

О.Ю. Голиков , А.А. Кенбай , А.У. Алдияров , Д.Е. Ережеп\*   
КазНУ им. аль-Фараби, Казахстан, Алматы  
\*E-mail: [darhan\\_13@physics.kz](mailto:darhan_13@physics.kz)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОВ ЭТАНОЛА ДЛЯ ТОПЛИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ ПРИ ПОМОЩИ РАЗРАБОТАННОЙ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЯЧЕЙКИ

**Аннотация.** Растущие проблемы истощения нефтяного топлива мотивируют на поиск альтернативных топлив. Данная работа посвящена исследованию низкотемпературных свойств этанола при нормальном давлении с помощью инфракрасной спектроскопии. Этанол, как один из перспективных видов альтернативного биотоплива, представляет большой интерес, однако вопрос изученности его поведения при низких температурах в атмосферных условиях остается открытым. При помощи специально разработанной низкотемпературной измерительной ячейки на базе приставки диффузионного отражения Фурье-спектрометра ФСМ 2203 был проведен ряд экспериментов с целью изучения структурно-фазовых переходов этанола в температурном диапазоне 93-200К. Полученные в результате спектры были сравнены со спектрами этанола из других работ, выполненных в вакууме. Наблюдаемая при этом корреляция позволяет заявить о работоспособности метода и созданной низкотемпературной ячейки для приставки диффузионного отражения. Полученные спектры также сравнивались с теоретическими спектрами, полученными с помощью программного комплекса GAUSSIAN 09W с выбранным методом теории функционала плотности, приближением V3LYP и базисным набором 6-311G++, где также наблюдалась хорошая сходимость данных. Таким образом, при помощи созданной низкотемпературной ячейки представляется возможным дальнейшее исследование низкотемпературных свойств как чистого этанола, так и смесей с его содержанием, что является в настоящий момент актуальной задачей для альтернативной топливной энергетики.

**Ключевые слова:** низкотемпературная ячейка, топливо, этанол, ИК-спектры, диффузное отражение.

О.Ю. Голиков, А.А. Кенбай, А.У. Алдияров, Д.Е. Ережеп\*

әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Қазақстан, Алматы

\*E-mail: [darhan\\_13@physics.kz](mailto:darhan_13@physics.kz)

## Отын энергетикасы үшін әзірленген арнайы төмен температуралық ұяшықты пайдалану арқылы этанолдың ик-спектрлерін зерттеу

**Андатпа.** Мұнай отынының сарқылуының өсіп келе жатқан проблемалары балама отынды іздеуге итермелейді. Бұл жұмыс инфрақызыл спектроскопия көмегімен атмосфералық қысым жағдайында этанолдың төмен температуралық қасиеттерін зерттеуге арналған. Этанол балама биотопливның перспективті түрлерінің бірі ретінде үлкен қызығушылық тудырады, бірақ атмосфералық жағдайда төмен температурада оның тәртібін зерттеу мәселесі ашық күйінде қалып отыр. «FSM 2203» Фурье спектрометрінің диффузиялық шағылысу приставкасы негізінде арнайы жасалған төмен температуралы өлшеу ұяшығының көмегімен 93-200 К температура диапазонында этанолдың құрылымдық-фазалық ауысуын зерттеу үшін бірқатар тәжірибелер жүргізілді. нәтижесінде алынған спектрлер вакуумда орындалған басқа жұмыстардың этанол спектрлерімен салыстырылды. Бұл жағдайда байқалған корреляция әдіс пен диффузды шағылысу приставкасы үшін құрылған төмен температуралы ұяшықтың жұмысқа жарамдылығын жариялауға мүмкіндік береді. Алынған спектрлер сонымен қатар Gaussian 09w бағдарламалық жасақтамасының көмегімен алынған теориялық спектрлермен салыстырылды, тығыздық функционалды теориясының таңдалған әдісі, V3LYP жуықтауы және 6-311G++ базалық жиынтығы, онда деректердің жақсы жинақталуы байқалды. Осылайша, құрылған төмен температуралы ұяшықтың көмегімен таза этанолдың да, оның құрамындағы коспалардың да төмен температуралы

қасиеттерін одан әрі зерттеу мүмкін болады, бұл қазіргі уақытта балама отын энергиясы үшін өзекті мәселе болып табылады.

**Түйін сөздер:** низкотемпературная ячейка, топливо, этанол, ИК-спектры, диффузное отражение.

O. Golikov, A. Kenbay, A. Aldiyarov, D. Yerezhev\*

<sup>1</sup> Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, 050040, Kazakhstan

\*E-mail: [darhan\\_13@physics.kz](mailto:darhan_13@physics.kz)

## Investigation of the ir spectra of ethanol for fuel energy using a developed specialized low-temperature cell

**Abstract.** Growing problems of petroleum fuel depletion motivate search for alternative fuels. This work is devoted to the study of the low-temperature properties of ethanol at normal pressure using infrared spectroscopy. Ethanol, as one of the promising types of alternative biofuels, is of great interest, however, the question of the study of its behavior at low temperatures in atmospheric conditions remains open. Using a specially designed low-temperature measuring cell based on the diffuse reflection attachment of the FSM 2203 Fourier spectrometer, a number of experiments were carried out to study the structural-phase transitions of ethanol in the temperature range of 93-200K. The resulting spectra were compared with other ethanol spectra from other studies performed in vacuum. The correlation observed in this case makes it possible to state the operability of the method and the created low-temperature cell for the diffuse reflection attachment. The obtained spectra were also compared with the theoretical spectra obtained using the GAUSSIAN 09W software package with the chosen density functional theory method, the B3LYP approximation and the 6-311G++ basis set, where good data convergence was also observed. Thus, using the created low-temperature cell, it seems possible to further study the low-temperature properties of both pure ethanol and mixtures with its content, which is currently an urgent task for alternative fuel energy.

**Keywords:** low-temperature cell, fuel, ethanol, IR spectra, diffuse reflection.

### Введение

Нефтяное топливо на сегодняшний день играет одну из самых важных ролей в экономическом и социальном росте стран, однако его использование в транспортном и промышленном секторах увеличивается изо дня в день из-за роста мировой популяции, что, естественно, приводит к дефициту нефтяных запасов. Повышенные темпы истощения нефтяных топлив, а также негативное воздействие газов на окружающую среду становится все более и более ощутимыми. Растущие проблемы, описанные выше и связанные с этими факторами последствия [1] стали основными предпосылками к увеличению объемов использования альтернативных и возобновляемых источников энергии. Так, Европейский союз установил показатели использования биотоплива равные 10% в 2020 году [2], и до 14% к 2030 году [3] от общего объема используемого топлива. В

мире также наблюдается тенденция увеличения производства биодизеля, которое выросла на 10% по сравнению с показателями 2015 года. Биодизель, являющийся экологически чистым и нетоксичным видом топлива, более приемлем в сравнении с традиционными горючими маслами, так как при его использовании выделяется меньшее количество дыма и углекислого газа, которые имеют непосредственное влияние на глобальное потепление. Кроме перехода к чистому биотопливу, проводятся исследования спирто-бензиновых и спирто-дизельных смесей, которые в ряде работ показали положительный результат [4].

