

POLITECHNIKA WARSZAWSKA
Wydział Chemiczny, Zakład Chemii Fizycznej

dr inż. Kamil Paduszyński

Załącznik nr 3a
do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

AUTOREFERAT

Warszawa 2019

Spis treści

1. Imię i nazwisko	3
2. Dyplomy i stopnie naukowe	3
3. Informacje o zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dn. 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789)	4
4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego	4
4.2. Prace wchodzące w skład osiągnięcia naukowego	4
4.3. Celu naukowy, osiągnięte wyniki oraz możliwości ich wykorzystania	6
4.3.1. Wprowadzenie	6
4.3.2. Wyniki	13
4.3.3. Podsumowanie i przyszłe cele badawcze	30
5. Pozostałe osiągnięcia naukowo-badawcze	32
6. Bibliografia	34
7. Podsumowanie dorobku i wskaźniki bibliometryczne	42

1. Imię i nazwisko

Kamil Paduszyński

2. Dyplomy i stopnie naukowe

Magister inżynier (2009) Tytuł uzyskany na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Tytuł pracy dyplomowej: *Właściwości termodynamiczne dwuskładnikowych mieszanin alkilofosfoniowych cieczy jonowych z rozpuszczalnikami organicznymi*. Kierujący pracą: prof. dr hab. inż. Urszula Domańska-Żelazna. Informacje dodatkowe: studia ukończone z oceną celującą, praca magisterska wyróżniona, pięcioletni program studiów zrealizowany w cztery lata, wyniki z pracy magisterskiej opublikowane w trzech artykułach w czasopismach z listy *Journal Citation Reports* (JCR).

Doktor nauk chemicznych (2013) Stopień nadany uchwałą Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej z dnia 5 listopada 2013 r. Tytuł pracy doktorskiej: *Termodynamika cieczy jonowych — badania eksperymentalne oraz nowe modele matematyczne*. Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Urszula Domańska-Żelazna. Recenzenci: prof. dr hab. Jerzy Szydłowski, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski; prof. dr hab. Robert Hołyst, Instytut Chemii Fizycznej, Polska Akademia Nauk. Praca wyróżniona. Informacje dodatkowe: praca doktorska w formie monograficznego cyklu publikacji (łącznie dziewięć artykułów w czasopismach z listy JCR); praca nagrodzona przez Prezesa Rady Ministrów w roku 2015 r.

3. Informacje o zatrudnieniu w jednostkach naukowych

Asystent naukowo-dydaktyczny Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska; zatrudnienie w okresie od stycznia 2013 r. do września 2013 r. w wymiarze 1/2 etatu.

Adiunkt Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska; zatrudnienie od stycznia 2014 r. w wymiarze pełnego etatu, na czas nieokreślony.

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dn. 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 r. poz. 1789)

4.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Osiągnięcie stanowi cykl ośmiu publikacji pod wspólnym tytułem:

Od struktury do właściwości cieczy jonowych — zastosowanie korelacji empirycznych i modeli termodynamicznych

Wszystkie prace opublikowane zostały w formie artykułów w czasopismach z listy JCR, renomowanych wydawnictw: *American Chemical Society*, *Royal Society of Chemistry* oraz *Elsevier*. Jestem autorem korespondencyjnym każdej pracy z cyklu. W każdej z prac udział mój jest wiodący, co potwierdzają załączone oświadczenia współautorów. Cztery z ośmiu przedłożonych prac są monoautor-skie.

4.2. Prace wchodzące w skład osiągnięcia naukowego

W skład osiągnięcia naukowego stanowiącego podstawę do przeprowadzenia postępowania habilitacyjnego wchodzi następujące publikacje (wymienione w kolejności omówionej w następnej części autoreferatu; ☒ — jako autor do korespondencji; podana liczba cytowań niezależnych/wszystkich wg Scopus, stan na 8 kwietnia 2019 r.):

(H1) Paduszyński, K. ☒; Domańska, U.: Viscosity of Ionic Liquids: An Extensive Database and a New Group Contribution Model Based on a Feed-forward Artificial Neural Network. *J. Chem. Inf. Model* **2014**, 54, 1311–1324.

Wkład: pomysł, budowa bazy danych, modelowanie, przygotowanie i wysłanie manuskryptu, odpowiedzi na uwagi recenzentów. Udział: 95%. IF (2017): 3,804. Liczba cytowań: 66/73.

(H2) Paduszyński, K. ☒: In Silico Calculation of Infinite Dilution Activity Coefficients of Molecular Solutes in Ionic Liquids: Critical Review of Current Methods and New Models Based on Three

Machine Learning Algorithms. *J. Chem. Inf. Model* **2016**, 56, 1420–1437.

Wkład: praca monoautorska. Udział: 100%. IF (2017): 3,804. Liczba cytowań: 5/12.

- (H3) Padászyński, K. ✉; Królikowski, M.; Zawadzki, M.; Orzeł, P.: Computer-Aided Molecular Design of New Task-Specific Ionic Liquids for Extractive Desulfurization of Gasoline. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, 5, 9032–9042.

Wkład: pomysł, modelowanie, wytypowanie struktur cieczy jonowych do syntezy, przygotowanie i wysłanie manuskryptu, odpowiedzi na uwagi recenzentów. Udział: 60%. IF (2017): 6,140. Liczba cytowań: 11/12.

- (H4) Padászyński, K. ✉; Królikowski, M.; Orzeł, P.: Thermodynamic Properties of Infinitely Diluted Solutions of Organic Solutes in *In Silico* Designed Task-specific Ionic Liquid. *J. Mol. Liq.* **2019**, 279, 733–739.

Wkład: pomysł, modelowanie, dyskusja wyników, przygotowanie i wysłanie manuskryptu (konsultacja z M. K. nt. opisu metody pomiarowej), odpowiedzi na uwagi recenzentów. Udział: 60%. IF (2017): 4,513. Liczba cytowań: 0/0.

- (H5) Padászyński, K. ✉: Thermodynamic Modeling of Multicomponent Liquid-Liquid Equilibria in Ionic Liquid Systems with PC-SAFT Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57, 5413–5432.

Wkład: praca monoautorska. Udział: 100%. IF (2017): 3,141. Liczba cytowań: 0/0.

- (H6) Padászyński, K. ✉: An Overview of the Performance of the COSMO-RS Approach in Predicting the Activity Coefficients of Molecular Solutes in Ionic Liquids and Derived Properties at Infinite Dilution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 11835–11850.

Wkład: praca monoautorska. Udział: 100%. IF (2017): 3,906. Liczba cytowań: 10/16.

- (H7) Padászyński, K. ✉: Extensive Evaluation of the Conductor-like Screening Model for Real Solvents Method in Predicting Liquid-Liquid Equilibria in Ternary Systems of Ionic Liquids with Molecular Compounds. *J. Phys. Chem. B* **2018**, 122, 4016–4028.

Wkład: praca monoautorska. Udział: 100%. IF (2017): 3,146. Liczba cytowań: 1/4.

- (H8) Padászyński, K. ✉; Domańska, U.: COSMO-RS Screening for Ionic Liquid to be Applied in Extraction of 2-Phenylethanol from Aqueous Solutions. *J. Mol. Liq.* **2018**, 271, 305–312.

Wkład: pomysł, modelowanie, przygotowanie i wysłanie manuskryptu, odpowiedzi na uwagi recenzentów. Udział: 90%. IF (2017): 4,513. Liczba cytowań: 0/0.

Sumaryczny IF (2017) cyklu publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej według listy JCR: **32,967**. Łączna liczba cytowań niezależnych (wg Scopus, stan na 8 kwietnia 2019 r.): **93**.

4.3. Celu naukowy, osiągnięte wyniki oraz możliwości ich wykorzystania

4.3.1. Wprowadzenie

Ciecze jonowe

Ciecze jonowe to klasa związków chemicznych, która od początku lat 90-tych XX w. wzbudza ogromne zainteresowanie badaczy pracujących w różnych dziedzinach nauki, zarówno tych podstawowych, jak i stosowanych [1–3]. Czym są te substancje z czysto chemicznego punktu widzenia? Analizując nomenklaturę stosowaną we współczesnych publikacjach i komunikatach można zaobserwować, że mimo upływu blisko trzech dekad, termin „ciecze jonowe” (ang. *ionic liquids*) nie został ściśle zdefiniowany. Podstawowym kryterium, na które często powołują się różni autorzy nazywając *sól* cieczą jonową, jest temperatura topnienia. Z jednej strony do cieczy jonowych zalicza się sole, których temperatura topnienia jest niższa niż 100°C, z drugiej natomiast terminem tym określa się niekonsekwentnie również sole niespełniające tego warunku, np. liczne chlorki lub bromki tetraalkiloamoniowe. Jak wynika z moich obserwacji i doświadczeń w pracy z cieczami jonowymi od ponad 10 lat, częścią wspólną, która łączy wszystkie tak nazywane związki jest organiczny charakter kationów, bazujących na ogół na czwartorzędowych kationach amoniowych lub fosfoniowych. Charakter chemiczny anionu wydaje się odgrywać rolę drugorzędą, ponieważ cieczami jonowymi określano wielokrotnie zarówno sole z „klasycznymi” anionami nieorganicznymi (np. halogenki, azotany, wodorosiarczany), jak również z anionami organicznymi (np. karboksylany, alkilosiarzany).

Cechą, która wyróżnia ciecze jonowe (szczególnie te niskotopliwe) spośród innych soli, jest wyraźna asymetria w rozmiarze i kształcie budujących je jonów, uzyskiwana najczęściej poprzez wprowadzenie do ich struktury łańcuchów alkilowych o różnej długości. Na podstawie danych uzyskanych z pomiarów kalorymetrycznych oraz obliczeń kwantowo-mechanicznych, Krossing i wsp. wykazali w 2006 r., że konsekwencją takiej budowy jest ujemna wartość energii Gibbsa przemiany kryształ-

ciecz w warunkach „pokojowych” ($T = 298 \text{ K}$, $p = 0,1 \text{ MPa}$), co przekłada się na termodynamiczną stabilność fazy ciekłej w tych warunkach [4]. Możliwość dysponowania ciekłymi solami organicznymi (zarówno w praktyce laboratoryjnej jak i przemysłowej) otwiera wiele nowych możliwości ich potencjalnych zastosowań w znanych procesach i technologiach. Najważniejszymi właściwościami cieczy jonowych, które przez wiele lat „napędzały” i motywowały badania i rozwój chemii tych związków, są ich praktycznie pomijalna lotność (prężność pary rzędu 1 mPa w temperaturze rzędu $200 \text{ }^\circ\text{C}$) [5, 6] oraz wysoka stabilność termiczna (nawet do temperatury rzędu $450 \text{ }^\circ\text{C}$) [7, 8]. Z uwagi na te właściwości, ciecze jonowe postrzegane są od wielu lat jako „zielone” rozpuszczalniki do zastosowań w syntezie, gdzie mogą nie tylko pełnić funkcję medium reakcyjnego [9–11], ale również wykazywać działanie katalityczne [12, 13]. Ponadto, bardzo dużo uwagi poświęcono zastosowaniu cieczy jonowych jako niewodnych elektrolitów, przede wszystkim z powodu ich stabilności elektrochemicznej oraz wysokiej przewodności elektrolitycznej [14–16]. Rozdzielanie mieszanin ciekłych to kolejny (a przy tym jeden z najobszerniej zbadanych) obszar zastosowań cieczy jonowych [17–20]. Jednocześnie jest to dziedzina najbliższa praktycznemu aspektowi cyklu prac składających się na tę rozprawę. Możliwość takich zastosowań wynika z tendencji cieczy jonowych do tworzenia układów dwufazowych z różnymi mediami oraz z ich dużych zdolności solwatacyjnych. Faktycznie, przez ostatnie dwie dekady wykazano, że w cieczach jonowych można rozpuszczać różnego typu materiały, począwszy od „tradycyjnych” soli nieorganicznych [21, 22], poprzez proste związki organiczne (również te o znaczeniu biologicznym, np. aminokwasy, cukry) [23, 24], związki aktywne biologicznie i farmaceutyki [25, 26], do biopolimerów (białka, polisacharydy, w szczególności celuloza) [27–30]. Co najważniejsze, ciecze jonowe potrafią wykazywać istotne różnice w rozpuszczalności nawet podobnych związków (np. tworzących układy azeotropowe), dlatego rozważane są od wielu lat jako selektywne środki rozdzielające w takich procesach inżynierii chemicznej jak klasyczna ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz lub destylacja ekstrakcyjna [19]. Od początku tego stulecia ogromną liczbę prac, również w mojej jednostce naukowej, poświęcono badaniom nad zastosowaniami cieczy jonowych w procesach: separacji węglowodorów aromatycznych od alifatycznych [31–33], separacji olefin od parafin [34], ekstrakcyjnego odsiarczania paliw ropopochodnych [35, 36], ekstrakcyjnego wydzielaniu alkoholi z roztworów wodnych [37, 38], ekstrakcji jonów metali z roztworów wodnych [39–41], ekstrakcji biomolekuł przy użyciu cieczy jonowych [42–44] lub wodnych układów dwufazowych z cieczami jonowymi [45–47], absorpcji CO_2 oraz i gazów [48, 49]. Badanie możliwości zastosowań cieczy jonowych w wymienionych procesach wymaga znajomości ich dokładnej

