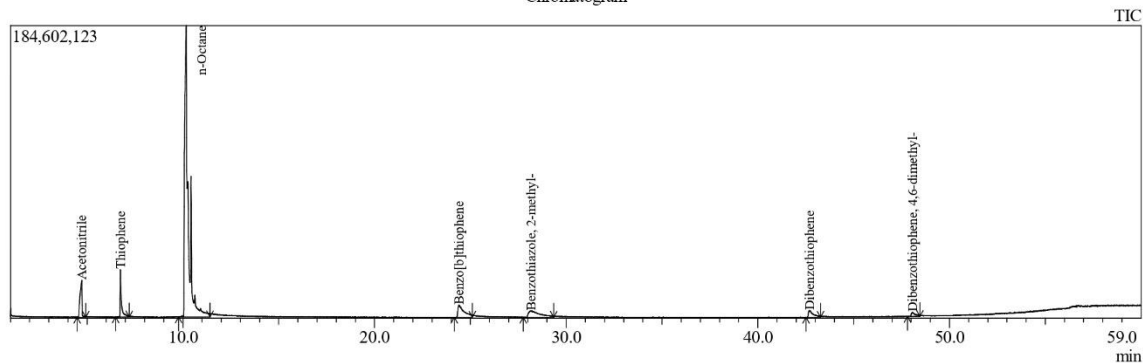
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.763	4.330	5.050	229208078	5.86	26602423	9.31	Acetonitrile
2	6.749	6.525	7.170	155019538	3.96	35632103	12.47	Thiophene
3	10.198	9.705	11.825	2879739359	73.61	194731369	68.15	n-Octane
4	24.381	23.970	25.065	224062676	5.73	11641171	4.07	Benzo[b]thiophene
5	28.138	27.565	29.115	196609074	5.03	5585460	1.95	Benzothiazole, 2-methyl-
6	42.702	42.245	43.385	91630462	2.34	5400132	1.89	Dibenzothiophene
7	48.054	47.735	48.380	42842313	1.10	2981293	1.04	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
8	56.430	56.020	56.855	92920808	2.38	3163104	1.11	Di-o-phenylene disulfide
				3912032308	100.00	285737055	100.00	

L3.6 40 minutit kiiritatud mudelkütuse #4 proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 10.08.2022
 Sample Name-TM22-10-1-6 F-4 40 min

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

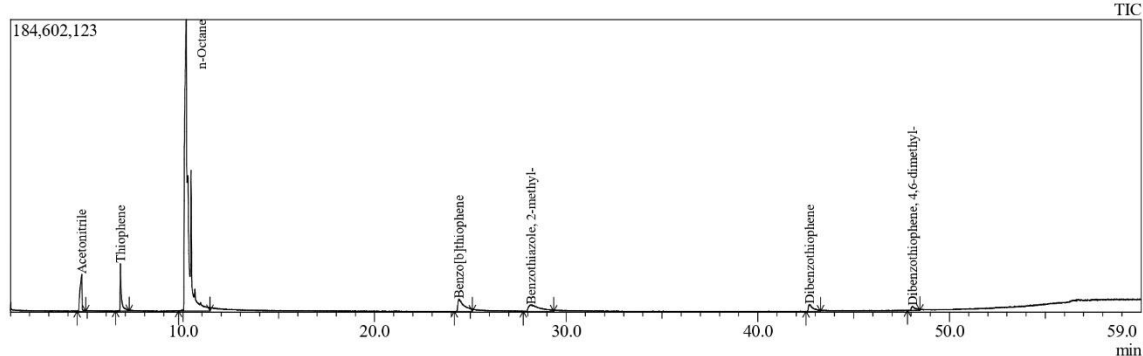
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.727	4.480	4.935	165535140	5.37	23312231	9.12	Acetonitrile
2	6.742	6.485	7.205	128591918	4.17	29902721	11.70	Thiophene
3	10.169	9.780	11.405	2338352451	75.83	183772308	71.92	n-Octane
4	24.416	24.160	25.105	176295352	5.72	7675847	3.00	Benzo[b]thiophene
5	28.159	27.755	29.345	163020284	5.29	4101619	1.61	Benzothiazole, 2-methyl-
6	42.705	42.510	43.270	72001951	2.34	4174210	1.63	Dibenzothiophene
7	48.064	47.810	48.455	39704675	1.29	2596185	1.02	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				3083501771	100.00	255535121	100.00	

L3.7 40 minutit kiiritatud AcN proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 10.08.2022
 Sample Name-TM22-10-1-7 A 40 min

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

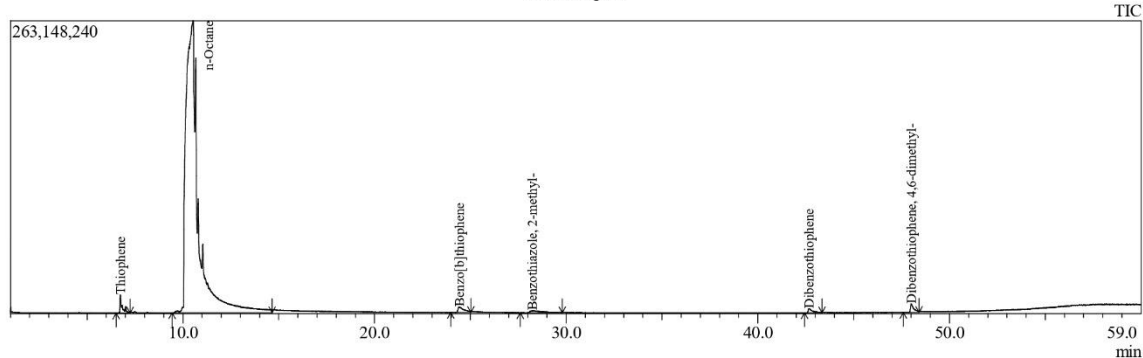
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.727	4.480	4.935	165535140	5.37	23312231	9.12	Acetonitrile
2	6.742	6.485	7.205	128591918	4.17	29902721	11.70	Thiophene
3	10.169	9.780	11.405	2338352451	75.83	183772308	71.92	n-Octane
4	24.416	24.160	25.105	176295352	5.72	7675847	3.00	Benzo[b]thiophene
5	28.159	27.755	29.345	163020284	5.29	4101619	1.61	Benzothiazole, 2-methyl-
6	42.705	42.510	43.270	72001951	2.34	4174210	1.63	Dibenzothiophene
7	48.064	47.810	48.455	39704675	1.29	2596185	1.02	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				3083501771	100.00	255535121	100.00	

L3.8 60 minutit kiiritatud mudelkütuse #4 proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 11.08.2022
 Sample Name-TM22-10-1-8 f-4 60 min