Опубликовано значительное количество исследовательских работ [5]–[12], в которых описано преимущество использования этанола и n-бутанола в смеси с дизельными [5]–[8], биодизельными [9]–[11] и дизельно-

биодизельными [11] топливами. В работе [12] было установлено уменьшение вязкости, поверхностного натяжения и улучшение распыления топливных смесей после добавления в них спиртов. Также необходимо отметить, что спирты являются возобновляемым видом ресурсов, который можно получить из биомассы [13].

Помимо повышения экологичности, скорости выделения тепла и давления таких смесей в цилиндре двигателя внутреннего сгорания [14], основным преимуществом их использования является понижение температур кристаллизации углеводородного топлива, что особенно актуально при его использовании в условиях низких температур. Использование же чистого биотоплива, в особенности этанола, имеет огромное преимущество с точки зрения полного сгорания и ведет за собой еще большее снижение выбросов загрязняющих веществ (к примеру, CO, CO<sub>2</sub> и сажи) в сравнении с бензином, керосином и дизельным топливом [15]–[17]. Этанол обладает хорошей смешиваемостью с некоторыми углеводородными топливами, что определило тенденцию его смешения с керосином для использования в воздушных судах с точки зрения их безопасности и характеристик холодного пуска (cold start-up performance) [18]. Тем не менее, изучение процесса столкновения потока топливно-воздушной смеси со сверхвысокотемпературной стенкой камеры сгорания предполагает классический режим, при котором образуется изоляционная паровая пленка в месте контакта топлива с перегретой твердой поверхностью (так называемый эффект Лейденфроста) [19]. Возможности применения химически активного топлива на основе смеси керосин-этанол для ДВС в авиационной области при низких температурах и решении проблемы с возникновением эффекта Лейденфроста были изучены в работе [20]. Вопрос использования этанола и метанола в качестве альтернативных видов топлива для дизельных двигателей при нормальном

давлении и температуре также хорошо изучен в работах [21], [22].

В то же время, несмотря на изученность свойств горения ряда биотоплив и достаточно активного использования их как в качестве присадок (добавок), так и в качестве самостоятельных топлив, вопрос их поведения при низких температурах остается открытым. Особенно актуальными являются фундаментальные исследования структурно-фазовых состояний одноатомных спиртов (одного из наиболее перспективных видов биотоплива и присадок). Ряд исследований в данном направлении уже был произведен [23]–[26]. В этих работах были выявлены основные температуры, на которых происходят переходы молекул этанола в состояние сверхпереохлажденной жидкости и аморфное состояние, а также рассмотрен процесс кристаллизации и стеклования этанола при его быстром охлаждении (более 10 кельвин в минуту). Однако, данные исследования выполнены в условиях вакуума, что лишает их практической ценности для топливной энергетики. Проведение исследования, нацеленного на определение структурно-фазовых переходов для этанола при атмосферном давлении, позволило бы дать более четкий ответ на вопрос использования данного биотоплива в условиях Арктики и Антарктики с точки зрения температурной устойчивости в качестве замены применяемым на сегодняшний день углеводородным топливам, обладающим высоким уровнем выброса загрязняющих веществ в атмосферу и недостаточно низкой температурой стеклоперехода, что препятствует их прямому использованию при достаточно низких температурах. Так, традиционное топливо страдает от роста и агломерации кристаллов твердого парафина, когда температура окружающей среды падает ниже точки помутнения [27]–[29]. Во время запуска твердые кристаллы в топливном баке могут вызвать проблемы с работоспособностью, такие как засорение фильтров и топливопроводов. При этих критических температурах

происходит агломерация кристаллов льда, что потенциально может привести к блокировке или ограничениям в системе подачи топлива, особенно если наросты льда смещаются или высвобождаются во время продолжительных заморозков или кратковременного обледенения [30]. В условиях северных регионов, у дизельного топлива возникают проблемы, когда температура падает ниже  $-30^{\circ}\text{C}$  [27], [31]. Добавление специальных присадок уменьшает описанный порог кристаллизации топлив, что позволяет использовать их в экстремально низких условиях.

Исследования теплофизических свойств этанола требуют создания специальной установки, позволяющей определять свойства в инфракрасной области, в низком диапазоне температур и при нормальном давлении. Выбор спектрального анализа для исследования обоснован его большой популярностью в химической и нефтяной промышленности [32]–[36], а также применением данного метода в уже имеющихся исследованиях дизельного, биодизельного и смешанного видов топлив [37]. Кроме этого, исследования методами спектроскопии не требуют специальной подготовки проб образцов и позволяют быстро и относительно дешево проводить качественный анализ физико-химических свойств при различных условиях. ИК-спектры можно использовать в качестве входных данных в алгоритмах многомерной калибровочной модели для прогнозирования состава и концентраций компонентов смеси, и определения заложенных в ней физико-химических свойств. В работе [38] в условиях комнатной температуры были произведены исследования среднего (MIR) ИК диапазона в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) для прогнозирования содержания ароматических углеводородов в составе смеси, их теплоты сгорания, цетанового индекса, вязкости и плотности средних дистиллятов. В работе [39] также была предсказана относительная плотность и точки перегонки для смесей

углеводородных топлив, богатых ароматическими соединениями, произведенных на установке крекинга с использованием ближней (NIR) ИК спектроскопии. Также, с помощью спектрального анализа было проведено исследование по определению концентраций присадок в составе дизельного топлива в ближнем ИК диапазоне [40]. Несмотря на все преимущества, продемонстрированные ИК-спектроскопическими методами, до сих пор данный метод практически не использовался для исследований углеводородных топлив при низких температурах в силу сложности конструкторского исполнения.

Изучение спектральных характеристик и структурно-фазовых переходов этанола в температурном диапазоне от 80К до 300К при нормальном давлении стало целью данного исследования. Полученные в результате экспериментов данные позволяют дать ответ на поведение этанола при низких температурах, а также на возможность и преимущества его использования относительно применяемых углеводородных топлив с точки зрения уменьшения таких важных характеристик, как температура помутнения, начало кристаллизации, фильтруемость, застывание и плавление, которые являются определяющими при использовании любых видов жидкого горючего топлива в условиях низких температур.

### Методика

Для исследования теплофизических свойств этанола необходимым является создание такой установки, которая позволит исследовать свойства этанола в инфракрасной области в низком диапазоне температур и при нормальном давлении. Имеющиеся на данный момент приставки диффузного отражения для спектрометров не имеют возможности регистрировать спектральные характеристики веществ при температурах, отличных от температуры окружающей среды.