charakterystyki fizykochemicznej oraz termodynamicznej, jak również właściwości ich mieszanin z towarzyszącymi związkami. Na ogół, na podstawową charakterystykę fizykochemiczną składają się takie dane jak gęstość i lepkość (w funkcji temperatury i/lub ciśnienia), podczas gdy charakterystyka termodynamiczna obejmuje dane kalorymetryczne (temperatury oraz entalpie przemian fazowych, pojemność cieplna) oraz stężeniowe zależności (nadmiarowych) funkcji termodynamicznych, niezbędne na przykład do obliczania współczynników aktywności. Z punktu widzenia zastosowań cieczy jonowych w procesach rozdzielania, najistotniejsze są jednak bezpośrednie dane nt. diagramów równowag fazowych ciecz-para, ciecz-ciecz i ciało stałe-ciecz układów wieloskładnikowych, w zależności od tego czy rozważa się destylację, ekstrakcję czy też krystalizację.

Kolejną cechą cieczy jonowych, przez którą badania nad tą klasą związków są intensywnie prowadzone do dzisiaj, jest znacząca liczba „stopni swobody” dostępnych z poziomu ich struktury chemicznej. Ta z kolei przekłada się na możliwość „sterowania” właściwościami cieczy jonowych, np. poprzez odpowiedni dobór „rdzenia” kationu/anionu oraz podstawionych w nich grup funkcyjnych. Jak wynika z baz danych opublikowanych w pracach stanowiących podstawę niniejszej rozprawy, opisano do tej pory cieczy jonowe oparte na kilkudziesięciu różnych *typach* kationów (liczba kationów rzędu 1200) i blisko trzystu różnych anionach. Liczba opisanych grup funkcyjnych, podstawionych przede wszystkim w kationie, jest również ogromna i zawiera w sobie szerokie spektrum różnego typu podstawników alkilowych (liniowych/rozgałęzionych/cyklicznych, nasyconych, nienasyconych), w tym łańcuchów sfunkcjonalizowanych takimi grupami jak na przykład $-O-$, $-OH$, $-C(O)O-$, $-NH_2$ i $-C\equiv N$. Ponadto, w literaturze odnaleźć można liczne prace nt. di-/tri-kationowych cieczy jonowych, w których rdzenie kationów połączone są łańcuchami alkilowymi w struktury liniowe lub cykliczne [50–52]. W końcu, jako kolejny stopień swobody dostępny przy projektowaniu cieczy jonowych, rozważa się tworzenie ich mieszanin, których właściwości można dostosować odpowiednio dobierając względne ilości „składowych” soli [53].

Biorąc pod uwagę wskazaną wyraźnie różnorodność cieczy jonowych, można postawić pytanie: Ile wynosi liczba wszystkich cieczy jonowych, które można by uzyskać z opisanych do tej pory jonów? Otóż okazuje się, że rozważając tylko i wyłącznie kombinacje 1:1 opublikowanych kationów i anionów, możliwe jest zdefiniowanie ok. 200 000 tego typu związków. Z kolei, liczba cieczy jonowych opisanych do tej pory w literaturze jest rzędu 2000, co oznacza, że rozwój (fizyko)chemii tych związków jest po blisko 30 latach na etapie bardzo wstępnym. Moim zdaniem, stosunek liczby opisanych do liczby wszystkich możliwych cieczy jonowych będzie się systematycznie zmniejszał,

ponieważ współcześnie prowadzone badania są często ukierunkowane na poszukiwanie nowych kationów/anionów, a nie nowych soli zbudowanych ze znanych już jonów. Pojawia się zatem kolejne pytanie: Czy jest to kierunek słuszny? Być może w niezbadanym do tej pory obszarze „przestrzeni chemicznej” cieczy jonowych odnaleźć można mnóstwo związków o właściwościach zbliżonych lub nawet korzystniejszych w porównaniu do tych, których poszukuje się syntezując nowe sole. Najprostszą metodą pozwalającą się o tym przekonać byłoby sprawdzenie wszystkich możliwych związków. Nie ulega wątpliwości, że dokonanie takiej weryfikacji na drodze czysto eksperymentalnej (synteza, oczyszczanie, pomiary) jest zadaniem w zasadzie niewykonalnym w praktyce, przede wszystkim z uwagi na ograniczenia czasowe, ludzkie i finansowe. Alternatywą eksperymentu są oczywiście obliczenia (czyli również eksperyment, ale w trybie *in silico*) z użyciem wielu dostępnych modeli i metod obliczeniowych. Istotnie, temat modelowania cieczy jonowych jest żywy i stale rozwijany od wielu lat. Z uwagi na ograniczoną pojemność niniejszego autoreferatu, szczegółowe przedstawienie stanu wiedzy na ten temat nie jest możliwe. Moim zdaniem, nie jest również potrzebne, ponieważ w literaturze odnaleźć można obszerne artykuły przeglądowe opisujące ten temat bardzo skrupulatnie [54–60]. Myślę jednak, że warto wypowiedzieć się tutaj bardziej szczegółowo na temat metod zastosowanych w pracach przedłożonych do tej rozprawy, tj. empirycznych korelacjach wykorzystujących tzw. uczenie maszynowe [H1–H4], termodynamicznego równania stanu PC-SAFT [H5] oraz metody COSMO-RS [H6–H8].

Modelowanie cieczy jonowych — wybrane metody

Z uwagi na stale rosnącą liczbę danych nt. fizykochemii i termodynamiki cieczy jonowych, w ostatnich latach bardzo popularne stały się tzw. metody uczenia maszynowego (ang. *machine learning*) [57–59]. Podstawę tych metod stanowi wielowymiarowa regresja obszernej bazy danych rozważanej właściwości y w funkcji wybranych cech cieczy jonowych $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots]$ (tzw. deskryptorów) obliczanych zazwyczaj wprost ze struktury. Zależność $y = f(\mathbf{x})$ uzyskana na podstawie statystycznej analizy dostępnych danych może być następnie zastosowana do przewidywania właściwości innych/nowych cieczy jonowych. Postać funkcji f zależy od przyjętego algorytmu „przetwarzania” \mathbf{x} w y . Do najpowszechniej stosowanych metod należy zaliczyć klasyczną regresję wielokrotną (ang. *multiple linear regression*, MLR), ale również bardziej zaawansowane metody takie jak sztuczne sieci neuronowe (ang. *artificial neural networks*, ANN), czy też tzw. maszynę wektorów nośnych (ang. *support vector machine*, SVM). W literaturze odnaleźć można prace opisujące tego typu modele różnych właści-

wości y [57]. W przypadku schematu opisu struktury cieczy jonowych (tj. definicji x), wiele uwagi poświęcono idei udziałów grupowych (ang. *group contribution*, GC), w ramach której strukturę cząsteczki traktuje się jako sumę mniejszych fragmentów powtarzających się systematycznie w wielu związkach. Tym samym, właściwości cieczy jonowych wyrażone są obecnością (i liczebnością) określonych grup funkcyjnych w ich strukturze. Podejście takie jest bardzo wygodne w użyciu (i przez to bardzo chętnie stosowane przez chemików-inżynierów), ponieważ umożliwia oszacowanie y tylko i wyłącznie na podstawie topologii cząsteczek tworzących badany układ. Ograniczeniami są tutaj dość duża swoboda w definiowaniu grup funkcyjnych oraz brak możliwości zastosowania metody GC do układów zbudowanych z cząsteczek, w których występują niezdefiniowane fragmenty. W publikacjach z przedłożonego cyklu przedstawiłem dwie nowe i bardzo rozbudowane korelacje oparte idei GC, które umożliwiają przewidywanie lepkości cieczy jonowych [H1] oraz granicznych współczynników aktywności dowolnych związków chemicznych w cieczach jonowych [H2]. Wykazałem ponadto, że metody tego typu umożliwiają zaprojektowanie struktury cieczy jonowej do zastosowań w ekstrakcji [H3, H4].

Innym podejściem często stosowanym w modelowaniu układów z cieczami jonowymi jest podejście termodynamiczne z użyciem modeli nadmiarowej entalpii swobodnej g^E lub równań stanu (ang. *equation of state*, EoS) [54, 56, 59]. Modele te stosowane są przede wszystkim do obliczania współczynników aktywności, a zatem również diagramów fazowych. W odróżnieniu od korelacji empirycznych, z pomocą g^E /EoS możliwe jest modelowanie wielu właściwości termodynamicznych naraz; reguły przeliczania jednych właściwości w inne podają ogólne relacje termodynamiczne [61–63]. Równania stanu wydają się być jednak o wiele bardziej atrakcyjne, ponieważ podają termodynamicznie konsystentny opis mieszanin i substancji czystych je tworzących, podczas gdy modele g^E ograniczają się tylko i wyłącznie do mieszanin. Ponadto, równania stanu opisują właściwości termodynamiczne w bardzo szerokim zakresie ciśnienia, podczas gdy modele g^E stosować można w zasadzie tylko i wyłącznie do opisu układów pod ciśnieniem atmosferycznym lub umiarkowanie wysokim. Oczywiście, modeli g^E /EoS, których użyto do opisu właściwości cieczy jonowych jest bardzo dużo, włączając klasyczne równania sześciennie, czy też modele oparte na teorii siatkowej. Na szczególną uwagę zasługują jednak prace nad zastosowaniem „nowoczesnych” równań stanu opierających się na podejściu SAFT [64, 65] (ang. *statistical associating fluid theory*). Metoda ta pozwala w sposób jawny określić wpływ różnego rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych (np. oddziaływań dyspersyjnych, asocjacji) na termodynamikę układu. Stanowi to bardzo ważną cechę modelu

do opisu cieczy jonowych, biorąc pod uwagę złożoność tych związków na poziomie molekularnym. Podstawowym ograniczeniem stosowania dowolnego równania stanu jest konieczność wyznaczenia jego parametrów, którymi model charakteryzuje (niejako „rozdziela”) składniki układu. Parametry te dopasowuje się na ogół do właściwości substancji czystych, np. do gęstości i/lub prężności pary nasyconej. Zaletą takiego podejścia jest natomiast to, że znając te parametry możliwe jest (przynajmniej formalnie) przewidywanie właściwości mieszaniny wieloskładnikowej. W praktyce pojawia się jednak często konieczność wprowadzenia tzw. poprawek binarnych, ponieważ „czyste przewidywanie” bardzo rzadko prowadzi do zadowalających wyników, szczególnie w przypadku tak złożonych układów jak te z cieczami jonowymi. W ramach jednej z publikacji z przedstawionego cyklu, zaproponowałem jak problem ten można rozwiązać w przypadku modelowania diagramów równowagi ciecz-ciecz, tj. fundamentalnej właściwości do zastosowań cieczy jonowych jako ekstrahentów [H5].