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

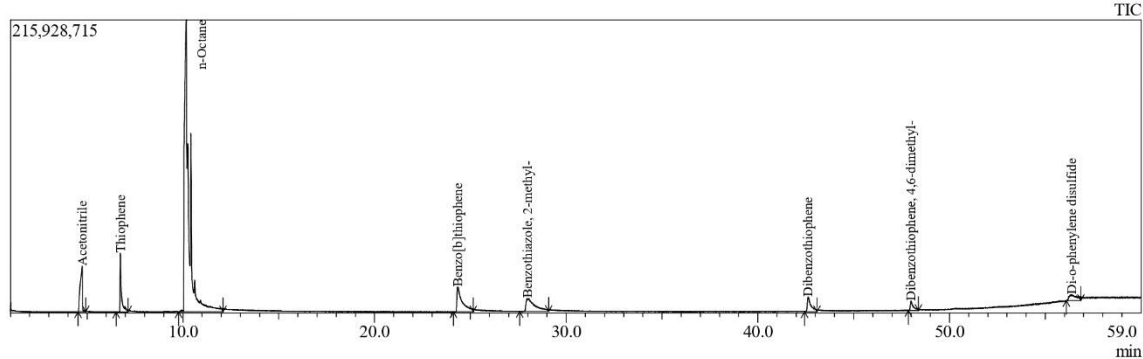
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.739	6.525	7.245	128839815	1.07	16193474	5.45	Thiophene
2	10.524	9.440	14.660	11590503568	96.10	262333485	88.36	n-Octane
3	24.421	23.970	25.030	110808011	0.92	5057210	1.70	Benzo[b]thiophene
4	28.223	27.605	29.795	74753777	0.62	1785437	0.60	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.671	42.435	43.345	62100048	0.51	3862749	1.30	Dibenzothiophene
6	48.003	47.585	48.415	93389113	0.77	7647783	2.58	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				12060394332	100.00	296880138	100.00	

L3.9 60 minutit kiiritatud AcN proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 11.08.2022
 Sample Name-TM22-10-1-9 A 60 min

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

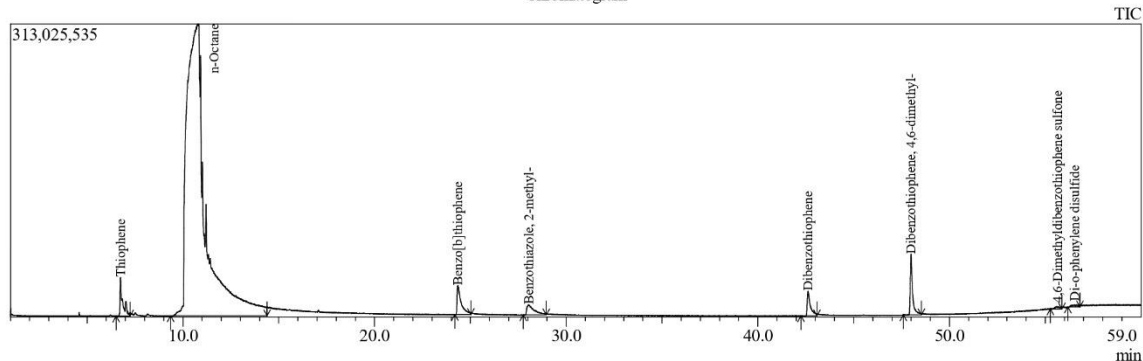
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.748	4.520	4.935	265923221	5.46	33563401	9.82	Acetonitrile
2	6.740	6.525	7.130	203487843	4.18	43102543	12.61	Thiophene
3	10.173	9.780	12.090	3398871018	69.80	215008558	62.93	n-Octane
4	24.328	24.120	25.145	346893241	7.12	18087743	5.29	Benzo[b]thiophene
5	27.977	27.565	29.080	309532978	6.36	9671484	2.83	Benzothiazole, 2-methyl-
6	42.623	42.435	43.080	146317132	3.00	10866955	3.18	Dibenzothiophene
7	47.996	47.850	48.380	74456419	1.53	6872436	2.01	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
8	56.365	56.095	56.855	123989750	2.55	4504468	1.32	Di-o-phenylene disulfide
				4869471602	100.00	341677588	100.00	

L3.10 80 minutit kiiritatud mudelkütuse #4 proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 11.08.2022
 Sample Name-TM22-10-1-10 f-4 80 min

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

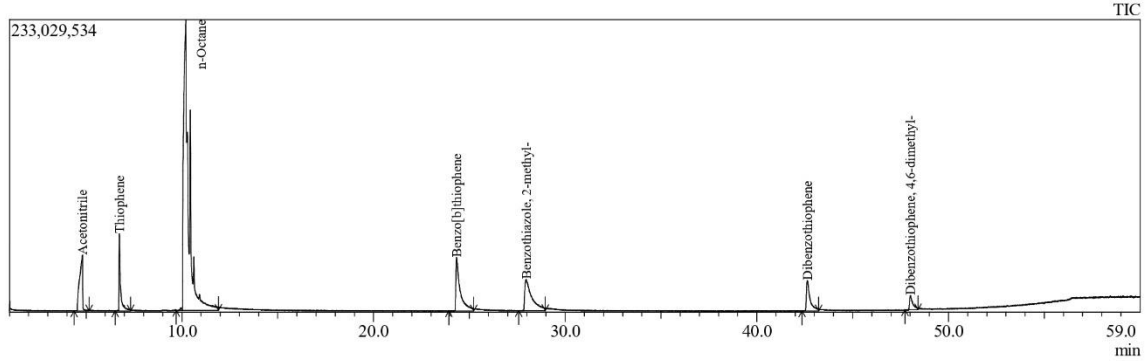
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.746	6.525	7.245	385379017	1.67	41173352	8.39	Thiophene
2	10.808	9.365	14.395	21004260254	91.01	311591386	63.50	n-Octane
3	24.342	24.195	25.030	468121265	2.03	31050641	6.33	Benzo[b]thiophene
4	28.028	27.755	28.965	297453904	1.29	10976157	2.24	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.618	42.245	43.080	301130840	1.30	26234158	5.35	Dibenzothiophene
6	47.993	47.585	48.530	529316345	2.29	64871052	13.22	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
7	55.617	55.265	55.870	46593426	0.20	2504526	0.51	4,6-Dimethyl(dibenzothiophene sulfone)
8	56.531	56.175	56.815	47714199	0.21	2272614	0.46	Di-o-phenylene disulfide
				23079969250	100.00	490673886	100.00	

L3.11 80 minutit kiiritatud AcN proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 11.08.2022
 Sample Name-TM22-10-1-11 A 80 min

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

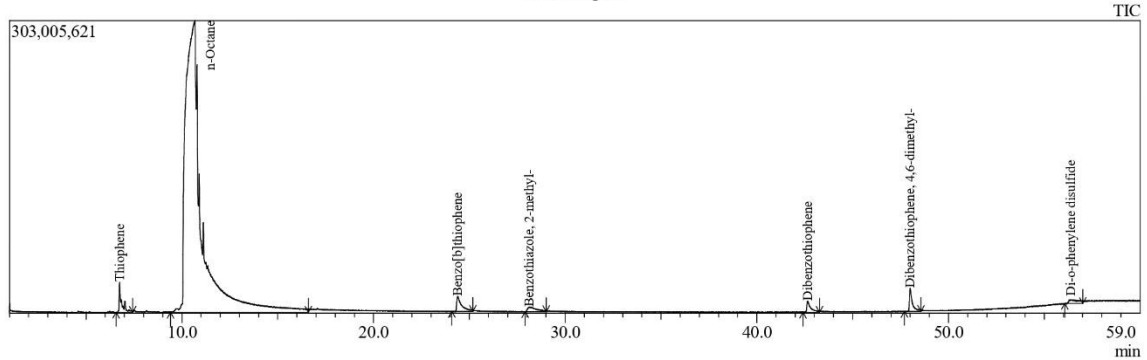
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.813	4.370	5.165	487008488	7.09	44426966	10.08	Acetonitrile
2	6.740	6.525	7.320	315933464	4.60	61402642	13.93	Thiophene
3	10.208	9.705	11.900	4317418762	62.87	231522423	52.53	n-Octane
4	24.332	23.930	25.220	653619194	9.52	42720536	9.69	Benzo[b]thiophene
5	27.969	27.565	28.965	638149991	9.29	24940728	5.66	Benzothiazole, 2-methyl-
6	42.631	42.360	43.230	319893250	4.66	24320174	5.52	Dibenzothiophene
7	48.019	47.735	48.415	134697247	1.96	11396651	2.59	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				6866720396	100.00	440730120	100.00	