В отличие от ИК-спектроскопии в режиме пропускания, которая управляется

законом Ламберта-Бира, для отражательной спектроскопии не хватает точного теоретического описания. Модель Кубелки-Мунка, используемая в большинстве приставок диффузного отражения, наиболее близка к теоретическому описанию отражения в дисперсионной среде только для образцов порошка [41]–[43]. Данная модель зависит как от коэффициента поглощения, так и от коэффициента рассеяния образца, и предполагает связь между интенсивностью дифрагированного излучения и концентрацией образца.

Тем не менее, вынужденный выбор режима диффузного отражения ИК-спектроскопии обусловлен возможностью создания модифицированной приставки, которая позволила бы производить

регистрацию спектров при различных температурах с одновременной возможностью охлаждения образца.

Базой, на основе которой производилась модернизация в рамках данного исследования, стал инфракрасный (ИК) Фурье спектрометр ФСМ 2203 фирмы «ИНФРАСПЕК» (СПб, Россия) со специальной приставкой диффузного отражения. Данный ИК Фурье спектрометр позволяет получать ИК-спектры высокого разрешения для качественного и количественного анализа исследуемых образцов. Фурье спектрометр ФСМ 2203 (рис. 1) работает в средней инфракрасной области (MIR) со спектральным разрешением 0,1 1/см в диапазоне 370-7800 1/см.

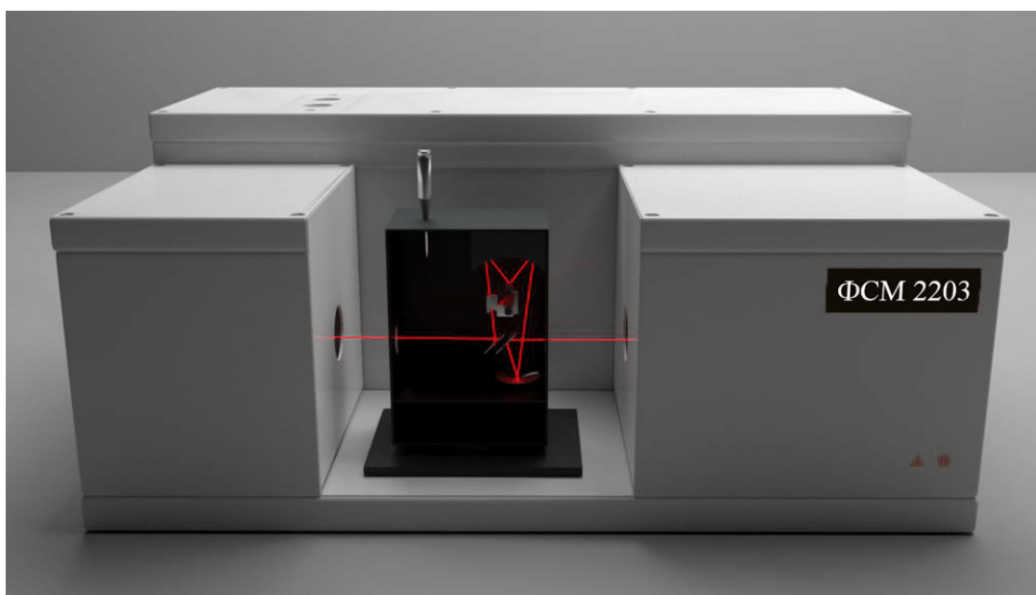


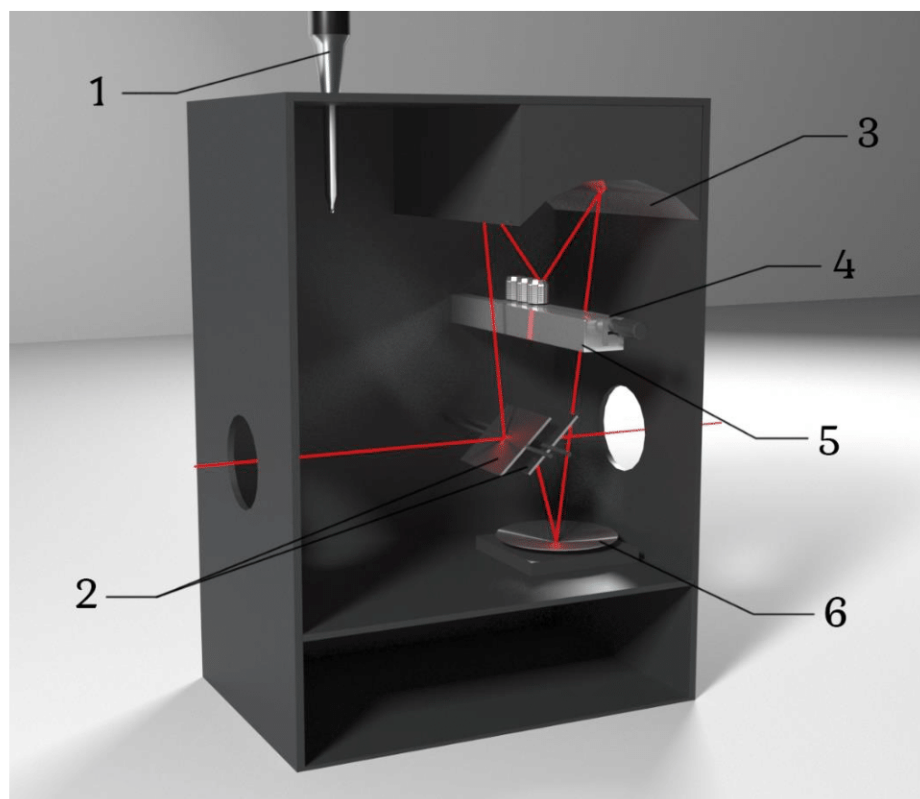
Рисунок 1 – Инфракрасный Фурье спектрометр «ФСМ 2203» с приставкой диффузного отражения

Так как в рамках данного исследования подразумевается экспериментальное исследование теплофизических свойств этанола при низких температурах и при нормальном давлении, то встает вопрос о создании возможности регулирования температуры исследуемого образца внутри приставки диффузного отражения (рис. 2), которая помещается в кюветное отделение

спектрометра ФСМ 2203. Наибольшую важность играет возможность понижения температуры до 80-90К. Метод диффузного отражения имеет минимальные требования к подготовке пробы исследуемого материала. Есть возможность исследования нерегулярных поверхностей или покрытий, в том числе полимерных. Кроме этого, возможно получение спектров в широком диапазоне,

что дает ему преимущество относительно классического метода измерения на

пропускание.