Kluczowe ograniczenie równań stanu, czyli konieczność dopasowywania ich parametrów do danych eksperymentalnych, można obejść stosując metodę COSMO-RS (ang. *conductor-like screening for real solvents*) [66, 67]. Podejście to łączy metody chemii kwantowej i termodynamiki statystycznej. Celem obliczeń kwantowo-mechanicznych jest wygenerowanie rozkładu gęstości ładunku ekranującego (σ) na powierzchni „wnęki” molekularnej wyznaczonej metodą COSMO [68]. Metoda ta umożliwia uwzględnienie wpływu efektu rozpuszczalnikowego na geometrię cząsteczki, przy czym rozpuszczalnik potraktowany jest jako ośrodek ciągły (*continuum*) o stałej wartości stałej dielektrycznej ϵ ; w metodzie COSMO-RS przyjmuje się, że cząsteczki umieszczone są w przewodniku, tj. $\epsilon = \infty$. Przestrzenny rozkład ładunku przekształca się następnie w jednowymiarowy histogram/profil $p(\sigma)$ wartości σ na powierzchni wnęki. To właśnie profile σ wszystkich składników rozważanej mieszaniny stanowią dane wejściowe w obliczeniach termodynamicznych, czyli w części „RS” modelu. W części tej, rozważa się zespół statystyczny mieszanin segmentów naładowanych zgodnie z $p(\sigma)$ uśrednionym po stężeniach. Energię oddziaływań między sąsiadującymi segmentami oblicza się jako sumę trzech udziałów: elektrostatycznego (uwzględniającego różnice między wartościami σ segmentów, tzw. *electrostatic misfit*), dyspersyjnego (zależnego jedynie od atomów, do których przypisane są segmenty) oraz chemicznego (odpowiadającego oddziaływaniom specyficznym, np. wiązanom wodorowym) [67]. Metodami termodynamiki statystycznej wyprowadza się wyrażenie na potencjał chemiczny składnika roztworu w funkcji $p(\sigma)$, temperatury i stężenia, które ostatecznie pozwala na obliczenie współczynników aktywności i diagramów równowag fazowych. Warto zaznaczyć, że modelowy roztwór w metodzie COSMO-RS jest płynem nieściśliwym, dlatego też niemożliwie jest

uwzględnienie wpływu ciśnienia na jego właściwości. Ponadto, w równaniach metody COSMO-RS występuje kilka parametrów dopasowanych do danych eksperymentalnych (m.in. energii Gibbsa hydratacji, prężności pary, współczynników podziału oktanol/woda, benzen/woda) obszernej i różnorodnej biblioteki związków; przykładem takiego parametru jest efektywna powierzchnia segmentu (a_{eff}) pojawiająca się w wyrażeniach definiujących energię oddziaływań między segmentami. Należy jednak podkreślić, że są to parametry „globalne” (tj. uniwersalne) lub odnoszące się co najwyżej do pierwiastków [69]. Oznacza to, że z punktu widzenia czysto użytkowego, model COSMO-RS jest całkowicie predykcyjny, jako że umożliwia przewidywanie właściwości mieszaniny tylko i wyłącznie na podstawie struktur chemicznych jej składników. Naturalnie, jest to główny powód, dla którego podejście to zostało zastosowane w wielu pracach na temat modelowania cieczy jonowych [55]. Dotyczy to przede wszystkim badań, których zadaniem było przeszukiwanie (ang. *screening*) „przestrzeni” cieczy jonowych w celu zaprojektowania związku o właściwościach optymalnych z punktu widzenia różnych problemów, na przykład: oczyszczania paliw ze związków aromatycznych [70, 71] lub związków azotu/siarki [72, 73], ekstrakcji alkoholi z roztworów wodnych [70, 74], przetwarzania celulozy [75], chłodnictwa absorpcyjnego [76]. Ocena dokładności wyników uzyskiwanych metodą COSMO-RS (a zatem i użyteczności zaprojektowanych przy jej pomocy związków) nie należy do zadań łatwych, szczególnie w przypadku braku odpowiednich danych doświadczalnych. Problem ten nie został do tej pory szczegółowo zbadany, dlatego też postanowiłem podjąć próbę jego rozwiązania poprzez dokonanie bardzo obszernego sprawdzenia efektywności metody COSMO-RS w przewidywaniu granicznych współczynników aktywności w cieczach jonowych oraz diagramów fazowych równowagi ciecz-ciecz w układach trójskładnikowych z cieczami jonowymi [H6–H8].

Cel i zakres pracy

Celem prac [H1–H8] było zbadanie możliwości opisu właściwości cieczy jonowych przy użyciu różnego typu modeli i metod. Wybrane zostały właściwości istotne z punktu widzenia zastosowań cieczy jonowych w inżynierii chemicznej, szczególnie w procesach rozdzielania. Podsumowując, modele i charakterystyki cieczy jonowych opisane w pracach [H1–H8] obejmują:

- empiryczne korelacje struktura-właściwość oparte na idei udziałów grupowych i metodach uczenia maszynowego (na przykładzie lepkości dynamicznej oraz współczynników aktywności

w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim) [H1–H2];

- termodynamiczne równanie stanu PC-SAFT (na przykładzie diagramów fazowych równowagi cieczer-cieczer) [H5];
- podejście COSMO-RS (na przykładzie współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim oraz diagramów fazowych równowagi cieczer-cieczer) [H6–H8].

Najważniejszą ideą przedstawionych prac było opracowanie i/lub zbadanie szeregu narzędzi obliczeniowych, z pomocą których możliwe stanie się przewidywanie właściwości cieczy jonowych na podstawie samej struktury chemicznej kationu i anionu, co najwyżej prostych danych fizykochemicznych czystych związków. Moim zdaniem, narzędzia takie ułatwią w przyszłości projektowanie cieczy jonowych do różnych zastosowań.

4.3.2. Wyniki

Lepkość cieczy jonowych — nowy model [H1]

W pracy [H1] przedstawiłem nową metodę udziałów grupowych pozwalającą obliczać lepkość dynamiczną (η) cieczy jonowych w funkcji temperatury i ciśnienia. Lepkość stanowi kluczowy parametr procesowy wszystkich operacji jednostkowych, w których znaczenie ma przepływ mediów lub ich mieszanie. W przypadku cieczy jonowych, wysoka lepkość jest często poważnym problemem uniemożliwiającym ich zastosowanie. Konieczne jest zatem poszukiwanie cieczy jonowych o niskiej lepkości, na przykład z pomocą metod takich jak ta opisana w pracy [H1]. Zaproponowaną korelację opracowałem na podstawie danych eksperymentalnych opublikowanych w latach 1984–2014; utworzona baza danych stanowi najobszerniejsze tego typu zestawienie dostępne w literaturze. W sumie, z ponad 450 artykułów, zebrałem ponad 13 000 punktów eksperymentalnych $\eta(T, p)$ blisko 1500 cieczy jonowych. W czasie pisania tego autoreferatu, a więc blisko 5 lat po opublikowaniu pracy [H1], liczba cieczy jonowych o znanej lepkości wynosi ok. 2000, a liczba punktów eksperymentalnych jest rzędu 19 000. Opracowana metoda umożliwia obliczanie η na podstawie formalnego podziału struktury cieczy jonowej na fragmenty, przy czym każdy fragment można przypisać do jednej z trzech klas: rdzeni kationu (59 grup), rdzeni anionu (92 grup) lub grup funkcyjnych tworzących łańcuchy podstawione w kationie i anionie (91 grup). W obrębie rdzeni kationu wyróżniłem pierścienie podstawione w różnych pozycjach (np. pierścień imidazoliowy podstawiony w pozycjach 1-3, 1-2, 1-2-3,

...) oraz grupy aminowe/fosfoniowe różniące się rzędowością (np. grupa $>[N]^+$ soli tetraalkilamoniowych oraz odpowiednie grupy $-[NH_3]^+$ / $-[NH_2]^+$ / $>[NH]^+$ – tzw. protonowych cieczy jonowych). W klasie grup funkcyjnych, wyróżniłem z kolei fragmenty przyłączone bezpośrednio do pierścieni aromatycznych oraz te związane z heteroatomami występującymi w rdzeniach kationu. Wprowadzenie tak licznej biblioteki fragmentów było możliwe przede wszystkim z powodu ogromnej liczby dostępnych danych oraz także różnorodności występujących w nich kationów i anionów (odpowiednio 722 i 179 różnych struktur). Ponadto, tylko zaproponowany sposób podziału struktury cieczy jonowych na grupy pozwala rozróżniać izomery konstytucyjne.

Metodą uczenia maszynowego, którą zastosowałem w pracy [H1] jako zależność między η a udziałami grupowymi, była jednokierunkowa (ang. *feed-forward*) dwuwarstwowa sztuczna sieć neuronowa (FFANN). Strukturę modelu, przede wszystkim liczbę węzłów sieci w tzw. warstwie ukrytej, wyznaczyłem metodą optymalizacji błędu testowania; dużo uwagi poświęciłem również temu, aby stosunek liczby punktów eksperymentalnych użytych do wyznaczenia modelu do liczby parametrów, był możliwie jak największy. Ostatecznie, warstwę ukrytą uzyskanej sieci tworzy 7 węzłów, co odpowiada sześciu punktom eksperymentalnym na parametr; wynik ten spełnia przyjęte w literaturze kryteria „dobrego” modelu typu FFANN. Opracowując nowy model, zastosowałem standardowe metody walidacji w celu sprawdzenia jego stabilności oraz możliwości predykcyjnych. W szczególności, przetestowałem dokładność przewidywań na podzbiórce danych wyłączonym z procesu wyznaczania parametrów modelu. Następnie, przeprowadziłem szczegółową analizę odchyłeń obliczonych wartości η od danych eksperymentalnych — w szczególności, zbadałem wpływ rodzaju kationu na różne statystyki odchyłeń. Ustaliłem, że średnie odchylenie względne (AARE, ang. *average absolute relative error*) zmieniało się w zakresie od ok. 8% w przypadku cieczy pirydyniowych, do ok. 20% w przypadku cieczy amoniowych. Globalna (tj. uwzględniająca wszystkie dostępne dane) wartość AARE wynosi 11,4%. Wartość tę należy uznać za bardzo zadowalającą, a tezę tę potwierdzają tylko wyniki analizy porównawczej z wiodącym (wówczas) modelem Gardasa i Coutinho [77]. Porównania dokonałem na podstawie danych zebranych dla 95 cieczy jonowych reprezentowanych przez oba modele. Uzyskane wartości AARE z obliczeń przy użyciu mojego modelu i modelu konkurencyjnego wynoszą odpowiednio 7% i 21%. Należy zatem uznać, że opracowany przez mnie model jest najbardziej obiecującym narzędziem obliczeniowym do szacowania lepkości cieczy jonowych w funkcji temperatury, a przy tym jedynym modelem tego typu uwzględniającym wpływ ciśnienia.