L3.12 100 minutit kiiritatud mudelkütuse #4 proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 11.08.2022
 Sample Name-TM22-10-1-12 f-4 100 min

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

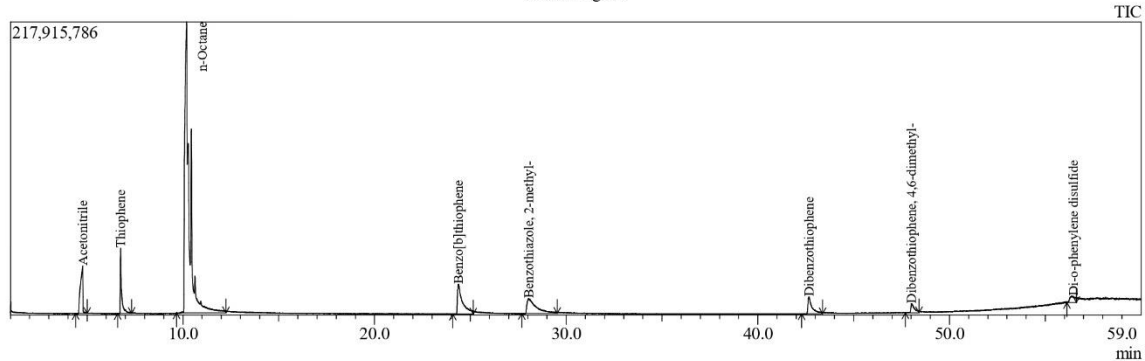
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.747	6.565	7.435	269591130	1.45	30961330	7.89	Thiophene
2	10.674	9.400	16.590	17394243220	93.34	301835131	76.89	n-Octane
3	24.383	24.085	25.180	283264162	1.52	15684111	4.00	Benzo[b]thiophene
4	28.110	27.905	29.005	163711800	0.88	5004927	1.27	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.649	42.400	43.270	158690830	0.85	11515174	2.93	Dibenzothiophene
6	47.995	47.695	48.565	246004104	1.32	23750011	6.05	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
7	56.375	56.060	57.005	120071807	0.64	3794705	0.97	Di-o-phenylene disulfide
				18635577053	100.00	392545389	100.00	

L3.13 100 minutit kiiritatud AcN proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 11.08.2022
 Sample Name-TM22-10-1-13 A 100 min

Sample Information

Chromatogram



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.773	4.405	5.010	310071153	5.98	35420048	9.90	Acetonitrile
2	6.750	6.600	7.320	227812133	4.39	48474357	13.55	Thiophene
3	10.195	9.665	12.240	3493935199	67.34	216331471	60.45	n-Octane
4	24.359	24.085	25.145	408981438	7.88	22311566	6.23	Benzo[b]thiophene
5	28.032	27.680	29.535	377699786	7.28	11167497	3.12	Benzothiazole, 2-methyl-
6	42.669	42.285	43.385	188468343	3.63	12598908	3.52	Dibenzothiophene
7	48.017	47.695	48.415	91494546	1.76	6922150	1.93	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
8	56.470	56.135	56.625	89957923	1.73	4630887	1.29	Di-o-phenylene disulfide
				5188420521	100.00	357856884	100.00	

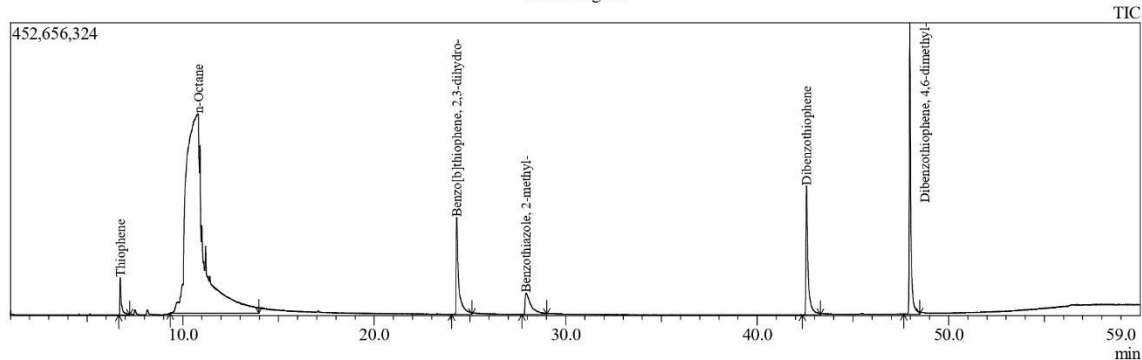
Lisa 4 UV-C katse (TM22-11-1)

L4.1 20 minutit kiiritatud mudelkütuse #5 proovi kromatogramm; puuduvad proovid TM22-11-1-1 F5; TM22-11-2 F5 25 min stir; TM22-11-3 A 25 min stir

Sample Information

Analyzed by- Anastassia Raag
Analyzed - 29.08.2022
Sample Name-TM22-11-1-4 / f - 5 / 20 min

Chromatogram



Peak Report TIC

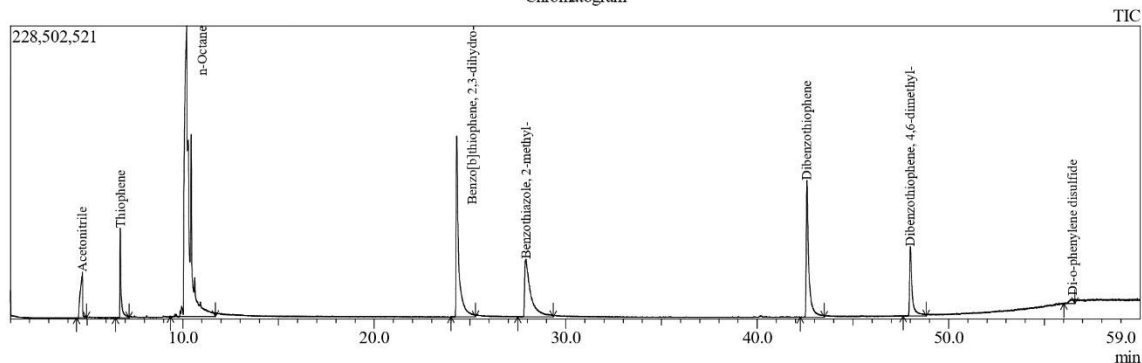
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.736	6.660	7.230	312998015	1.18	57705716	4.81	Thiophene
2	10.809	9.340	13.975	20184914135	76.10	308396394	25.73	n-Octane
3	24.305	24.045	25.105	1352143608	5.10	149833838	12.50	Benzo[b]thiophene, 2,3-dihydro-
4	27.932	27.715	29.005	739535489	2.79	32984762	2.75	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.576	42.360	43.305	1499276030	5.65	199490637	16.65	Dibenzothiophene
6	47.970	47.660	48.490	2436150045	9.18	450084634	37.55	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				26525017322	100.00	1198495981	100.00	

L4.2 20 minutit kiiritatud AcN proovi kromatogramm

Sample Information

Analyzed by- Anastassia Raag
Analyzed - 29.08.2022
Sample Name-TM22-11-1-5 A 20 min