1 – микрометрический винт, 2 – двустороннее плоское зеркало, 3 – эллиптическое зеркало, 4 – выдвижной держатель образцов, 5 – направляющая, 6 – сферическое зеркало

Рисунок 2 – Схематичное изображение приставки диффузного отражения ПДО

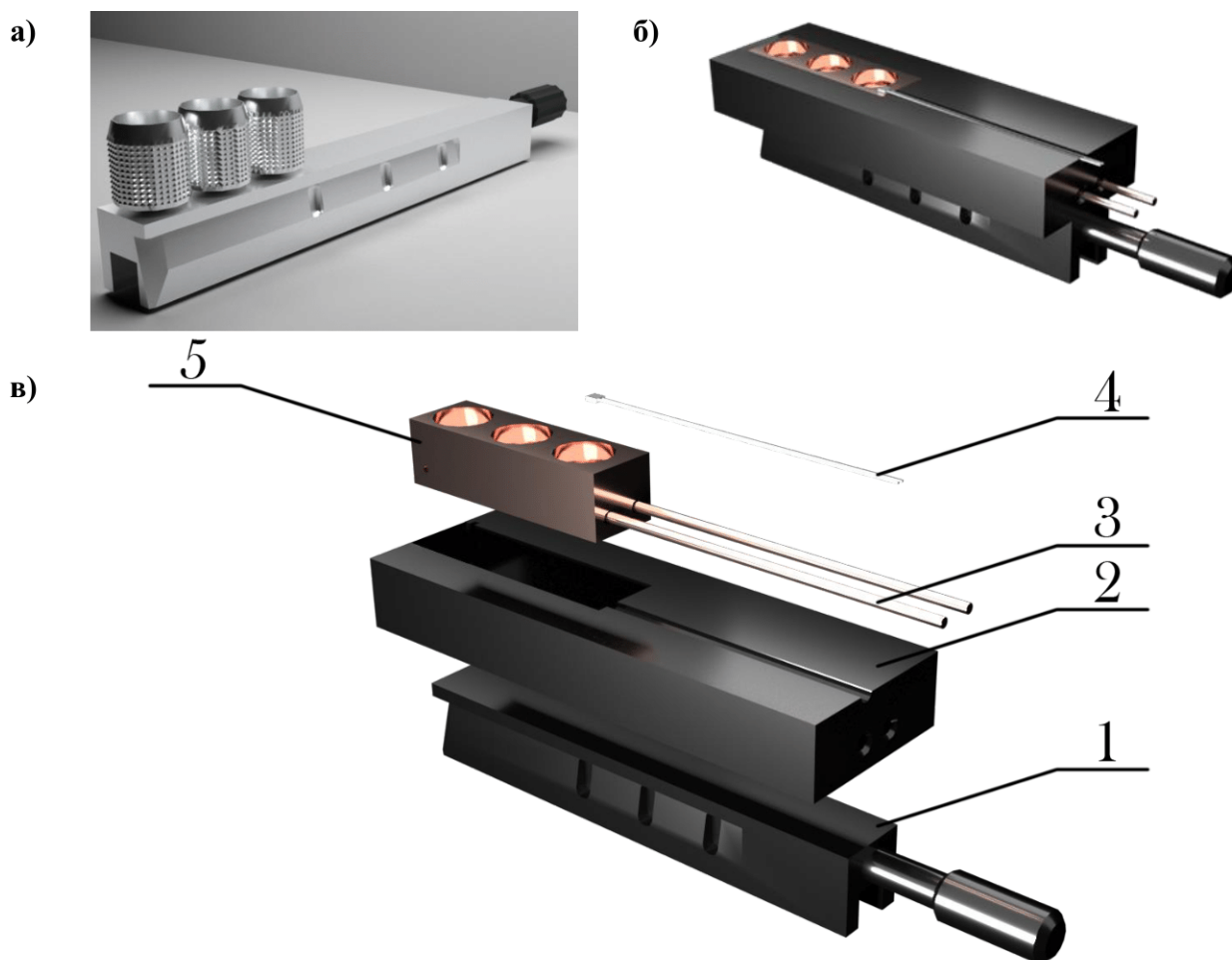
Основными элементами данной приставки являются система зеркал и выдвижной держатель образцов (рис 2, поз 4), в ячейки которого помещаются исследуемые образцы. Для регулировки вертикальной позиции держателя образцов используется микрометрический винт (рис 2, поз 1), который перемещает направляющую (рис 2, поз 5) в направлении вертикальной оси. Излучение спектрометра, проходя входное отверстие приставки, попадает на поверхность плоского двустороннего зеркала (рис 2, поз 2), отразившись от него, луч падает на эллиптическое зеркало (рис 2, поз 3), которое фокусирует его на поверхности исследуемого образца, находящегося в ячейке выдвижного держателя. Диффузно-отраженный от поверхности образца луч снова попадает на эллиптическое зеркало, которое перенаправляет его на

сферическое зеркало (рис 2, поз 6), затем луч попадает на другую сторону двустороннего плоского зеркала, выходя после этого в камеру детектора спектрометра ФСМ 2203. Первичная обработка полученных ИК-спектров проводится в ПО «FSpec», анализ выполняется с помощью ПО «Origin».

Для возможности понижения температуры исследуемого образца внутри ячейки выдвижного держателя данной приставки, была использована специально разработанная модификация на базе стандартного держателя образцов (рис. 3). Конструкция модернизированного держателя выполнена из двух основных материалов: полилактида и меди. Выбор данных материалов для конкретных деталей держателя обусловлен их показателями теплопроводности. Так, брус с цилиндрическими отверстиями для помещения исследуемых образцов (рис 3,

поз 3) выполнен из меди, материала с высокой теплопроводностью, для возможности быстрого и равномерного распространения подводимой по криогенной капиллярной системе температуры. Выбор полилактида, обладающего теплопроводностью порядка  $0.11 - 0.19 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ , обусловлен

стремлением предотвратить негативное влияние температуры внешней атмосферы на температуры медного бруса и образцов, помещенных в измерительные ячейки. Криогенная капиллярная система (рис 3, поз 6) также выполнена из меди из-за тех же соображений.



а) стандартный выдвижной держатель образцов, б) модернизированный специализированный выдвижной держатель образцов в сборе, в) модернизированный специализированный выдвижной держатель образцов, разобранный. 1 – теплоизолирующая крышка держателя, 2 – ручка держателя, 3 – контейнер, 4 – термодатчик, 5 – нагреватель, 6 – криогенная капиллярная система, 7 – теплоизолирующая основа держателя

Рисунок 3 – Трехмерная модель выдвижного держателя

Охлаждение исследуемых образцов до температуры 80К выполняется за счет непрерывного циркулирования жидкого и газообразного азота внутри медной трубки

криогенной капиллярной системы. Непосредственный контакт медной трубки и медного бруса с ячейками, а также высокая теплопроводность меди, позволяют добиться быстрого охлаждения исследуемого вещества (в нашем случае

этанола), до необходимой температуры. Показания текущей температуры медного бруса определяются при помощи термопары Lake Shore (рис 3, поз 4), установленной на поверхности медного бруса. Отогрев исследуемых образцов достигается путем остановки циркуляции азота по криогенной капиллярной системе и восстановления термодинамического равновесия между исследуемым веществом и окружающей средой. Циркуляция азота по медным трубкам криогенной капиллярной системы достигается за счет установления высокого давления путем нагрева в специальном сосуде Дьюара. В результате происходит «выдавливание» паров азота из сосуда в криогенную капиллярную систему, с помощью которой и достигается охлаждение образцов.