Graniczne współczynniki aktywności — nowy model i jego zastosowania [H2–H4]

Graniczny (tj. w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim) współczynnik aktywności (γ^∞) stanowi miarę powinowactwa substancji rozpuszczonej do rozpuszczalnika. Innymi słowy, wielkość ta pozwala określić o ile oddziaływania cząsteczek składnika rozpuszczonego z cząsteczkami rozpuszczalnika są silniejsze ($\gamma^\infty < 1$) lub słabsze ($\gamma^\infty > 1$) niż średnie oddziaływania między cząsteczkami tego samego rodzaju. Dlatego też, γ^∞ stanowi bardzo istotny parametr termodynamiczny o wielu zastosowaniach w inżynierii chemicznej oraz inżynierii środowiska [78]. Iloraz współczynników aktywności dwóch składników wyraża różnicę w ich powinowactwie do cieczy jonowej (potraktowanej tutaj jako rozpuszczalnik), którą można powiązać z selektywnością procesu rozdzielania obu składników. Dane γ^∞ umożliwiają zatem porównywanie cieczy jonowych pod kątem ich potencjalnych zastosowań w procesach ekstrakcji lub destylacji ekstrakcyjnej [18].

Z uwagi na istotne znaczenie praktyczne danych γ^∞ , wielu badaczy (również z mojej grupy) zajmowało się przez ostatnie dwie dekady eksperymentalnym wyznaczeniem wartości tego parametru. Liczba danych opublikowanych do tej pory jest bardzo duża i obejmuje szerokie spektrum zarówno cieczy jonowych (blisko 200 soli), jak również substancji w nich rozpuszczonych (ok. 150 związków, w tym: alkany, alkeny, alkiny, węglowodory aromatyczne, alkohole, etery, ketony, woda i inne). Zauważając obszerność oraz łatwy dostęp do tych danych, jak również mając na uwadze niedawno osiągnięty sukces w modelowaniu lepkości [H1], postanowiłem opracować kolejną empiryczną metodę udziałów grupowych, tym razem do obliczania wartości γ^∞ [H2]. Proces opracowania modelu przebiegał zgodnie ze schematem opisanym w poprzedniej pracy [H1]. W pierwszym etapie przygotowałem bank danych zawierający ok. 34 000 punktów eksperymentalnych γ^∞ (w funkcji T) opublikowanych w ponad 150 artykułach. Deskryptorami cieczy jonowych były zliczenia grup funkcyjnych, zdefiniowanych dokładnie w ten sam sposób jak miało to miejsce w przypadku poprzedniego modelu [H1]. W przypadku danych γ^∞ , odnoszących się w gruncie rzeczy do układu dwuskładnikowego, konieczne było określenie dodatkowych deskryptorów opisujących wpływ substancji rozpuszczonej. Ostatecznie, zdecydowałem się na zastosowanie tzw. deskryptorów Abrahama występujących w bardzo popularnych korelacjach typu LSER (ang. *linear solvation-energy relationship*) [79]. Deskryptory te to bezwymiarowe parametry wyrażające właściwości substancji rozpuszczonych związane z różnymi składowymi ich natury chemicznej, takimi jak polarność (deskryptor **E**), polaryzowalność (**S**), kwasowość (**A**), zasadowość (**B**), lipofilowość (**L**). Deskryptorów LSER nie oblicza się wprost

ze struktury chemicznej. Nie należy tego jednak uznawać za ograniczenie, ponieważ w literaturze i ogólnie dostępnych bazach danych można znaleźć bardzo obszerne listy ich wartości [80].

Dysponując wartościami $y \equiv \ln \gamma^\infty$ oraz deskryptorów $\mathbf{x} \equiv [1/T; n_i; \mathbf{E}, \mathbf{S}, \mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{L}]$ (gdzie n_i oznacza liczbę grup funkcyjnych typu i w cząsteczce kationu i/lub anionu cieczy jonowej) wykonałem analizę regresji stosując trzy algorytmy uczenia maszynowego: krokową regresję wielokrotną (SWMLR, ang. *stepwise MLR*), FFANN oraz wariant maszyny wektorów nośnych do regresji (LSSVM, ang. *least-squares SVM*). Przeprowadziłem dokładną analizę porównawczą wszystkich metod, jak również walidację wewnętrzną oraz zewnętrzną modelu opartego na każdej z nich. Bardzo szczegółowo zbadałem również wpływ rodzaju kationu cieczy jonowej oraz rodziny chemicznej substancji rozpuszczonej na dokładność przewidywań. Globalne wartości AARE między obliczonymi a zmierzonymi wartościami γ^∞ wynoszą ok. 35% w przypadku metody SWMLR, 13% w przypadku metody FFANN oraz ok. 12% w przypadku metody LSSVM. Oprócz modelowania samych wartości γ^∞ , poddałem analizie wyniki przewidywań granicznej selektywności w dwóch wybranych problemach separacyjnych: rozdzielania toluenu od n -heptanu oraz tiofenu od n -heptanu (modelowe układy do procesów, odpowiednio, dearomatyzacji i desulfuryzacji benzyn). Wyniki obliczeń wskazały ponownie, że metodą najbardziej obiecującą wydaje się być LSSVM i to właśnie model oparty na tym algorytmie wskazałem ostatecznie jako rekomendowane narzędzie do szacowania granicznych współczynników aktywności. Wyniki pracy [H2] porównałem z wynikami opisanymi w opublikowanych artykułach o podobnej tematyce. Zaproponowane przeze mnie modele wyróżniają się uniwersalnością, podczas gdy inne korelacje ograniczają się na ogół albo do jednej cieczy jonowej, albo do wybranej klasy cieczy jonowych. Nawet jeśli korelacje te oparte były na udziałach grupowych, to bazy danych γ^∞ użyte do ich wyprowadzenia były dużo skromniejsze niż ta użyta w pracy [H2]. Nowe korelacje porównałem bardziej szczegółowo z modelem TDGC-LSER (ang. *temperature-dependent group-contribution LSER*), opublikowanym kilka lat wcześniej przez Muteleta i wsp. [81]. Do analizy porównawczej wybrałem 30 substancji rozpuszczonych w 63 cieczach jonowych; niestety, uwzględnienie większej puli danych nie było możliwe z uwagi na ograniczoną liczbę grup funkcyjnych zdefiniowanych w modelu TDGC-LSER. Niezależnie od rodzaju kationu cieczy jonowej, wartości AARE uzyskane z obliczeń przy użyciu moich modeli były kilkakrotnie niższe niż w przypadku modelu Muteleta i wsp. [81]. Wynik ten potwierdza, że zaproponowany w pracy [H2] model stanowi obecnie najbardziej obiecującą korelację empiryczną do szacowania wartości γ^∞ w cieczach jonowych.

Modelowaniu cieczy jonowych, w szczególności przy użyciu korelacji empirycznych, poświęco-

no (i poświęca się wciąż) wiele uwagi [57–59]. Bardzo często, „życie” takich modeli kończy się jednak na etapie ich prezentacji w formie artykułu. Modele są najczęściej publikowane, po czym nie są stosowane w dalszych badaniach, ani przez autora, ani przez innych badaczy. W swoich badaniach chciałem postąpić inaczej. Dlatego postanowiłem, że użyję modelu opublikowanego w pracy [H2] do zaprojektowania struktury cieczy jonowej o możliwie najwyższej selektywności w wybranym procesie rozdzielania. Wybrałem proces ekstrakcyjnego odsiarczania benzyny (ang. *extractive desulfurization*, EDS), za którego uproszczoną reprezentację przyjąłem układ trójskładnikowy {ciecz jonowa (ekstrahent) + tiofen (modelowy organiczny związek siarki) + *n*-heptan (modelowa benzyna)}. Decyzja o wyborze EDS podyktowana była przede wszystkim tym, że problem odsiarczania cieczami jonowymi zalicza się do tematów systematycznie prezentowanych w literaturze; temat ten jest intensywnie badany również w moim zespole. Metodologię badań oraz ich wyniki opisałem szczegółowo w pracy [H3]. Projektowanie struktury cieczy jonowej polegało na obliczeniu granicznej selektywności rozdzielania w układzie *n*-heptan/tiofen ogromnej liczby cieczy jonowych, a następnie wyborze rdzeni jonów oraz podstawników tworzących związki wykazujących możliwie najwyższą selektywność. Obliczenia (*screening*) wykonałem łącznie dla 25 800 różnych cieczy jonowych zbudowanych z 430 kationów i 60 anionów (sole 1:1); warto zaznaczyć, że liczba cieczy jonowych, dla których badana selektywność była znana z pomiarów γ^∞ była rzędu (zaledwie) kilkudziesięciu. Bibliotekę jonów zaprojektowałem na podstawie baz danych różnych właściwości fizykochemicznych przygotowanych na potrzeby innych badań, istotnie rozszerzając tym samym listę jonów z pracy [H2]. Nie zdecydowałem się na generowanie nieznanymi do tej pory struktur, aby uniknąć ewentualnych problemów na etapie weryfikacji eksperymentalnej (np. problemów związanych z syntezą wybranej cieczy jonowej). Na podstawie wyników obliczeń, wytypowałem potencjalnie najlepsze rodzaje drobin tworzących poszukiwane ekstrahenty. Okazało się, że najważniejszym czynnikiem decydującym o selektywności jest anion, przy czym najbardziej obiecującymi anionami okazały się być tiocyjaniany i halogenki. Halogenki wykluczyłem z dalszych rozważań, ponieważ w wielu przypadkach tworzą one sole o wysokiej temperaturze topnienia. Na tej podstawie zdecydowałem, że zaprojektowane ciecze jonowe oparte będą na anionie [SCN]. Analizując wpływ budowy kationu zauważyłem, że w „czołówce” rankingu uzyskanego z wykonanego *screeningu* znajdują się głównie drobiny, których łańcuchy alkiłowe są sfunkcjonalizowane grupą hydroksylową lub nitrylową, natomiast efekt samego rdzenia kationu wydawał się być niejasny. Ostatecznie zdecydowałem, aby wybrać do dalszych rozważań cztery tiocyjanianowe ciecze jonowe, różniące się albo budową łańcucha podstawionego w kationie (OH vs.

C≡N podstawione na końcu łańcucha propylowego), albo rodzajem pierścienia kationu (pirolidyniowy vs. piperydiniowy). W kolejnym (a jednocześnie kluczowym) etapie pracy wyniki projektowania *in silico* poddano sprawdzeniu. W pierwszej kolejności, wykonano syntezę zaprojektowanych cieczy jonowych oraz ich podstawową charakterystykę fizykochemiczną, tj. zmierzono gęstość i lepkość w funkcji temperatury, wyznaczono temperatury przemian fazowych. Uzyskano sole ciekłe w warunkach „pokojowych” o lepkości na tyle niskiej, że posługiwanie się nimi w dalszej części badań nie stanowiło znaczącego problemu. Następnie, dokonano najważniejszego testu modelu z pracy [H2], tzn. wyznaczono rzeczywiste wartości selektywności zaproponowanych ekstrahentów na podstawie pomiarów diagramów fazowych równowagi ciecz-ciecz w układach trójskładnikowych {ciecz jonowa + tiofen + *n*-heptan}. Uzyskane wyniki porównałem z danymi dostępnymi w literaturze (w sumie 39 innych cieczy jonowych) wykazując tym samym, że zaprojektowane związki charakteryzują się faktycznie najwyższą selektywnością. Udowodniłem tym samym, że zastosowanie metodyki modelowania opisanej w pracy [H2] może prowadzić do bardzo wymiernych efektów. Nie twierdzę, rzecz jasna, że należy w tym momencie zakończyć badania eksperymentalne nt. możliwości zastosowań cieczy jonowych w ekstrakcji. Wynikami pracy [H3] podkreślam raczej, że niekoniecznie należy badać zupełnie nowe ciecze jonowe, szczególnie metodą „prób i błędów”. Warto natomiast korzystać z danych już dostępnych i warto te dane kodować w formie empirycznych korelacji, które mogą znacząco usprawnić proces poszukiwania optymalnego rozwiązania tak złożonego zagadnienia, jakim jest optymalizacja struktury związku chemicznego pod kątem jego właściwości.