Chromatogram



Peak Report TIC

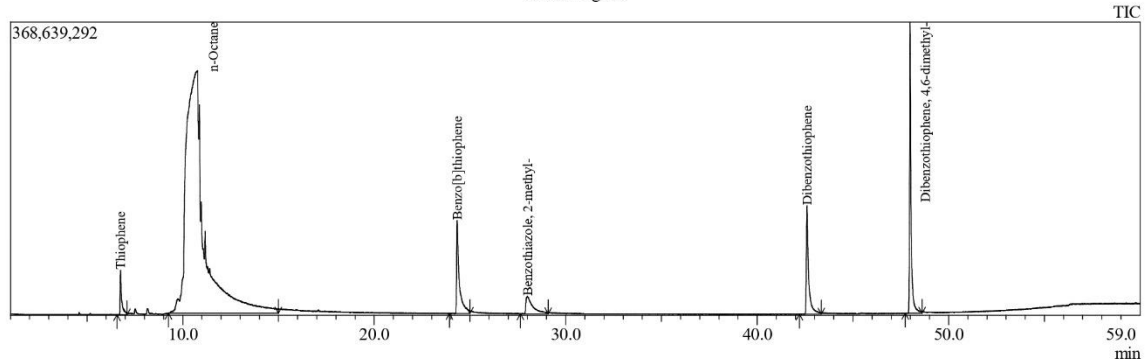
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.763	4.445	4.975	297885766	3.54	35592856	5.22	Acetonitrile
2	6.737	6.485	7.205	281524634	3.35	69563466	10.20	Thiophene
3	10.208	9.365	11.710	3990089068	47.48	226485758	33.22	n-Octane
4	24.305	24.010	25.295	1284781742	15.29	141151460	20.71	Benzo[b]thiophene, 2,3-dihydro-
5	27.918	27.490	29.345	982600239	11.69	44876760	6.58	Benzothiazole, 2-methyl-
6	42.598	42.245	43.495	1005905794	11.97	106686795	15.65	Dibenzothiophene
7	47.997	47.620	48.830	504890422	6.01	53878249	7.90	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
8	56.469	56.020	56.590	55599281	0.66	3450493	0.51	Di-o-phenylene disulfide
				8403276946	100.00	681685837	100.00	

L4.3 40 minutit kiiritatud mudelkütuse #5 proovi kromatogramm

Sample Information

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 31.08.2022
 Sample Name-TM22-11-1-6 F-5 40 min

Chromatogram



Peak Report TIC

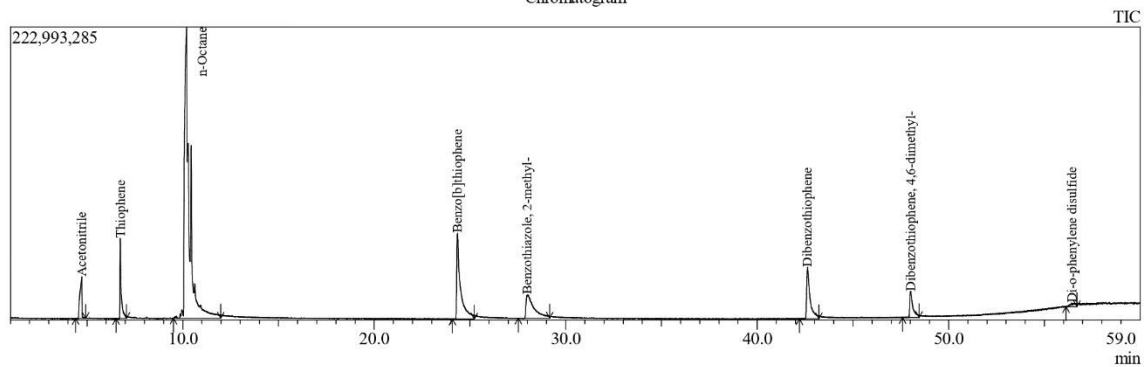
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.751	6.565	7.090	297246441	1.20	55715661	5.56	Thiophene
2	10.774	9.250	15.000	19847174967	79.84	304828342	30.43	n-Octane
3	24.330	23.930	24.990	1124372549	4.52	117022047	11.68	Benzo[b]thiophene
4	27.999	27.640	29.080	536828791	2.16	21943557	2.19	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.600	42.210	43.345	1125539451	4.53	136343199	13.61	Dibenzothiophene
6	47.980	47.735	48.605	1926845923	7.75	365909528	36.53	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				24858008122	100.00	1001762334	100.00	

L4.4 40 minutit kiiritatud AcN proovi kromatogramm

Sample Information

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 29.08.2022
 Sample Name-TM22-11-1-7 A 40 min

Chromatogram



Peak Report TIC

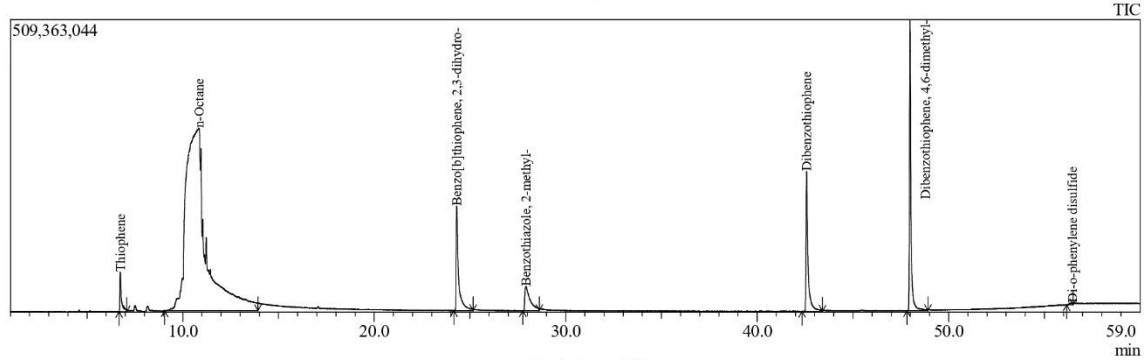
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.728	4.405	4.935	230918359	3.56	31443812	6.86	Acetonitrile
2	6.739	6.525	7.055	262257022	4.04	60880265	13.28	Thiophene
3	10.200	9.515	11.975	3828359414	59.01	221442221	48.30	n-Octane
4	24.346	24.085	25.220	885918004	13.66	65176903	14.22	Benzo[b]thiophene
5	27.989	27.525	29.155	519498750	8.01	17915187	3.91	Benzothiazole, 2-methyl-
6	42.629	42.210	43.230	484424576	7.47	39090046	8.53	Dibenzothiophene
7	48.019	47.585	48.455	226358102	3.49	19872344	4.33	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
8	56.415	56.135	56.705	49887959	0.77	2666652	0.58	Di-o-phenylene disulfide
				6487622186	100.00	458487430	100.00	

L4.5 60 minutit kiiritatud mudelkütuse #5 proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 31.08.2022
 Sample Name-TM22-11-1-8 F-5 60 min