Ради чистоты проводимого эксперимента в приставку диффузного отражения также была добавлена система обдува. Газообразный азот, подаваемый внутрь приставки, создает необходимую инертную среду и также препятствует возникновению инея на поверхности образцов и медного бруса. В качестве исследуемого вещества был выбран этанол производства компании «SeccoSolv» (чистота  $\geq 99.9\%$ , dried, Darmstadt, Germany)

Для компьютерного расчета спектров этанола и их сравнения с полученными экспериментальными данными была выбрана программа Gaussian 09W [44]. В качестве метода расчета молекулярной структуры и колебательных мод использовался метод теории функционала плотности (DFT – density functional theory)

с гибридным приближением B3LYP и базисным набором 6-311G++. Данное приближение и базисный набор показали хорошую сходимость с экспериментальными данными в ряде других работ [45]–[47].

### Результаты и обсуждение

Основное внимание в наших исследованиях уделялось инфракрасным спектрам низкомолекулярного аморфного и кристаллического этанола в диапазоне от 2700 до 4000  $1/\text{см}$ , полученного при нормальных условиях, при температуре 90–200 К, с акцентом на аморфные льды при температуре около 100 К и ниже. Семейство полученных спектров и их температурная эволюция показаны на рисунке 4. ИК спектры регистрировались с образца, помещенного в измерительную ячейку при комнатной температуре и в последующем охлажденного в специальной приставке до температуры 93 К. Непосредственная регистрация производилась при отогреве образца от минимально полученной температуры до комнатной температуры. Отрезок температур от 200 К до 300 К был вырезан из-за отсутствия в данном промежутке каких-либо важных структурно-фазовых изменений образца. Внутренняя часть приставки диффузного отражения, как было сказано ранее, непрерывно обдувалась азотом для создания максимально инертной среды и исключения возможности попадания сторонних веществ внутрь изучаемого образца.



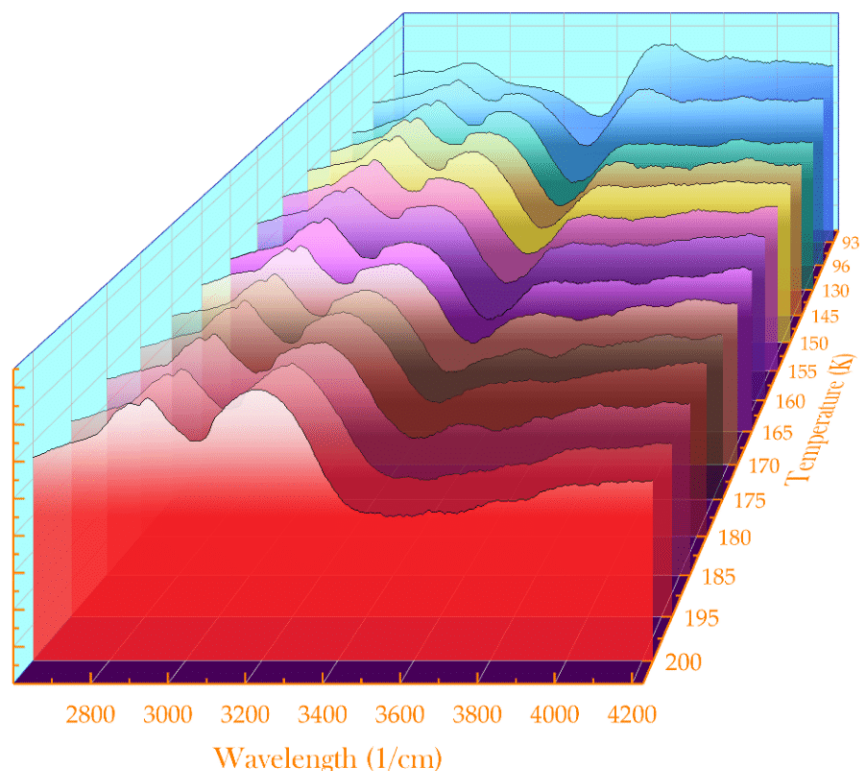


Рисунок 4 – Семейство ИК спектров этанола в температурном диапазоне 93-200 К

Явно просматриваемый на рисунке 4 частотный сдвиг в сторону уменьшения и изменение формы пиков говорят об изменениях структурно-фазовых состояний этанола в процессе его отогрева от 93 К до 200 К. Более информативную зависимость можно увидеть на рисунке 5, где из общего числа ИК спектров этанола выделены те, на которых явно заметно изменение колебательных мод при структурно-фазовых переходах этанола.

Положение некоторых наиболее отчетливых пиков полученных ИК спектров на рисунке 5, хорошо согласуется с другими работами [48]–[51]. Так, колебания диапазона 3000–3100 1/см можно отнести к симметричным и

асимметричным колебаниям растяжения групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  молекулы этанола, а широкую полосу 3200–3600 1/см к колебаниям растяжения группы  $\text{OH}$ . Незначительные отличия данных колебательных частот у разных авторов обосновывается различными методами получения низкотемпературного этанола и его исследования. В нашем случае отличие полученных колебательных мод от значений частоты колебательных мод в других литературных источниках может быть в первую очередь обосновано тем, что регистрация спектров при низких температурах производилось при атмосферных условиях, а не в условиях вакуума.