Ostatnim etapem badań nad możliwościami predykcyjnymi modelu z pracy [H2] było sprawdzenie wartości γ^∞ w jednej spośród czterech cieczy jonowych zaproponowanych w pracy [H3]. Wybrałem tiocyjanian pirolidyniowy w łańcuchu butanonitrylowym, a wyniki pomiarów oraz ich dyskusję omówiłem szczegółowo w pracy [H4]. Postępując zgodnie ze schematem prowadzenia takich badań stosowanym w mojej grupie badawczej od wielu lat, wyznaczyłem γ^∞ szerokiego spektrum różnorodnych substancji rozpuszczonych. Najbardziej interesujące mnie wyniki dotyczyły oczywiście tiofenu i *n*-heptanu. W przypadku tiofenu, wyznaczenie γ^∞ nie sprawiło żadnych trudności, a zmierzone wartości były raczej typowe w porównaniu z innymi cieczami jonowymi. W przypadku *n*-heptanu, pomiar wartości γ^∞ nie był w ogóle możliwy przy zastosowaniu użytej metody pomiarowej, co wytłumaczyć można bardzo słabym powinowactwem tego związku do badanej cieczy jonowej (wynik korzystny, przynajmniej z punktu widzenia zastosowań w EDS). Z powodzeniem, wyznaczono z kolei współczynniki aktywności dłuższych alkanów (od *n*-oktanu do *n*-dekanu) i na podstawie wyników tych

pomiarów można było sformułować wnioski. Przede wszystkim wykazałem, że badana ciecz jonowa charakteryzuje się najwyższą graniczną selektywnością w problemie rozdzielania tiofenu od *n*-oktanu spośród wszystkich innych cieczy jonowych z opublikowanymi danymi γ^∞ . Opierając się na zaobserwowanej zależności γ^∞ w funkcji długości łańcucha alkanu, jestem w stanie stwierdzić z pewnością, że w przypadku układu z *n*-heptanem wynik byłby dokładnie taki sam. Dyskusja wszystkich wyników pomiarów z pracy [H4] pozwoliła częściowo wyjaśnić dlaczego wprowadzenie grupy nitrylowej do łańcucha bocznego kationu tak korzystnie wpływa na zdolności ekstrakcyjne cieczy jonowych. W szczególności, zmiana samych wartości γ^∞ względem „niepolarnego” odpowiednika badanej cieczy jonowej, tj. tiocyjanianu 1-butylo-1-metylopirolidyniowego, a także wyniki analiz metodą LSER wykazały, że tak sfunkcjonalizowane ciecze jonowe cechują się znacznie wyższą polarnością. Powoduje to obniżenie wzajemnego powinowactwa cieczy jonowej do dowolnej substancji rozpuszczonej, przy czym efekt ten jest dużo bardziej znaczący w przypadku związków niepolarnych.

Równanie stanu PC-SAFT [H5]

W pracach [H1–H4] wykazałem, że właściwości cieczy jonowych można z powodzeniem korelować i przewidywać stosując modele *stricte* empiryczne, tzn. wyprowadzone tylko na podstawie dużej liczby danych eksperymentalnych. Nie dotyczy to jednak wszystkich właściwości, ponieważ w przypadku niektórych z nich dużo bardziej pożądane są modele wywodzące się z ogólnej teorii. Tak jest między innymi w przypadku diagramów fazowych, które wyznacza się ze ścisłych warunków równowagi i stabilności termodynamicznej. Obliczanie diagramów fazowych stanowi jeden z najważniejszych etapów projektowania procesów rozdzielania. W przypadku ekstrakcji, diagram fazowy równowagi ciecz-ciecz pozwala określić warunki prowadzenia rzeczywistego procesu, a nie, jak ma to miejsce w przypadku granicznych współczynników aktywności, jedynie jakościowo oszacować czy substancja rozważana jako ekstrahent będzie selektywnie rozdzielać dane składniki mieszaniny czy też nie.

Jedynym stopniem swobody w modelowaniu diagramów fazowych jest model roztworu [61–63], którego rolą jest uwzględnienie cech związanych z budową i oddziaływaniami cząsteczek w termodynamicznym opisie właściwości makroskopowych. W ostatnich latach, czasopisma tematyczne z dziedziny stosowanej termodynamiki chemicznej (jak również komunikaty na wiodących konferencjach i sympozjach) zdominowane są przez prace nt. zastosowań modeli opartych na metodzie SAFT [64, 65]. W literaturze opisano wiele jej wariantów, przy czym najwięcej uwagi poświęcono

podejściu PC-SAFT (ang. *perturbed-chain SAFT*), które na początku XXI w. zaproponowali Gross i Sadowski [82, 83]; wartym podkreślenia jest fakt, że pierwsza praca przedstawiająca model PC-SAFT jest jedną z najczęściej cytowanych artykułów opublikowanych w historii periodyku *Industrial & Engineering Chemistry Research* (ponad 1600 cytowań według Scopus, stan na luty 2019 r.). Podstawy i równania metody PC-SAFT odnaleźć można w oryginalnych artykułach [82, 83], dlatego nie będą one tutaj szczegółowo omawiane. Pozwolę sobie jednak na zwięzłe podsumowanie samego modelu molekularnego proponowanego przez PC-SAFT, a także przedstawienie parametrów modelu, których znajomość jest niezbędna do jego użycia w obliczeniach termodynamicznych. Metoda SAFT zakłada, że cząsteczki chemiczne można przedstawić jako łańcuchy zbudowane ze sferycznych segmentów. Inherentne oddziaływania przyciągające (dyspersyjne) i odpychające między segmentami opisuje potencjał kwadratowej studni, uwzględniający efekt „miękkiego” odpychania (tzn. możliwość zbliżenia się segmentów na odległość mniejszą niż ich średnica). Parametrami, które charakteryzują takie modelowe cząsteczki są: m — formalna liczba segmentów tworzących łańcuch; σ — średnica segmentu; u/k_B — głębokość studni potencjału oddziaływań przyciągających (parametr wyrażony w jednostkach temperatury poprzez znormalizowanie stałą Boltzmanna k_B). Najważniejszą przewagą podejścia SAFT nad klasycznymi równaniami stanu jest możliwość opisu zjawiska asocjacji, tj. silnych oddziaływań specyficznych, np. wiązań wodorowych. Zjawisko to uwzględnia się definiując na powierzchni segmentów grupy asocjujące A, B, ... Modelowanie roztworu wymaga określenia tzw. schematu asocjacji, czyli zdefiniowania które grupy asocjujące są donorami, a które akceptorami, a także poprzez które pary grup łańcuchy mogą tworzyć asocjaty. Każdemu oddziaływaniu specyficznemu AB przypisuje się dwa dodatkowe parametry, energetyczny ϵ^{AB}/k_B oraz geometryczny κ^{AB} , określające odpowiednio głębokość i zasięg studni potencjału tego oddziaływania. Równanie stanu przedstawione jest jako wyrażenie na resztkową energię swobodną mieszaniny w funkcji temperatury, gęstości oraz składu roztworu. Z energii swobodnej można obliczyć inne właściwości termodynamiczne roztworu (np. współczynnik aktywności), stosując odpowiednie relacje matematyczne znane z podstaw termodynamiki. Co najważniejsze, w podejściu PC-SAFT energia swobodna układu przedstawiona jest sumą udziałów odpowiadającym różnego typu oddziaływaniom, czy też etapom formalnego procesu tworzenia roztworu. Stanowi to zasadniczą przewagę tej metody nad klasycznymi modelami, ponieważ możliwe staje się badanie wpływu różnego typu efektów na termodynamikę układu; w przypadku modeli klasycznych mówi się tylko o udziale „odpychającym” (uwzględniającym objętość cząsteczek) oraz „przyciągającym” (odnoszącym się ogólnie do kohezji, bez wnikania

w naturę powodujących ją sił).

Oprócz parametrów procesowych (temperatura, gęstość, stężenia), w równaniu stanu występują również parametry modelu (m , σ , u/k_B , ew. ε^{AB}/k_B i κ^{AB}), które dopasowuje się na ogół do danych eksperymentalnych, np. gęstości i/lub prężności pary nasyconej. W przypadku układów wieloskładnikowych parametry odnoszą się do mieszaniny jako całości. Do ich wyznaczenia używa się tzw. reguł mieszania, czyli zależności parametrów mieszaniny od jej składu ilościowego (stężeń) i jakościowego (tj. parametrów czystych składników). Niestety, w regułach tych występują tzw. wyrazy krzyżowe, czyli parametry opisujące oddziaływania między cząsteczkami (w tym przypadku segmentami) różnych składników roztworu. W przypadku dowolnej pary składników i oraz j , wyrazami krzyżowymi są u_{ij}/k_B , σ_{ij} (niezależnie od natury chemicznej składników) oraz $\varepsilon^{A_i B_j}/k_B$ oraz $\kappa^{A_i B_j}$ (w przypadku składników asocjujących; gdzie A_i i B_j oznaczają, odpowiednio, grupę donorową składnika i oraz grupę akceptorową składnika j). Parametry krzyżowe można oszacować stosując tzw. reguły kombinacyjne. W przypadku równania stanu PC-SAFT, stosowane od samego początku są reguły Lorentza-Berthelota (LB; do parametrów potencjału oddziaływań dyspersyjnych)

$$u_{ij} = \sqrt{u_i u_j} (1 - k_{ij}^{LB})$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$$

oraz reguły Wolbacha-Sandlera (WS; do parametrów odnoszących się do asocjacji) [84]

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}}{2} (1 - k_{ij}^{WS})$$

$$\kappa^{A_i B_j} = \sqrt{\kappa^{A_i B_i} \kappa^{A_j B_j}} \left(\frac{2\sqrt{\sigma_i \sigma_j}}{\sigma_i + \sigma_j} \right)^3$$

W powyższych równaniach, symbole $k_{ij}^X = k_{ji}^X$ (gdzie za X należy podstawić LB lub WS) oznaczają tzw. poprawki binarne do reguł kombinacyjnych. Pominięcie tych poprawek prowadzi do modelu predykcyjnego względem mieszanin — faktycznie, jedynymi danymi niezbędnymi do wykonania obliczeń są wówczas parametry czystych składników. Niestety, założenie takie bardzo często prowadzi do niedokładnych przewidywań i konieczne staje się dopasowywanie poprawek do modelowanych danych.

W kontekście modelowania układów z cieczami jonowymi przy pomocy modelu PC-SAFT, poja-

wiąją się następujące pytania:

- (1) Jak model molekularny przyjęty przez podejście PC-SAFT zastosować do tak złożonych związków chemicznych jak ciecze jonowe?
- (2) Jak wyznaczyć parametry modelu PC-SAFT czystych cieczy jonowych?
- (3) Jak rozwiązać problem poprawek binarnych w przypadku mieszanin cieczy jonowych z różnymi składnikami „molekularnymi”?

Odpowiedzi na wszystkie ww. pytania zostały zaproponowane i szczegółowo omówione w pracy [H5], w której przedstawiłem bardzo obszerny przegląd nowej metodologii stosowania równania stanu PC-SAFT w obliczeniach równowagi podziałowej cieczer-ciecz układach w wieloskładnikowych (głównie trójskładnikowych). W dalszej części tekstu, postaram się zwięźle zreferować te odpowiedzi.