Sample Information

Chromatogram



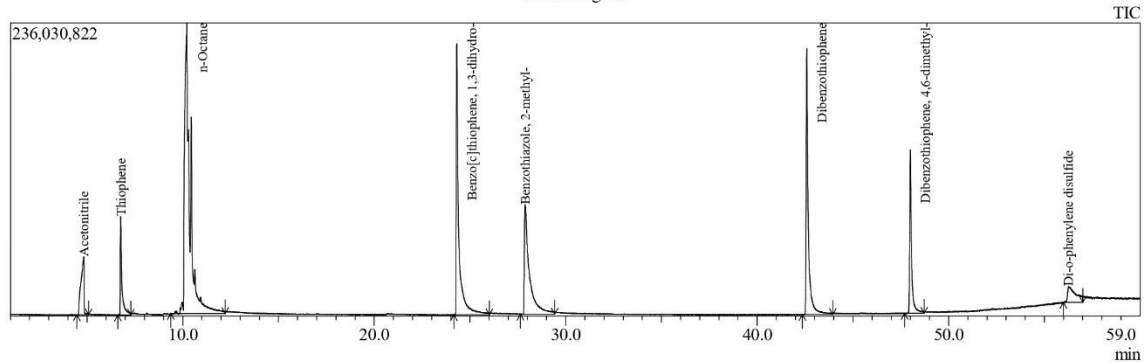
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.739	6.675	7.080	364509824	1.19	68056904	4.99	Thiophene
2	10.852	9.055	13.925	23408391691	76.66	317650616	23.31	n-Octane
3	24.305	24.165	25.160	1530869238	5.01	181957763	13.35	Benzo[b]thiophene, 2,3-dihydro-
4	27.933	27.760	28.620	807305209	2.64	42059834	3.09	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.579	42.345	43.405	1689808221	5.53	243495524	17.87	Dibenzothiophene
6	47.980	47.825	48.920	2703306903	8.85	506382062	37.16	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
7	56.473	56.160	56.495	31338270	0.10	3078927	0.23	Di-o-phenylene disulfide
				30535529356	100.00	1362681630	100.00	

L4.6 60 minutit kiiritatud AcN proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 29.08.2022
 Sample Name-TM22-11-1-9 A 60 min

Sample Information

Chromatogram



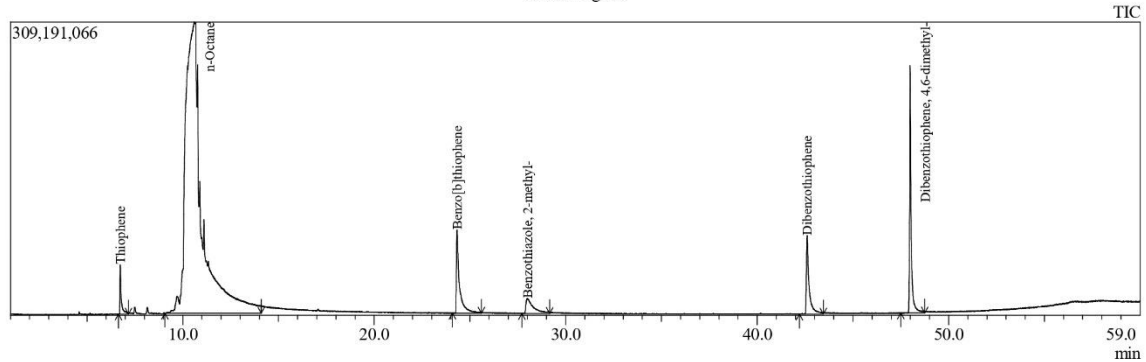
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.838	4.465	5.090	510294686	4.32	46866702	4.58	Acetonitrile
2	6.758	6.610	7.290	453125583	3.84	79013488	7.71	Thiophene
3	10.218	9.370	12.215	4527898132	38.37	234009204	22.85	n-Octane
4	24.309	24.160	26.015	1912648517	16.21	218091419	21.29	Benzo[c]thiophene, 1,3-dihydro-
5	27.878	27.640	29.420	1582607197	13.41	88156669	8.61	Benzothiazole, 2-methyl-
6	42.587	42.360	43.950	1598440499	13.54	214040000	20.90	Dibenzothiophene
7	47.996	47.695	48.720	840779277	7.12	131421189	12.83	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
8	56.255	55.985	57.005	376087358	3.19	12677800	1.24	Di-o-phenylene disulfide
				11801881249	100.00	1024276471	100.00	

L4.7 80 minutit kiiritatud mudelkütuse #5 proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 29.08.2022
 Sample Name-TM22-11-1-10 f-5 80 min

Sample Information

Chromatogram



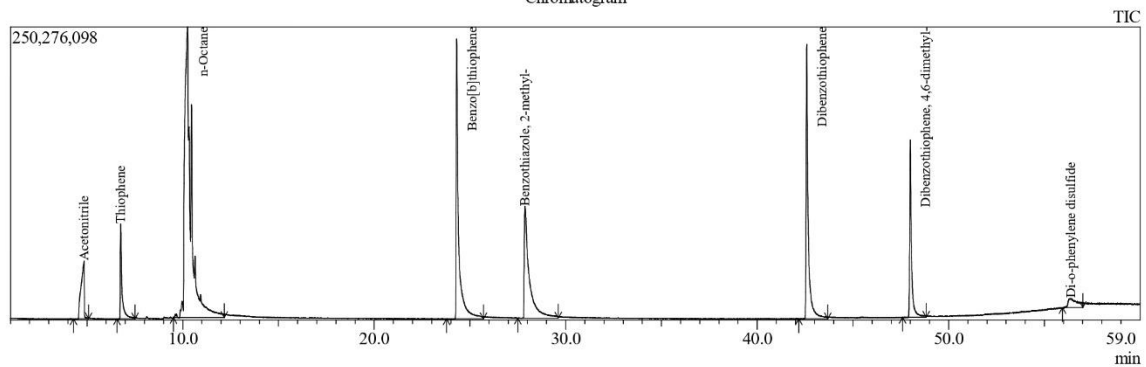
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.739	6.640	7.170	246171241	1.12	51814455	6.43	Thiophene
2	10.594	9.060	14.095	18211022236	82.62	306897874	38.10	n-Octane
3	24.324	24.085	25.595	952988304	4.32	87606690	10.87	Benzo[b]thiophene
4	28.007	27.715	29.155	415743483	1.89	15848211	1.97	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.612	42.210	43.460	814130132	3.69	82729342	10.27	Dibenzothiophene
6	47.984	47.505	48.755	1401424050	6.36	260704134	32.36	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				22041479446	100.00	805600706	100.00	

L4.8 80 minutit kiiritatud AcN proovi kromatogramm

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 31.08.2022
 Sample Name-TM22-11-1-11 A 80 min

Sample Information

Chromatogram



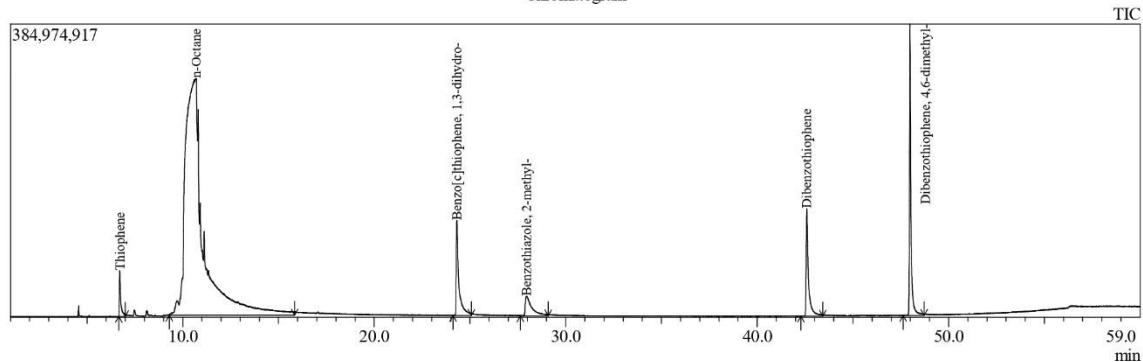
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.848	4.290	5.085	555717032	4.16	49438904	4.47	Acetonitrile
2	6.757	6.565	7.510	499039663	3.74	81054840	7.33	Thiophene
3	10.249	9.515	12.165	5663949837	42.40	248067403	22.42	n-Octane
4	24.305	23.780	25.710	1995378461	14.94	238888341	21.59	Benzo[b]thiophene
5	27.872	27.490	29.610	1716646175	12.85	95465634	8.63	Benzothiazole, 2-methyl-
6	42.585	42.170	43.685	1718807672	12.87	234271328	21.17	Dibenzothiophene
7	47.995	47.585	48.830	957798973	7.17	151554642	13.70	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
8	56.355	55.945	57.005	251563134	1.88	7721327	0.70	Di-o-phenylene disulfide
				13358900947	100.00	1106462419	100.00	