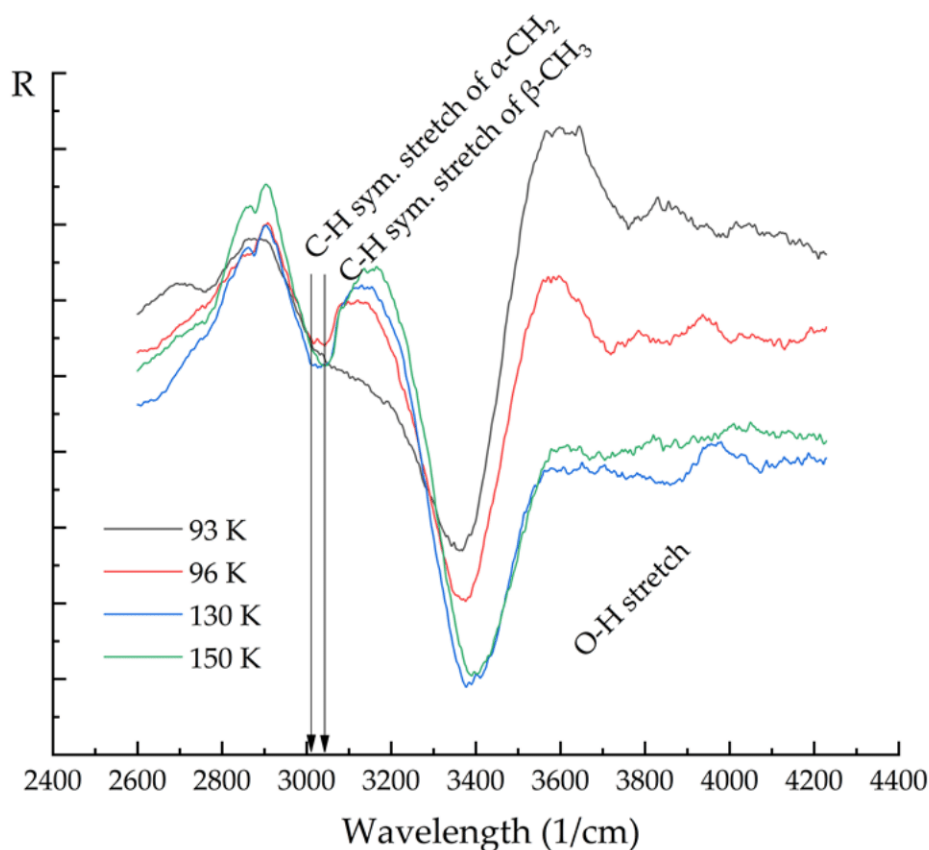


Рисунок 5 – ИК спектры структурно-фазового перехода этанола в кристаллическое состояние

Сдвиг колебательных частот группы ОН в температурном диапазоне 93-150 К в сторону уменьшения характеризуется изменением структурно-фазового состояния этанола. Однако более интересную зависимость можно пронаблюдать на частотах колебания групп СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub>. Полученные спектры несколько шумные, однако, более округлый вид пиков спектра, зарегистрированного при 93К, позволяет говорить о том, что полученный в результате быстрого охлаждения этанол-лед был аморфным. На спектре, зарегистрированном при 96К, в области 3000-3100 1/см были заметны

существенные изменения колебательных пиков, что может говорить о начале процесса кристаллизации образца. Последующие колебательные моды при отогреве от 96К до 150 К почти полностью сохраняют свою прежнюю форму, проявляя лишь незначительные флуктуации.

Дальнейшим шагом стало сравнение полученных экспериментальных данных с теоретическими, которые были получены в программе Gaussian 09W с использованием приближения V3LYP и базисным набором 6-311G++. Полученный в результате ИК-спектр представлен на рисунке 6.

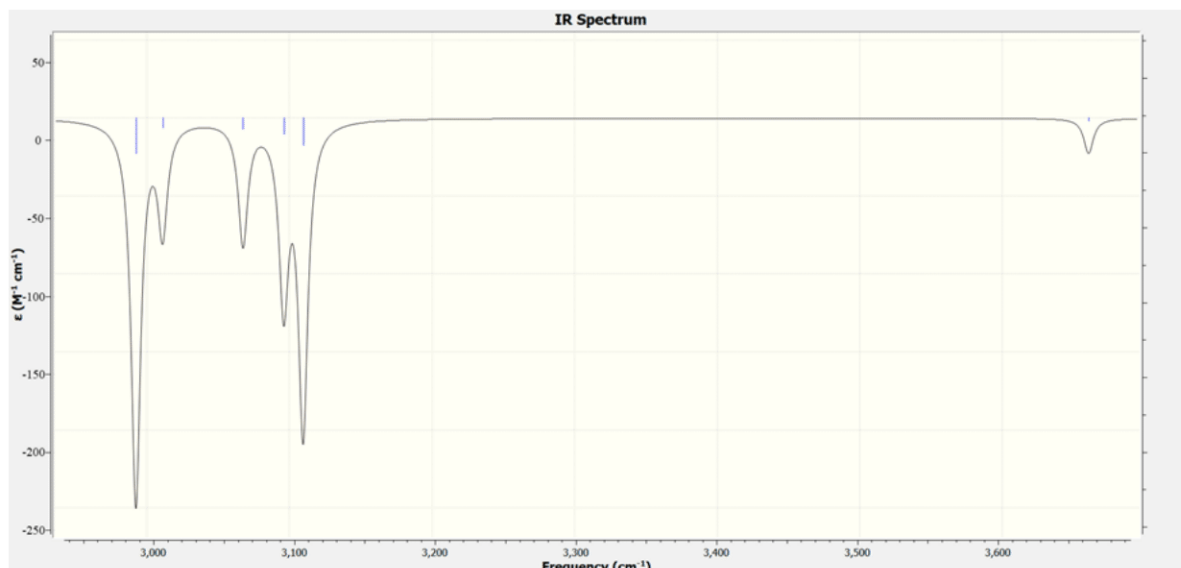


Рисунок 6 – ИК спектры этанола, полученные в программе Gaussian 09W

Видно, что рассчитанные программой спектры частично коррелируют с экспериментом. Хорошая сходимость наблюдается для колебательного диапазона 3000-3100  $1/\text{см}$  (симметричные и асимметричные колебания групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ ). Меньшая сходимость наблюдается для колебания группы  $\text{OH}$ . Вероятнее всего данная особенность связана с тем, что программный комплекс Gaussian выполняет просчет молекулярных колебательных спектров в условиях абсолютного вакуума, а наши эксперименты выполнялись при атмосферных условиях. Отсутствие отдельных пиков в спектре, полученного эмпирическим путем, в частотном диапазоне 3000-3100  $1/\text{см}$  может говорить о недостаточной интенсивности постигаемого на детектор отраженного ИК-сигнала.

### Заключение

Первоначальная мотивация для этой статьи возникла из-за возможного использования полученных нами данных специалистами, работающими с техникой в низкотемпературных условиях. Однако, понимая сложность использования этанола в качестве чистого биотоплива в уже имеющихся двигателях внутреннего сгорания из-за его характерных свойств воспламенения и сгораемости, перспектива замены имеющихся топлив остается

довольно туманной. Тем не менее, настоящая работа содержит полезные результаты по структурно-фазовым состояниям и переходам этанола при низких температурах в атмосфере. Эта информация может быть использована, например, при возможном создании новых типов двигателей для арктической техники в качестве исходных данных о перспективности их использования.

Вторым важным фактом, полученным в результате проведенного исследования, стала валидация разработанной в Al-Farabi University экспериментальной криогенной ячейки. Данная ячейка и методика исследования позволили получить низкотемпературные спектры этанола в атмосферных условиях, которые показали отличную согласованность с другими работами, проведенными в вакууме. Сравнение с полученными теоретическими данными о колебаниях этанола, выполненных в программе Gaussian 09W, также позволяет говорить о хорошей сходимости с нашим экспериментом. Это позволяет заявить о работоспособности данного метода, а также о возможности проведения ряда дальнейших исследований, направленных на изучение теплофизических свойств горючих смесей и топлив с добавлением разнообразных присадок, в том числе одноатомных спиртов, при низких температурах. Исследование подобных

соединений позволит изучить вопрос низкотемпературной устойчивости биодизельных топлив в атмосферных условиях, что на сегодняшний день является очень важной и актуальной задачей.