Odpowiedź na pytanie nr 1 nie jest niestety jednoznaczna, a zastosowane rozwiązanie może wzbudzać kontrowersje. Przyjąłem bowiem, że ciecze jonowe nie są zbudowane z dwóch rodzajów niezależnych jonów, lecz tworzą (zarówno w stanie czystym jak i w roztworze) elektrycznie obojętne pary jonowe. Elektrostatyczny charakter oddziaływań między cząsteczkami cieczy jonowych jest natomiast zastąpiony silną asocjacją grup donorowych (A) i akceptorowych (B) rozmieszczonych na modelowym łańcuchu. Założyłem, że liczba grup A jest równa liczbie grup B, przy czym liczbę grup akceptorowych zdefiniowałem jako liczbę atomów anionu cieczy jonowej, na których znajdują się wolne pary elektronowe. Mimo zbyt uproszczonego obrazu przyjętego do opisu rzeczywistych układów, podejście oparte na parach jonowych stosowane było zarówno w pionierskich pracach na temat modelowania cieczy jonowych równaniami stanu z rodziny SAFT [85, 86], jak również w pracach opublikowanych stosunkowo niedawno, np. [87, 88]. W ostatnim czasie, opublikowane zostały prace nt. równania stanu PC-SAFT, w którym uwzględniono udział elektrostatyczny do energii swobodnej roztworu (równanie ePC-SAFT, „e” od ang. *electrolyte*) [89, 90]. Tym samym możliwe stało się potraktowanie kationu i anionu jako osobnych składników roztworu. Podejście takie, mimo że ściślejsze niż to oparte na parach jonowych, ma jednak wady istotne z punktu widzenia jego stosowania w praktyce: (a) wymaga znajomości większej liczby parametrów (konieczna jest parametryzacja każdego z jonów); (b) niektóre parametry krzyżowe (np. te dotyczące oddziaływania kation-anion) dopasowuje się wraz z parametrami czystych składników; (c) formalne stężenia jonów w czystych cieczach jonowych lub ich stężonych roztworach (np. ekstraktach) są na tyle wysokie, że wykraczają często

poza zakres zastosowań wyrazu Debye'a-Hückle'a użytego w metodzie ePC-SAFT. Podejście oparte na parach jonowych jest zatem pewnego rodzaju kompromisem pomiędzy znaczeniem fizycznym a złożonością obliczeń. Poza tym nie jest ono takie do końca niepoprawne, ponieważ niejednokrotnie wykazywano, że ciecze jonowe faktycznie tworzą pary jonowe [91, 92]. Chcąc zatem stosować równanie ePC-SAFT w sposób ścisły, należałoby dodatkowo wziąć pod uwagę równowagi jonowe, co wymaga, rzecz jasna, dodatkowych danych (np. stałych dysocjacji) i dalej komplikuje posługiwanie się modelem.

Problem z wyznaczeniem parametrów cieczy jonowych (pytanie nr 2) wynika przede wszystkim z niewielkiej liczby danych nt. ich prężności pary. Dużo łatwiej dostępne są dane wolumetryczne i to przede wszystkim do tych danych dopasowywano, w pracy [H5], parametry modelu. Zastosowanie samych gęstości może jednak prowadzić do parametrów, które nie są w stanie poprawnie opisać niskiej lotności tych związków. Dlatego też, postanowiłem poszukać innego typu danych do wykorzystania w parametryzacji modelu. Wybrałem parametr rozpuszczalności Hildebranda (δ_H), który w przypadku cieczy jonowych można wyznaczyć z granicznych współczynników aktywności, np. metodą opisaną w pracy [H4]. Wielkość ta wydaje się być tutaj adekwatnym zamiennikiem prężności pary, ponieważ jest (z definicji) związana z entalpią parowania, czyli wielkością dobrze oddającą siłę oddziaływań międzycząsteczkowych. Ostatecznie, bazując na dostępnych danych nt. gęstości oraz wyliczonych wartościach δ_H (w funkcji temperatury), wyznaczyłem parametry blisko setki cieczy jonowych [H5]. Konieczne przy tym było wprowadzenie kilku założeń, które miały na celu: (a) poprawę istotności statystycznej regresji (poprzez zmniejszenie liczby dobieranych parametrów); (b) uzyskanie zestawu parametrów układających się w sensowne fizycznie trendy (np. parametry m oraz $m\sigma^3$ powinny wzrastać w przybliżeniu liniowo wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w kationie lub masy molowej). Przyjąłem na przykład, że parametry opisujące autoasocjację cieczy jonowych zależą tylko od rodzaju kationu i anionu, natomiast nie zależą od podstawników. W przypadku niektórych cieczy jonowych, parametry wyznaczyłem metodą interpolacji/ekstrapolacji w obrębie danego szeregu homologicznego, zakładając liniową zależność między m , $m\sigma^3$ i mu/k_B a masą molową. Cieczom jonowym różniącym się jedynie pozycją podstawienia grup alkilowych w kationie, przypisałem te same wartości parametrów m i u/k_B , natomiast jedynym parametrem rozróżniającym właściwości takich związków (głównie gęstość) była średnica segmentu σ .

Podanie odpowiedzi na pytanie nr 3 stanowiło największe wyzwanie, którego podjąłem się w pracy [H5]. Biorąc pod uwagę prostotę przyjętego modelu molekularnego, nie należało przecież oczeki-

wać, że diagramy fazowe ciecz-ciecz układów tak skomplikowanych jak roztwory cieczy jonowych zostaną dokładnie opisane bez uwzględnienia poprawek binarnych. Istotnie, dokładność „czystych” przewidywań przy założeniu $k_{ij}^X = 0$ („strategia obliczeń” nr 0, zgodnie z nomenklaturą z pracy [H5]), była bardzo niska. Aby rozwiązać ten problem, a jednocześnie możliwie jak najmniej stracić ze możliwości predykcyjnych modelu, zaproponowałem uniwersalną metodę obliczania poprawek binarnych. W metodzie tej poprawki k_{ij}^X dopasowuje się do granicznych współczynników aktywności γ_{ij}^∞ (substancji j rozpuszczonej w substancji i). Typ obliczanej poprawki (X) zależy od rodzaju dominujących oddziaływań między cząsteczkami związków; na przykład, jeśli oba związki są asocjujące, wówczas $X = WS$. Dokładniej rzecz ujmując, w układzie {ciecz jonowa (1) + składnik (i) + składnik (j)...}, poprawki binarne k_{li}^X obliczałem na podstawie eksperymentalnych wartości γ_{li}^∞ , dostępnych w poprzednio utworzonych przeze mnie bazach danych [H2] (strategia nr 1). W przypadku par składników bez cieczy jonowej pojawiło się pytanie, czy poprawkę k_{ij}^X obliczyć z wartości γ_{ij}^∞ czy też może z γ_{ji}^∞ (składnik j rozpuszczony w i). Aby uniknąć tej niejednoznaczności, zdecydowałem się zastosować nie graniczne współczynniki aktywności, lecz molową nadmiarową entalpię swobodną (g^E) mieszaniny równomolowej. Oczywiście, eksperymentalne dane g^E w funkcji temperatury i stężenia nie są łatwo dostępne, szczególnie w przypadku układów z cieczami jonowymi. Dlatego też zaproponowałem, aby wielkość tę przewidywać stosując niezależny model, a konkretnie UNIFAC (wersja Dortmund) [93] — bardzo popularną korelację termodynamiczną stanowiącą uogólnienie słynnego modelu UNIQUAC Abramsa i Prausnitza [94] na udziały grupowe. Metodę UNIFAC rozszerzono stosunkowo niedawno na ciecze jonowe [95] (sam mam skromny dorobek w tej dziedzinie [96]). Jednakże, tabela parametrów i dostępnych grup funkcyjnych nie jest jeszcze zbyt obszerna i obejmuje typowe rodzaje kationów/anionów oraz proste grupy tworzące łańcuchy alkilowe. Niemniej jednak, w pracy [H5] sprawdziłem również całkowicie predykcyjną strategię obliczeń, w której stosowałem równanie stanu PC-SAFT ze *wszystkimi* poprawkami binarnymi dopasowanymi do granicznych współczynników aktywności obliczonych metodą UNIFAC (strategia nr 2).

Zależało mi na tym, aby dokonać bardzo obszernego i wyczerpującego sprawdzenia zaproponowanych strategii obliczeń. Zauważyłem bowiem, że znacząca liczba prac nt. modelowania cieczy jonowych przedstawia wyniki uzyskane dla niedużej liczby układów. Oznacza to, że wniosków nt. rzetelności użytej metody modelowania nie można uznać za konstruktywne. Dlatego też zanim przystąpiłem do obliczeń, utworzyłem obszerny bank danych eksperymentalnych, zawierający możliwie wszystkie opublikowane diagramy równowagi ciecz-ciecz. W sumie, z ponad 200 artykułów opu-

blikowanych od początku bieżącego stulecia, zebrałem ponad 900 diagramów, głównie mieszanin trójskładnikowych; warto wspomnieć, że układy o większej liczbie składników były do tej pory traktowane bardzo marginalnie (zaledwie 10 diagramów). Z uwagi na ograniczenia samego równania stanu PC-SAFT (brak danych do parametryzacji cieczy jonowych), jak również zastosowanej metody liczenia poprawek binarnych (brak danych nt. granicznych współczynników aktywności i/lub brak grup funkcyjnych lub parametrów modelu UNIFAC), baza danych została zredukowana do 477 diagramów trójskładnikowych i ok. 5000 punktów eksperymentalnych (tzw. cięciw równowagi). Dodatkowo, obliczenia przeprowadziłem dla czterech układów czteroskładnikowych oraz jednego układu siedmioskładnikowego; warto zaznaczyć, że w przypadku układów z cieczami jonowymi, modelowanie PC-SAFT diagramów fazowych takich układów nie było wcześniej opisane w literaturze.

Badanie możliwości predykcyjnych modelu PC-SAFT rozpocząłem od sprawdzenia wpływu strategii obliczeń. Okazało się, że pominięcie poprawek binarnych, tj. zastosowanie strategii nr 0, generowało w niektórych przypadkach diagramy fazowe innego typu niż wynikało to z pomiarów. Model nie przewidywał istnienia luki mieszalności w zakresie stężeń, w którym występowanie dwóch faz ciekłych było obserwowane doświadczalnie (4% wszystkich punktów eksperymentalnych). Za miarę dokładności obliczeń przyjąłem średnią kwadratową błędów (RMSE, ang. *root mean squared error*) między obliczonymi a doświadczalnymi ułamkami molowymi wszystkich składników mieszaniny w obu fazach. Globalne wartości RMSE uzyskane w wyniku obliczeń zgodnie ze strategiami 0, 1 oraz 2 wynoszą odpowiednio 0,151, 0,058 oraz 0,079; szczegółowe wyniki uzyskane dla każdego układu można znaleźć w suplemencie do pracy [H5]. Widać zatem, że efektem wprowadzenia do modelowania poprawek binarnych jest wyraźna poprawa dokładności przewidywań. Jak wynika z porównania wymienionych wartości, całkowicie predykcyjna strategia nr 2 daje bardzo zadowalające wyniki, które nie odstają w zasadzie od wyników uzyskiwanych przy użyciu strategii nr 1 wykorzystującej eksperymentalne dane γ^∞ . Następnie, szczegółowo sprawdziłem wpływ typu składników tworzących rozdzielaną mieszaninę na wartość RMSE. Ustaliłem, że wprowadzenie poprawek binarnych powoduje polepszenie dokładności niezależnie od rodzaju układu. Wykazałem ponadto, że zaproponowana metodologia obliczeń pozwala na dokładne przewidywanie diagramów fazowych układów z trzema fazami ciekłymi, jak również układów wieloskładnikowych. Równolegle to obliczeń samych diagramów fazowych, sprawdzałem jak jakość obliczeń składów równowagowych przekłada się na przewidywania parametrów ekstrakcyjnych, takich jak współczynnik podziału czy selektywność, w modelowych układach {ciecz jonowa + toluen + *n*-heptan} oraz {ciecz jonowa + tiofen + *n*-heptan}.