L4.9 100 minutit kiiritatud mudelkütuse #5 proovi kromatogramm

Sample Information

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 01.09.2022
 Sample Name-TM22-11-1-12 f-5 100 min

Chromatogram



Peak Report TIC

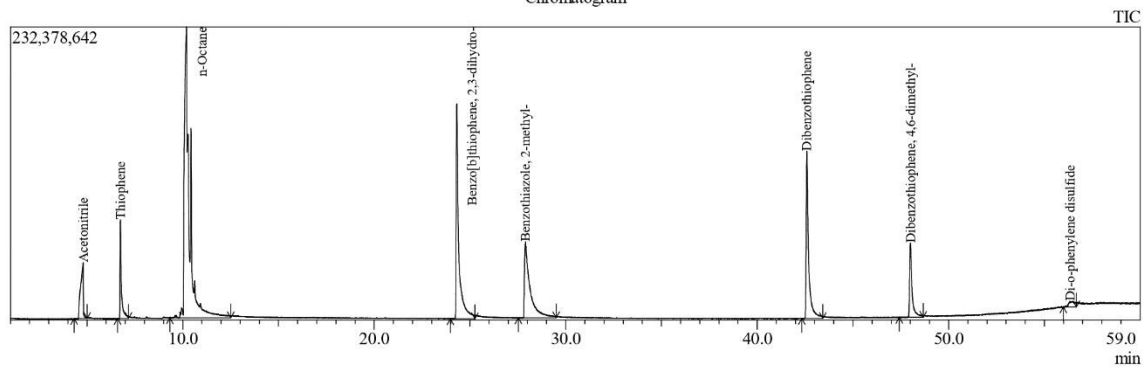
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	6.708	6.650	7.000	291280193	1.14	59870275	5.73	Thiophene
2	10.704	9.295	15.835	20277389814	79.53	310536634	29.74	n-Octane
3	24.313	24.120	25.065	1174787118	4.61	124890418	11.96	Benzo[c]thiophene, 1,3-dihydro-
4	27.954	27.640	29.080	606434554	2.38	25480051	2.44	Benzothiazole, 2-methyl-
5	42.592	42.285	43.420	1161499635	4.56	140680903	13.47	Dibenzothiophene
6	47.978	47.620	48.720	1985604305	7.79	382556841	36.64	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
				25496995619	100.00	1044015122	100.00	

L4.10 100 minutit kiiritatud AcN proovi kromatogramm

Sample Information

Analyzed by- Anastassia Raag
 Analyzed - 01.09.2022
 Sample Name-TM22-11-1-13 A 100 min