Данное исследование выполнено по гранту AP15473758 при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

### Список литературы

- [1] D. Tan *et al.*, “Effects of Swirl and Boiling Heat Transfer on the Performance Enhancement and Emission Reduction for a Medium Diesel Engine Fueled with Biodiesel,” *Processes*, vol. 9, no. 3, p. 568, Mar. 2021, doi: 10.3390/pr9030568.
- [2] D. 2009/28/EC., “The promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Off J EU, L 140,” 2009.
- [3] Y. Çelebi and H. Aydın, “An overview on the light alcohol fuels in diesel engines,” *Fuel*, vol. 236, pp. 890–911, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2018.08.138.
- [4] M. Lapuerta, J. J. Hernández, D. Fernández-Rodríguez, and A. Cova-Bonillo, “Autoignition of blends of n -butanol and ethanol with diesel or biodiesel fuels in a constant-volume combustion chamber,” *Energy*, vol. 118, pp. 613–621, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.energy.2016.10.090.
- [5] S. Kumar, J. H. Cho, J. Park, and I. Moon, “Advances in diesel–alcohol blends and their effects on the performance and emissions of diesel engines,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 22, pp. 46–72, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.01.017.
- [6] E. G. Giakoumis, C. D. Rakopoulos, A. M. Dimaratos, and D. C. Rakopoulos, “Exhaust emissions with ethanol or n-butanol diesel fuel blends during transient operation: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 17, pp. 170–190, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.rser.2012.09.017.
- [7] A. Jamrozik, W. Tutak, M. Pyrc, M. Gruca, and M. Kočíško, “Study on co-combustion of diesel fuel with oxygenated alcohols in a compression ignition dual-fuel engine,” *Fuel*, vol. 221, pp. 329–345, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.02.098.
- [8] L. Wei, C. S. Cheung, and Z. Ning, “Effects of biodiesel-ethanol and biodiesel-butanol blends on the combustion, performance and emissions of a diesel engine,” *Energy*, vol. 155, pp. 957–970, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.energy.2018.05.049.
- [9] Z. Zheng, M. Xia, H. Liu, X. Wang, and M. Yao, “Experimental study on combustion and emissions of dual fuel RCCI mode fueled with biodiesel/n-butanol, biodiesel/2,5-dimethylfuran and biodiesel/ethanol,” *Energy*, vol. 148, pp. 824–838, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.energy.2018.02.015.
- [10] H. Kuszewski, “Experimental investigation of the autoignition properties of ethanol–biodiesel fuel blends,” *Fuel*, vol. 235, pp. 1301–1308, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2018.08.146.
- [11] R. N. Mehta, M. Chakraborty, P. Mahanta, and P. A. Parikh, “Evaluation of Fuel Properties of Butanol–Biodiesel–Diesel Blends and Their Impact on Engine Performance and Emissions,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 16, pp. 7660–7665, Aug. 2010, doi: 10.1021/ie1006257.
- [12] M. H. Mat Yasin, T. Yusaf, R. Mamat, and A. Fitri Yusop, “Characterization of a diesel engine operating with a small proportion of methanol as a fuel additive in biodiesel blend,” *Appl. Energy*, vol. 114, pp. 865–873, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.06.012.
- [13] A. Atmanli, E. Ileri, B. Yuksel, and N. Yilmaz, “Extensive analyses of diesel–vegetable oil– n -butanol ternary blends in a diesel engine,” *Appl. Energy*, vol. 145, pp. 155–162, May 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.01.071.
- [14] Z. Zhang *et al.*, “Investigation on combustion, performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with diesel/alcohol/n-butanol blended fuels,” *Fuel*, vol. 320, p. 123975, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.123975.
- [15] Y. Liu, C. Tang, C. Zhan, Y. Wu, M. Yang, and Z. Huang, “Low temperature auto-ignition characteristics of methylcyclohexane/ethanol blend fuels: Ignition delay time measurement and kinetic analysis,” *Energy*, vol. 177, pp. 465–475, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.energy.2019.04.132.
- [16] C.-L. Song *et al.*, “Influence of ethanol–diesel blended fuels on diesel exhaust emissions and mutagenic and genotoxic activities of particulate extracts,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 149, no. 2, pp. 355–363, Oct. 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.03.088.
- [17] A. A. Yusuf and F. L. Inambao, “Effect of low bioethanol fraction on emissions, performance, and combustion behavior in a modernized electronic fuel injection engine,” *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 11, no. 3, pp. 885–893, Jun. 2021, doi: 10.1007/s13399-019-00519-w.
- [18] G. Liu *et al.*, “Investigation of engine performance for alcohol/kerosene blends as in spark-ignition aviation piston engine,” *Appl. Energy*, vol. 268, p. 114959, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.apenergy.2020.114959.
- [19] J. G. Leidenfrost, “On the fixation of water in diverse fire,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 9, no. 11, pp. 1153–1166, Nov. 1966, doi: 10.1016/0017-9310(66)90111-6.
- [20] Z. Zhao, X. Huang, H. Sheng, and H. Liu,