Uzyskane wyniki są bardzo obiecujące, nie tylko jeśli chodzi o odchylenia obliczonych wartości tych parametrów od wartości uzyskanych z eksperymentalnych diagramów fazowych. Za tak samo ważne osiągnięcie należy uznać poprawne przewidywanie porządku, zgodnie z którym współczynnik podziału i selektywność zmieniają się wraz z takimi elementami struktury cieczy jonowej jak: rdzeń kationu, anion, długość łańcucha alkilowego podstawionego w kationie i rodzaj grup funkcyjnych w łańcuchu bocznym kationu. Wyniki te stanowią mogą podstawę i motywację przyszłych zastosowań równania stanu PC-SAFT w projektowaniu procesów rozdzielania z udziałem cieczy jonowych.

Metoda COSMO-RS [H6–H8]

Zasadnicze ograniczenie termodynamicznych równań stanu (np. PC-SAFT), czyli konieczność wyznaczenia ich parametrów na podstawie danych eksperymentalnych, może utrudniać ich stosowanie, szczególnie w projektowaniu cieczy jonowych metodami *in silico* (np. zgodnie ze schematem opisanym w pracy [H3]). Z kolei w przypadku korelacji empirycznych, modelowanie ogranicza się na ogół tylko do jednej właściwości, natomiast rozszerzenie na kolejne charakterystyki wymaga przygotowania ich obszernych banków danych. W metodzie COSMO-RS [66, 67] problemy te zostają rozwiązane poprzez zastąpienie dobieralnych empirycznie parametrów deskryptorem obliczonym metodami chemii kwantowej, tj. rozkładem ładunku ekranującego cząsteczki składników tworzących badaną mieszaninę.

Nie ulega najmniejszej wątpliwości, że możliwości predykcyjne metody COSMO-RS są ogromne. W praktyce, do obliczenia diagramu fazowego dowolnie złożonego układu wystarcza znajomość struktur chemicznych tworzących go składników. Dlatego też metoda ta została zastosowana w wielu pracach prezentujących *screening* par kation-anion wykonany w celu wytypowania cieczy jonowych o optymalnych właściwościach. Mimo ogromnego zainteresowania metodą COSMO-RS, nie przedstawiono do tej pory szczegółowej weryfikacji oraz dyskusji dokładności jej przewidywań. Dlatego też postanowiłem zająć się tym zagadnieniem i dokonać sprawdzenia możliwości predykcyjnych podejścia COSMO-RS w obliczeniach właściwości termodynamicznych rozważanych w pracach opisanych wyżej [H1–H5]. Dodatkową motywacją przeprowadzenia takich badań stanowił fakt, że znakomita większość prac nt. zastosowań COSMO-RS oparta jest właśnie na obliczeniach granicznych współczynników aktywności lub innych właściwości wyznaczonych na ich podstawie, np. granicznej selektywności. Wyniki przeprowadzonych analiz przedstawiłem w publikacjach [H6, H7]. Obliczenia termodynamiczne wykonałem przy użyciu komercyjnego programu COSMOtherm (COSMOlogic

GmbH & Co. KG) [97], natomiast geometrie COSMO wszystkich cząsteczek i odpowiadające im profile σ wygenerowałem w programie TURBOMOLE [98]. Optymalizacji geometrii dokonałem metodą DFT z funkcjonałem Becke-Perdew (BP) [99, 100]. Dodatkowo, przeprowadziłem analizę porównawczą dwóch schematów obliczeniowych różniących się bazą funkcyjną (TZVP vs. TZVPD [101]) i metodą generowania wnęki rozpuszczalnikowej (COSMO [68] vs. FINE [97]).

Praca [H6] przedstawia szczegółową analizę przewidywań granicznych współczynników aktywności metodą COSMO-RS. W sumie, obliczyłem blisko 42 000 wartości γ^∞ (150 substancji rozpuszczonych w 233 cieczy jonowych) odpowiadających punktom eksperymentalnym dostępnym w literaturze; baza danych użyta w tej pracy stanowi tak naprawdę rozszerzenie bazy opublikowanej w pracy [H2]. Szczegółowo przeanalizowałem wpływ rodzaju kationu cieczy jonowej oraz rodziny chemicznej substancji rozpuszczonej na dokładność przewidywań. Mimo że uzyskane z wszystkich dostępnych danych wartości RMSE (liczonego względem $\ln \gamma^\infty$) są czasem istotnie różne w zależności od rdzenia kationu, to rozkłady odchyleń wyglądają bardzo podobnie. Wpływ rodzaju substancji rozpuszczonej jest dużo bardziej widoczny. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że metoda COSMO-RS daje najgorsze (globalnie) wyniki w przypadku mieszanin cieczy jonowych z węglowodorami alifatycznymi (RMSE $\approx 0,5$). Wynik ten może się wydawać bardzo niepokojący, ponieważ kwestionuje on w pewnym sensie stosowalność metody COSMO-RS w projektowaniu procesów rozdzielania z udziałem faz niepolarnych (np. EDS). Należy jednak zaznaczyć, że wartości γ^∞ alkanów (szczególnie tych dłuższych) potrafią być bardzo wysokie (od 10^2 do 10^4). Wartości te są do tego obarczone względnie dużą niepewnością pomiarową, przez co porównywanie ich z wynikami modelowania może prowadzić do mylnych spostrzeżeń nt. dokładności obliczeń. Z drugiej strony, najdokładniejsze wyniki otrzymałem dla roztworów związków asocjujących (alkohole i woda; RMSE $\approx 0,2$). Wynik ten jest w pewnym sensie zaskakujący, ponieważ to układy z asocjacją (czyli z natury rzeczy te bardziej skomplikowane) okazały się być tymi opisanymi dużo lepiej.

Zbadałem również czy przy pomocy metody COSMO-RS można odtworzyć trendy w zmianie γ^∞ . Wybrałem do tego celu kilka składników reprezentatywnych z punktu widzenia potencjalnych zastosowań cieczy jonowych w ekstrakcji (*n*-heptan, toluen, tiofen, 1-butanol i woda). Ustaliłem, że model odtwarza empirycznie znane zależności jedynie częściowo, szczególnie w przypadku wpływu anionu. Niemniej jednak, metoda COSMO-RS wskazuje jony (przede wszystkim kationy) o skrajnie niskich i wysokich wartościach γ^∞ . Podobną analizę wykonałem rozważając graniczną selektywność pięciu wybranych problemów ekstrakcyjnych: toluen/*n*-heptan, cykloheptan/*n*-heptan, hept-1-en/*n*-heptan,

1-butanol/woda, tiofen/*n*-heptan. Ustaliłem, że przewidywane selektywności są w większości przypadków niedoszacowane. Niemniej jednak, jakościową zmianę selektywności (tj. wzrost lub spadek) wraz ze strukturą cieczy jonowej metoda COSMO-RS opisuje z zadowalającą dokładnością.

W ostatnim etapie analizy, sprawdziłem czy metoda COSMO-RS poprawnie przewiduje wpływ temperatury na γ^∞ . Wiedza nt. tego efektu jest bowiem istotna zarówno z poznawczego, jak również utylitarne punktu widzenia. Istotnie, współczynnik kierunkowy zależności $\ln \gamma^\infty$ vs. $1/T$ związany jest z graniczną cząstkową nadmiarową entalpią substancji rozpuszczonej ($\Delta h^{E,\infty}$), której znak i wielkość może wyjaśniać oddziaływania w roztworze, ale również stanowić informację do bilansowania energetycznego procesów z udziałem cieczy jonowych. Skuteczność modelu w klasyfikacji roztworów pod względem znaku (\pm) $\Delta h^{E,\infty}$ wynosi ok. 70% niezależnie od budowy kationu cieczy jonowej. Dokładność klasyfikacji jest bliska 100% w przypadku alkanów, cykloalkanów, alkenów, alkoholi i wody. Najgorzej opisanymi pod tym kątem związkami okazały się węglowodory aromatyczne ($\approx 30\%$) i alkiny ($\approx 45\%$), dla których metoda COSMO-RS nie odtwarza ujemnych (w większości przypadków) wartości $\Delta h^{E,\infty}$.

Badając wpływ poziomu obliczeń kwantowo-mechanicznych użytych do wyznaczenia profili σ wykazałem, że znacznie wyższy koszt obliczeniowy schematu BP-TZVPD-FINE nie przekłada się znacząco na poprawę dokładności przewidywań γ^∞ . Mało tego, podejście oparte na większej bazie funkcyjnej (TZVPD) i bardziej zaawansowanej metodzie generowania wnęki (FINE) prowadzi w przypadku wielu układów do mniej dokładnych wartości każdej z rozważanych uprzednio właściwości.

Równie obszerne sprawdzenie możliwości predykcyjnych metody COSMO-RS przedstawiłem w pracy [H7]. Tym razem jednak, przedmiotem dyskusji były diagramy fazowe równowagi cieczy-ciecz w układach trójskładnikowych z cieczami jonowymi. Wszystkich analiz dokonałem na podstawie porównania wyników obliczeń z bazą danych eksperymentalnych obejmującą łącznie ponad 750 różnych mieszanin oraz ok. 9000 punktów eksperymentalnych. Metodyka badań była analogiczna do tej opisanej w pracy nt. równania stanu PC-SAFT [H5]. Również przedstawiono szczegółowe statystyczne podsumowanie wyników obliczeń w układach różniących się rodzajem składników rozdzielanej mieszaniny, zbadano współczynniki podziału i selektywności w wybranych problemach rozdzielania, a także dokonano szczegółowego porównania przewidywań uzyskanych przy użyciu profili σ obliczonych na poziomach BP-TZVP-COSMO i BP-TZVPD-FINE.

Wykazałem, że dokładność obliczeń może znacząco zależeć od natury chemicznej układu. Nie-

mniej jednak, tak jak w przypadku danych modelowania γ^∞ , model odtwarza doświadczalnie obserwowaną zmianę współczynnika podziału i selektywności w wyniku zmian w budowie cieczy jonowej. Ogólnie rzecz biorąc, przewidywania diagramów fazowych metodą COSMO-RS są dokładniejsze w przypadku profili σ wyznaczonymi na poziomie obliczeniowym BP-TZVP-COSMO. Jedną z najważniejszych spostrzeżeń z pracy [H7] jest jednakże znacząca poprawa dokładności przewidywań w układach z organicznymi związkami siarki/azotu i węglowodorami po zastosowaniu profili σ wyznaczonych na poziomie BP-TZVPD-FINE. Okazało się bowiem, że tylko w tym przypadku metoda COSMO-RS poprawnie przewiduje rodzaj diagramu fazowego ciecz-ciecz, tj. diagram z dwiema lukami mieszalności w podukładach {ciecz jonowa + węglowódor} i {ciecz jonowa + związek siarki/azotu}. Dla porównania, obliczenia na poziomie BP-TZVP-COSMO generowały, w większości przypadków, diagramy fazowe tylko z luką w pierwszym z wymienionych podukładów. Wynik ten stanowić może bardzo cenną informację dla badaczy rozważających zastosowanie metody COSMO-RS w projektowaniu cieczy jonowych do ekstrakcyjnego odsiarczania paliwa. Problemem związanym z zastosowaniem poziomu BP-TZVPD-FINE jest jego znacząco wyższy „koszt” obliczeniowy.