Chromatogram

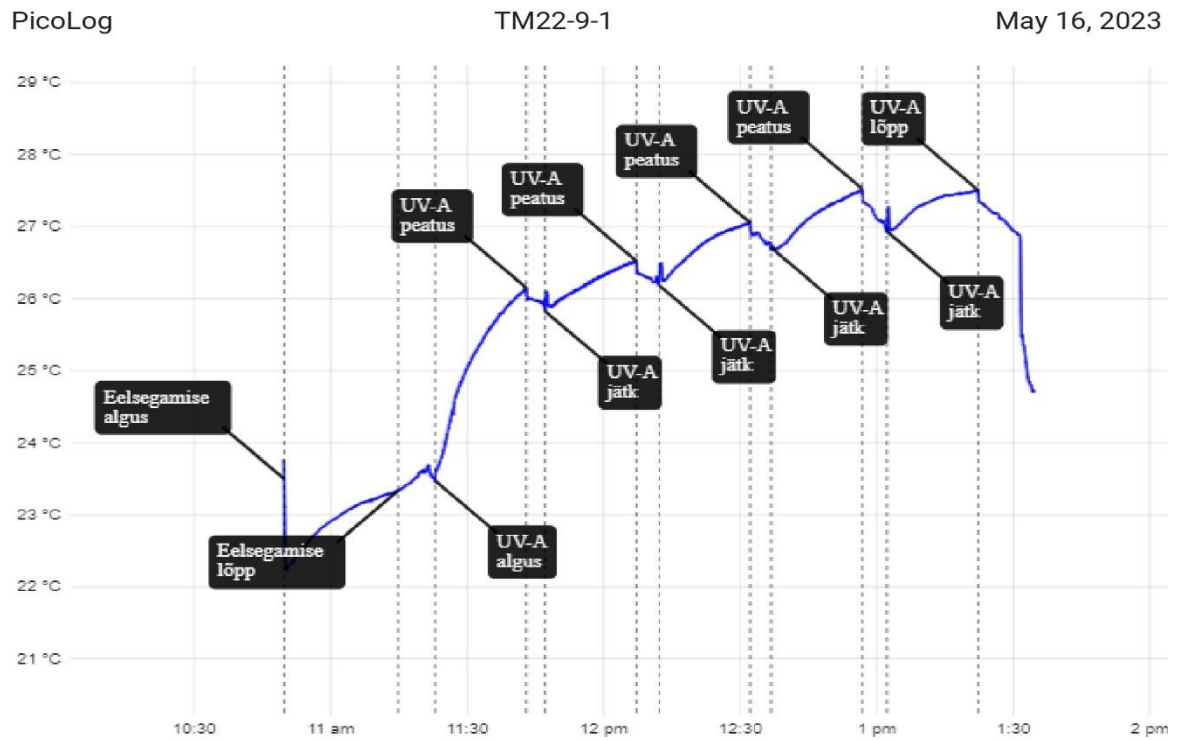


Peak Report TIC

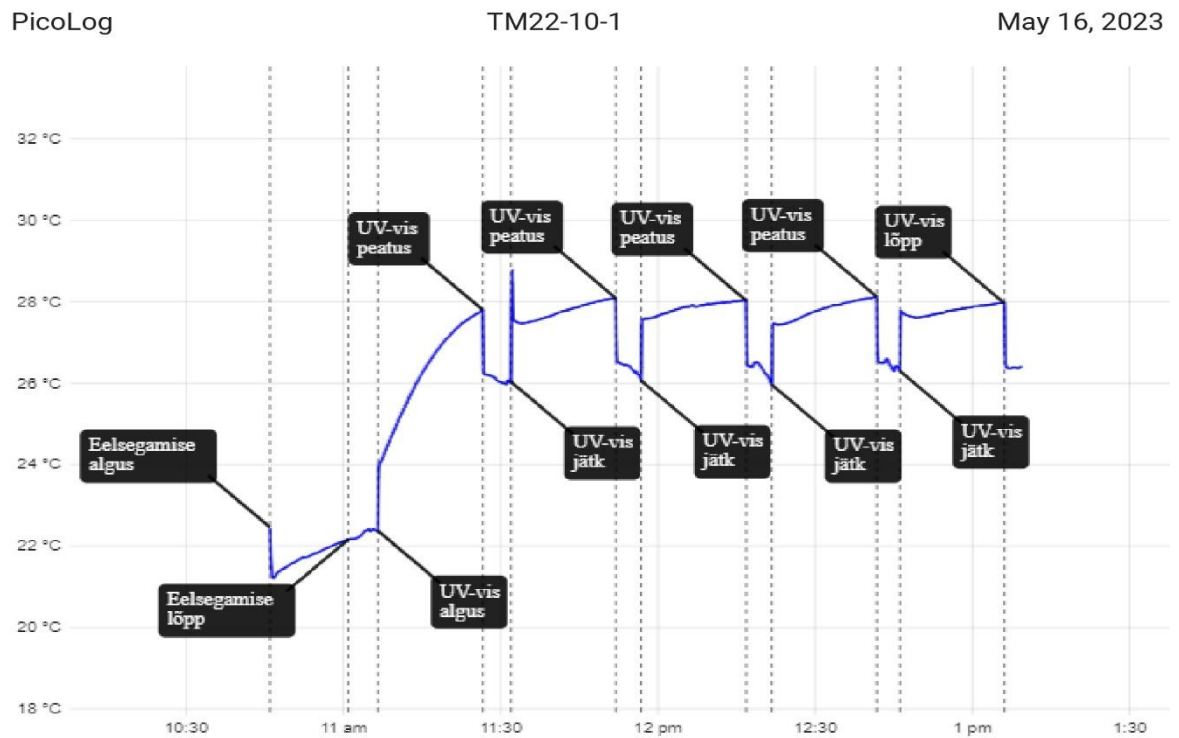
Peak#	R.Time	I.Time	F.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name
1	4.798	4.330	5.010	430622576	4.54	44195965	5.67	Acetonitrile
2	6.745	6.600	7.170	368555614	3.89	78309491	10.05	Thiophene
3	10.196	9.325	12.505	4171069470	44.02	230588029	29.58	n-Octane
4	24.309	23.970	25.255	1543633915	16.29	170373714	21.86	Benzo[b]thiophene, 2,3-dihydro-
5	27.899	27.525	29.495	1183952425	12.50	60248481	7.73	Benzothiazole, 2-methyl-
6	42.593	42.325	43.420	1158137409	12.22	132670951	17.02	Dibenzothiophene
7	48.003	47.430	48.680	521026951	5.50	58643275	7.52	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-
8	56.331	55.985	56.665	97733285	1.03	4453718	0.57	Di-o-phenylene disulfide
				9474731645	100.00	779483624	100.00	