- “On promoted combustion stability of kerosene/ethanol blends at wide low temperatures: Fuel reactivity improvement and Leidenfrost effect suppression,” *Fuel*, vol. 315, p. 123221, May 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.123221.
- [21] D. H. Qi, H. Chen, L. M. Geng, Y. Z. Bian, and X. C. Ren, “Performance and combustion characteristics of biodiesel–diesel–methanol blend fuelled engine,” *Appl. Energy*, vol. 87, no. 5, pp. 1679–1686, May 2010, doi: 10.1016/j.apenergy.2009.10.016.
- [22] M. L. Randazzo and J. R. Sodré, “Exhaust emissions from a diesel powered vehicle fuelled by soybean biodiesel blends (B3–B20) with ethanol as an additive (B20E2–B20E5),” *Fuel*, vol. 90, no. 1, pp. 98–103, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.fuel.2010.09.010.
- [23] R. L. Hudson, “An IR investigation of solid amorphous ethanol — Spectra, properties, and phase changes,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 187, pp. 82–86, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.saa.2017.06.027.
- [24] M. A. Ramos *et al.*, “On the phase diagram of polymorphic ethanol: Thermodynamic and structural studies,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 42–49, pp. 4769–4775, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.143.
- [25] S. Pavithraa *et al.*, “Qualitative observation of reversible phase change in astrochemical ethanethiol ices using infrared spectroscopy,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 178, pp. 166–170, May 2017, doi: 10.1016/j.saa.2017.01.023.
- [26] E. Sani and A. Dell’Oro, “Spectral optical constants of ethanol and isopropanol from ultraviolet to far infrared,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 60, pp. 137–141, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.optmat.2016.06.041.
- [27] R. O. Dunn, M. W. Shockley, and M. O. Bagby, “Improving the low-temperature properties of alternative diesel fuels: Vegetable oil-derived methyl esters,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 73, no. 12, pp. 1719–1728, Dec. 1996, doi: 10.1007/BF02517978.
- [28] J. E. Chandler, F. G. Horneck, and G. I. Brown, “The Effect of Cold Flow Additives on Low Temperature Operability of Diesel Fuels,” Oct. 1992, doi: 10.4271/922186.
- [29] E. Marie, Y. Chevalier, F. Eydoux, L. Germanaud, and P. Flores, “Control of n-alkanes crystallization by ethylene–vinyl acetate copolymers,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 290, no. 2, pp. 406–418, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.jcis.2005.04.054.
- [30] J. Ugbeh Johnson, M. Carpenter, C. Williams, J.-F. Pons, and D. McLaren, “Complexities associated with nucleation of water and ice from jet fuel in aircraft fuel systems: A critical review,” *Fuel*, vol. 310, p. 122329, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2021.122329.
- [31] K. Mitchell and J. Chandler, “The Use of Flow Improved Diesel Fuel at Extremely Low Temperatures,” Oct. 1998, doi: 10.4271/982576.
- [32] K. Gautam, X. Jin, and M. Hansen, “Review of Spectrometric Techniques for the Characterization of Crude Oil and Petroleum Products,” *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 33, no. 4, pp. 427–443, Nov. 1998, doi: 10.1080/05704929808002061.
- [33] M. K. Moro, F. D. dos Santos, G. S. Folli, W. Romão, and P. R. Filgueiras, “A review of chemometrics models to predict crude oil properties from nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy,” *Fuel*, vol. 303, p. 121283, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121283.
- [34] D. Raljević *et al.*, “Machine learning approach for predicting crude oil stability based on NMR spectroscopy,” *Fuel*, vol. 305, p. 121561, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121561.
- [35] R. Jamwal *et al.*, “Recent trends in the use of FTIR spectroscopy integrated with chemometrics for the detection of edible oil adulteration,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 113, p. 103222, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.vibspec.2021.103222.
- [36] M. Mohammadi *et al.*, “Rapid determination and classification of crude oils by ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 232, p. 118157, May 2020, doi: 10.1016/j.saa.2020.118157.
- [37] R. Velvarská, A. Vráblík, M. Fiedlerová, and R. Černý, “Near-infrared spectroscopy for determining the oxidation stability of diesel, biodiesel and their mixtures,” *Chem. Pap.*, vol. 73, no. 12, pp. 2987–2993, Dec. 2019, doi: 10.1007/s11696-019-00852-4.
- [38] G. E. Fodor and K. B. Kohl, “Analysis of middle distillate fuels by midband infrared spectroscopy,” *Energy & Fuels*, vol. 7, no. 5, pp. 598–601, Sep. 1993, doi: 10.1021/ef00041a006.
- [39] M. V. Reboucas and B. de Barros Neto, “Near Infrared Spectroscopic Prediction of Physical Properties of Aromatics-Rich Hydrocarbon Mixtures,” *J. Near Infrared Spectrosc.*, vol. 9, no. 4, pp. 263–273, Oct. 2001, doi: 10.1255/jnirs.312.
- [40] R. Velvarská, A. Vráblík, J. M. Hidalgo-Herrador, and R. Černý, “Near-infrared spectroscopy to determine cold-flow improver concentrations in diesel fuel,” *Infrared Phys. Technol.*, vol. 110, p. 103445, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.infrared.2020.103445.
- [41] S. Steger, H. Stege, S. Bretz, and O. Hahn, “Capabilities and limitations of handheld Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform

- Spectroscopy (DRIFTS) for the analysis of colourants and binders in 20th-century reverse paintings on glass,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 195, pp. 103–112, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.saa.2018.01.057.
- [42] T. Armaroli, T. Bécue, and S. Gautier, “Diffuse Reflection Infrared Spectroscopy (Drifts): Application to the in Situ Analysis of Catalysts,” *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 59, no. 2, pp. 215–237, Mar. 2004, doi: 10.2516/ogst:2004016.
- [43] M. P. Fuller and P. R. Griffiths, “Diffuse reflectance measurements by infrared Fourier transform spectrometry,” *Anal. Chem.*, vol. 50, no. 13, pp. 1906–1910, Nov. 1978, doi: 10.1021/ac50035a045.
- [44] W. W. S. Chen, “Finding Gaussian Curvature of Lifespan Distribution,” *Appl. Math.*, vol. 05, no. 21, pp. 3392–3400, 2014, doi: 10.4236/am.2014.521316.
- [45] H. Saeidian, “Design of organic superacids based on triflic and perchloric acid by using DFT-B3LYP calculations,” *Struct. Chem.*, vol. 31, no. 3, pp. 851–859, Jun. 2020, doi: 10.1007/s11224-019-01444-4.
- [46] M. N. Tahir, S. H. Mirza, M. Khalid, A. Ali, M. U. Khan, and A. A. C. Braga, “Synthesis, single crystal analysis and DFT based computational studies of 2,4-diamino-5-(4-chlorophenyl)-6-ethylpyrimidin-1-ium 3,4,5-trihydroxybenzoate - methanol (DETM),” *J. Mol. Struct.*, vol. 1180, pp. 119–126, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.molstruc.2018.11.089.
- [47] G. Nageswari, G. George, S. Ramalingam, and M. Govindarajan, “Electronic and vibrational spectroscopic (FT-IR and FT-Raman) investigation using ab initio (HF) and DFT (B3LYP and B3PW91) and HOMO/LUMO/MEP analysis on the structure of L-serine methyl ester hydrogen chloride,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1166, pp. 422–441, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.molstruc.2018.04.014.
- [48] D. J. Burke, A. J. Wolff, J. L. Edridge, and W. A. Brown, “The adsorption and desorption of ethanol ices from a model grain surface,” *J. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 10, p. 104702, Mar. 2008, doi: 10.1063/1.2888556.
- [49] A. J. Barnes and H. E. Hallam, “Infra-red cryogenic studies. Part 5.—Ethanol and ethanol-d argon matrices,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 66, pp. 1932–1940, 1970, doi: 10.1039/TF9706601932.
- [50] S. Coussan, Y. Bouteiller, J. P. Perchard, and W. Q. Zheng, “Rotational Isomerism of Ethanol and Matrix Isolation Infrared Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, no. 29, pp. 5789–5793, Jul. 1998, doi: 10.1021/jp9805961.
- [51] Y. Mikawa, J. W. Brasch, and R. J. Jakobsen, “Polarized infrared spectra of single crystals of ethyl alcohol,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 27, no. 4, pp. 529–539, Apr. 1971, doi: 10.1016/0584-8539(71)80257-X.

Принято в печать 20.04.2022