Lisa 5 Katsete temperatuurikõverad

L5.1 Katse TM22-9-1 temperatuurikõver



L5.2 Katse TM22-10-1 temperatuurikõver

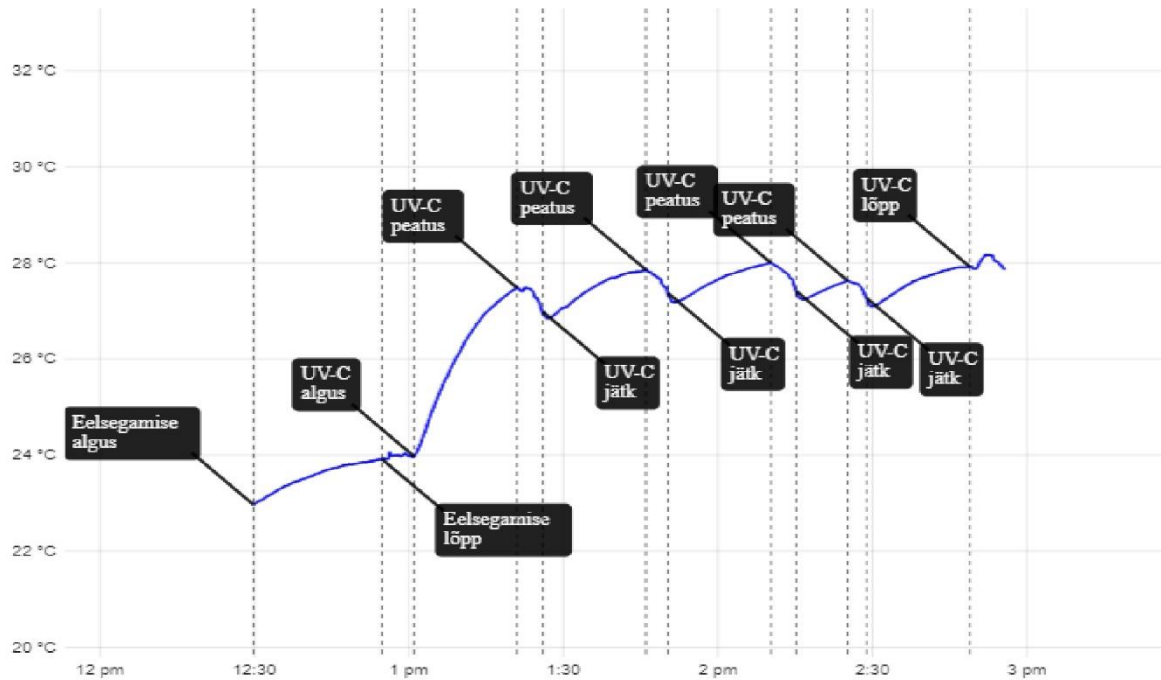


L5.3 Katse TM22-11-1 temperatuurikõver

PicoLog

TM22-11-1

May 16, 2023

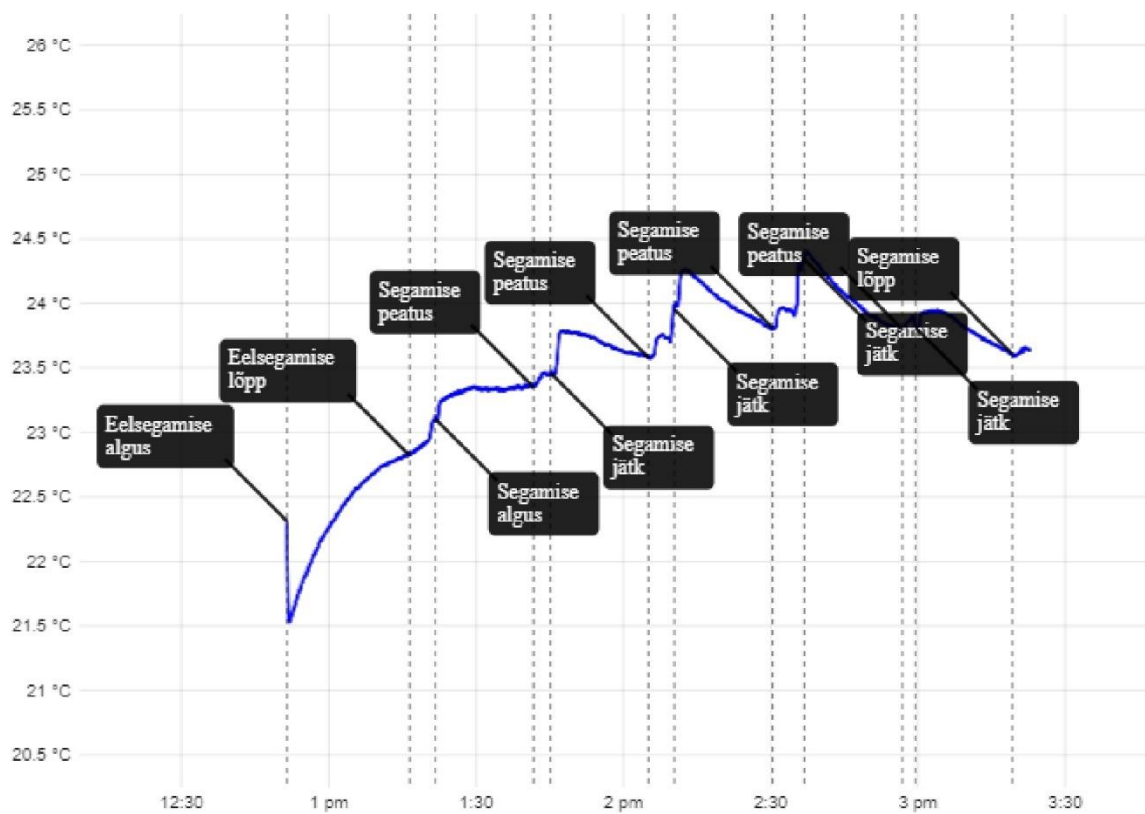


L6.4 Katse TM22-12-1 temperatuurikõver

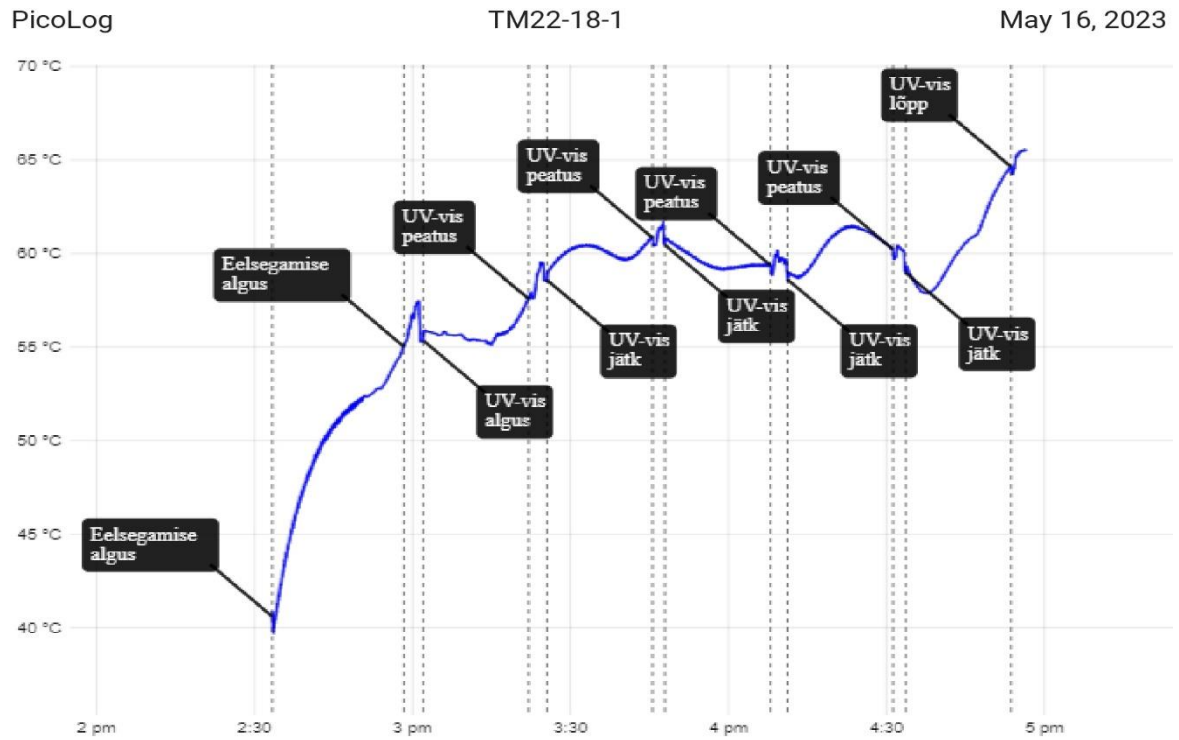
PicoLog

TM22-12-1

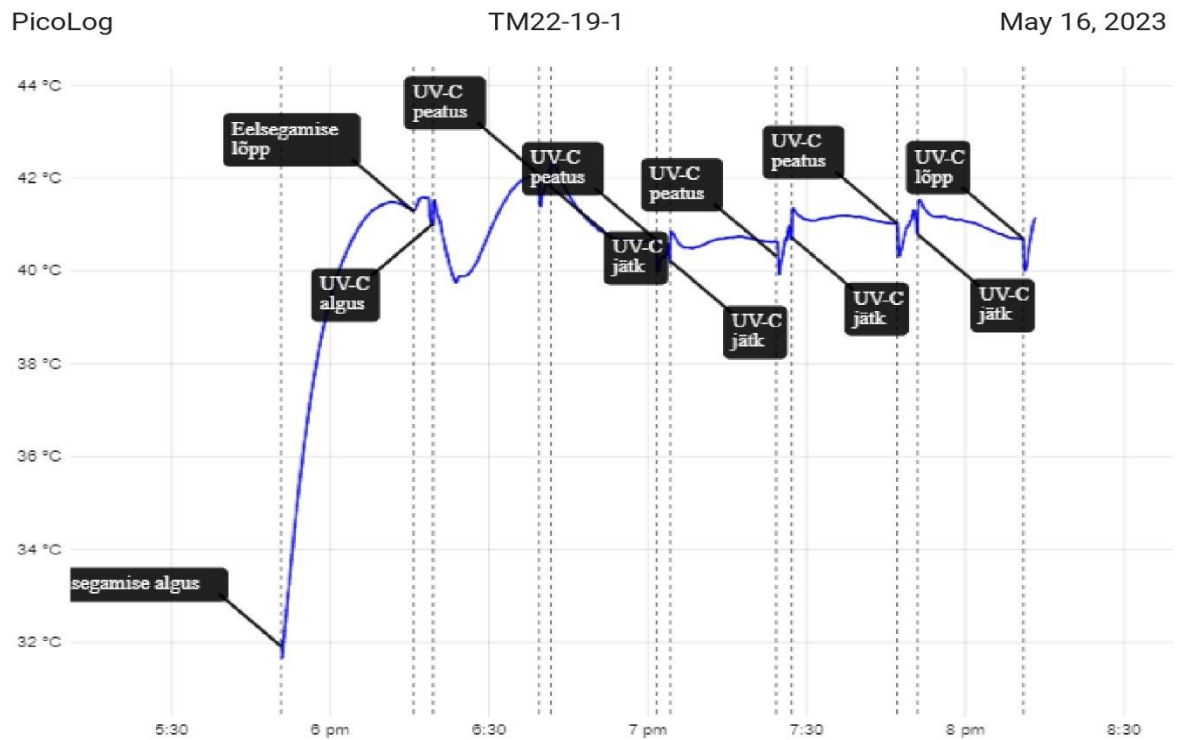
May 19, 2023



L7.4 Katse TM22-18-1 temperatuurikõver



L8.4 Katse TM22-19-1 temperatuurikõver



L5.4 Katse TM22-12-1 temperatuurikõver

PicoLog

TM22-20-1

May 16, 2023