W ramach jednego z projektów naukowo-badawczych realizowanych w moim zespole, miałem okazję sprawdzić czy z pomocą standardowego *screeningu* kation-anion metodą COSMO-RS możliwe jest jednoznaczne wskazanie cieczy jonowych o potencjalnych zastosowaniach w ekstrakcyjnym wydzielaniu 2-feniloetanolu (PEA) z roztworów wodnych. Wyniki tego badania podsumowałem w pracy [H8]. Przed przystąpieniem do wykonania obliczeń, zebrałem wszystkie dane eksperymentalne nt. równowagi ciecz-ciecz w układach {ciecz jonowa + PEA + woda} (w sumie 21 cieczy jonowych i 282 cięciwy równowagi). Następnie, metodą COSMO-RS wygenerowałem diagramy fazowe wszystkich układów, ponownie porównując wyniki uzyskane z zastosowaniem profili σ wyznaczonych na poziomach BP-TZVP-COSMO i BP-TZVPD-FINE. Ogólnie rzecz biorąc, wyniki przewidywań okazały się bardzo zadowalające. Poza tym, okazały się one być zgodne z wynikami pracy [H7], przynajmniej pod kątem wpływu poziomu obliczeń kwantowo-mechanicznych na dokładność wynikowych danych termodynamicznych. Istotnie, poziom BP-TZVP-COSMO dał dużo lepsze wyniki większej liczbie układów; odpowiednie wartości globalnego RMSE uzyskane dla obu poziomów wynoszą odpowiednio 0,035 oraz 0,072 ułamka molowego (w ekstrakcie). Wykonany w następnej kolejności *screening* par kation-anion (blisko 45 000 różnych soli) oparty na γ^∞ pozwolił wskazać rodzaj kationów i anionów cieczy jonowych o potencjalnie wysokiej selektywności. Co ciekawe, jony te nie zostały do tej pory sprawdzone pod kątem rozdzielania PEA od wody, dlatego też wyniki pracy [H8]

mogą stanowić cenną informację wskazującą kierunek dalszych badań nad tym konkretnym procesem separacyjnym.

4.3.3. Podsumowanie i przyszłe cele badawcze

W przedstawionym cyklu publikacji wykazałem, że ciecze jonowe można modelować, opisywać i projektować stosując różnego typu metody obliczeniowe: od prostych empirycznych korelacji między strukturą a właściwością makroskopową, do wyrafinowanych modeli z pogranicza chemii kwantowej i termodynamiki.

Do wymiernych efektów wykonanych badań, o znaczeniu praktycznym dla rozwoju zastosowań cieczy jonowych w inżynierii chemicznej (szczególnie w procesach rozdzielania), należy zaliczyć:

- (1) opracowanie i udostępnienie bardzo obszernych banków danych fizykochemicznych i termodynamicznych cieczy jonowych [H1, H2, H5–H7], które ułatwiają zorientowanie się w bibliotece dostępnych struktur jonów oraz poszukiwania cieczy jonowych o pożądanych właściwościach;
- (2) opracowanie uniwersalnych korelacji empirycznych lepkości oraz granicznych współczynników aktywności w cieczach jonowych w funkcji ich struktury [H1, H2] — metody te, biorąc pod uwagę ich bardzo rozległą domenę, z pewnością znajdą zastosowania w środowisku badaczy cieczy jonowych (świadczy o tym znacząca, i stale rosnąca, liczba cytowań), np. w walidacji nowych danych eksperymentalnych, jak również projektowaniu *in silico* nowych cieczy jonowych;
- (3) wykazanie, że popularne współcześnie metody uczenia maszynowego, jak te użyte w pracach [H1, H2], mogą posłużyć jako narzędzia do projektowania cieczy jonowych o zadanych właściwościach [H3, H4] — mam nadzieję, że wynik ten zachęci innych badaczy do stosowania, a nie tylko publikowania, tego typu modeli;
- (4) opracowanie nowej predykcyjnej metodologii opisu układów wieloskładnikowych z cieczami jonowymi równaniem stanu PC-SAFT [H5] wraz z jej obszernym i szczegółowym przeglądem, (a także porównaniem z metodą COSMO-RS);
- (5) obszerną i bardzo szczegółową analizę oraz dyskusję możliwości metody COSMO-RS, z uwzględnieniem efektu poziomu obliczeń kwantowo-mechanicznych [H6–H8] — z pewnością, prace te pozwolą badaczom planującym zastosować ten model do projektowania cieczy jonowych ocenić niepewność jego przewidywań.

Moje obecne zainteresowania naukowe cały czas skupiają się na cieczach jonowych oraz modelowaniu tych związków — wydaje mi się, że jest to dalej temat niewyczerpany i takim pozostanie jeszcze przez wiele lat. Poza metodami opisanymi w niniejszym autoreferacie, interesuje mnie zastosowanie narzędzi chemoinformatycznych, w szczególności badanie możliwości opisu różnych właściwości cieczy jonowych w funkcji deskryptorów innego typu niż udziały grupowe, mianowicie deskryptorów wywodzących się z różnych sposobów reprezentacji struktury chemicznej, np. topologii (deskryptory 2D) czy też geometrii (deskryptory 3D). Obecnie kieruję projektem naukowo-badawczym, którego celem jest przygotowanie nowych baz danych właściwości fizykochemicznych i termodynamicznych czystych cieczy jonowych oraz opracowanie nowych modeli opartych na deskryptorach 2D/3D oraz zbadanie ich możliwości w projektowaniu cieczy jonowych.

W najbliższej przyszłości (tzn. po zakończeniu wspomnianego projektu), bardzo chciałbym rozszerzyć swoje zainteresowania naukowe o nowe techniki obliczeniowe, których nie miałem do tej pory okazji stosować w praktyce, np. symulacje komputerowe metodami dynamiki molekularnej lub Monte Carlo. Jeśli będę miał możliwość pracować samodzielnie na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej, głównym celem mojej działalności będzie utworzenie zespołu, którego zadania naukowo-badawcze będą ukierunkowane właśnie na zastosowanie metod obliczeniowych w celu poszukiwania zależności między właściwościami a strukturą chemiczną. Tego typu działalność naukową chciałbym również rozszerzyć na działalność dydaktyczną wprowadzając na Wydział zajęcia z elementami metod chemii obliczeniowej, których obecnie bardzo brakuje.

5. Pozostałe osiągnięcia naukowo-badawcze

Przez ostatnie pięć lat mojej pracy naukowej (tj. od chwili uzyskania stopnia doktora) zajmowałem się również innymi zagadnieniami z dziedziny fizykochemii i termodynamiki roztworów. Wyniki tych prac podsumowuje ok. 20 publikacji nieujętych w cyklu przedłożonym do wniosku [102–120].

Ciecze jonowe

W roku 2015 zakończyłem realizację projektu pt. *Ciecze jonowe jako nowoczesne i ekologiczne rozpuszczalniki cukrów* finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (NCN). Celem projektu było zbadanie wzajemnego wpływu struktury chemicznej cieczy jonowej (kation, anion, podstawnik) i sacharydu na diagram fazowy równowagi ciało stałe-ciecz. Efektem wykonanych prac jest pięć artykułów opublikowanych w czasopismach z listy JCR [102–106]. W pracach tych jako pierwszy zastosowałem metodę PC-SAFT do termodynamicznego opisu tak złożonych układów dwuskładnikowych jak mieszaniny {ciecz jonowa + cukier lub alkohol cukrowy}. Opublikowane dane i modelowanie z pewnością ułatwią projektowanie i optymalizację procesów przetwarzania biomasy z udziałem cieczy jonowych jako rozpuszczalników.

Pozostałe prace w tematyce cieczy jonowych dotyczyły zarówno badań nt. granicznych współczynników aktywności [107–109] i diagramów fazowych w układach dwu- i trójskładnikowych [110–113], jak również potencjalnych zastosowań cieczy jonowych w procesach ekstrakcji alkoholi z roztworów wodnych [114–117]. Prace te przedstawiają przede wszystkim termodynamiczne badania podstawowe, a ich głównym celem było zarówno empiryczne określenie wzajemnych zależności właściwość-struktura (i przez to dalsze pogłębianie wiedzy na ich temat), jak również sprawdzenie możliwości opisu tych zależności nowoczesnymi metodami termodynamiki chemicznej. Wszystkie cytowane prace realizowane były w ramach kilku grantów naukowo-badawczych finansowanych przez instytucje zewnętrzne (NCN lub MNiSW) lub z dotacji statutowej Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej.

Poza cieciami jonowymi

W latach 2014–2017 brałem aktywny udział projekcie NCN pt. *Wpływ czynników strukturalnych na równowagi fazowe układów z terpenami i terpenoidami*, kierowanym przez mgr. inż. Marcina Oku-

niewskiego — doktoranta w Zakładzie Chemii Fizycznej, w którego przewodzie doktorskim pełnię rolę promotora pomocniczego. Prace wynikające z realizacji zadań tego projektu przedstawiają nowe dane eksperymentalne nt. rozpuszczalności terpenów i terpenoidów. Wykazane zostało w nich między innymi jak aromatyczność rozpuszczalnika, długość łańcuchów alkilowych, czy też obecność w strukturze grup asocjujących wpływa na rozpuszczalność wybranych terpenów i terpenoidów. Ponadto, sprawdzono czy wiodące modele termodynamiczne, tj. UNIFAC, PC-SAFT i COSMO-RS, umożliwiają odtworzenie zależności rozpuszczalność-struktura zaobserwowanych empirycznie [118–120]; warto podkreślić, że metody te zostały zastosowane do opisu tego typu układów po raz pierwszy. Opublikowane wyniki mogą okazać się bardzo ważne przy projektowaniu procesów ekstrakcji/separacji prostych terpenów i terpenoidów, np. z surowców pochodzenia naturalnego.

6. Bibliografia

- [1] Freemantle, M. *An Introduction to Ionic Liquids*; RSC Pub: Cambridge, UK, 2010.
- [2] Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084.
- [3] Hallett, J. P.; Welton, T. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3508–3576.
- [4] Krossing, I.; Slattery, J. M.; Dagueuet, C.; Dyson, P. J.; Oleinikova, A.; Weingärtner, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13427–13434.
- [5] Rocha, M. A. A.; Lima, C. F. R. A. C.; Gomes, L. R.; Schröder, B.; Coutinho, J. A. P.; Marrucho, I. M.; Esperança, J. M. S. S.; Rebelo, L. P. N.; Shimizu, K.; Lopes, J. N. C.; Santos, L. M. N. B. F. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 10919–10926.
- [6] Rocha, M. A. A.; Coutinho, J. A. P.; Santos, L. M. N. B. F. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 134502.
- [7] Aparicio, S.; Atilhan, M.; Karadas, F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 9580–9595.
- [8] Maton, C.; De Vos, N.; Stevens, C. V. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5963–5977.
- [9] Earle, M. J.; Seddon, K. R. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391–1398.
- [10] Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. In *Ionic Liquids*; Rogers, R. D., Seddon, K. R., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 2002; Vol. 818; pp 2–14.
- [11] Mallakpour, S.; Dinari, M. In *Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids*; Mohammad, A., Inamuddin, D., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2012; pp 1–32.
- [12] Pârvulescu, V. I.; Hardacre, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615–2665.
- [13] Vekariya, R. L. *J. Mol. Liq.* **2017**, *227*, 44–60.
- [14] Silvester, D. S.; Compton, R. G. *Z. Phys. Chem.* **2006**, *220*, 1247–1274.
- [15] MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.; Howlett, P. C.; Pringle, J. M.; Sun, J.; Annat, G.; Neil, W.; Izgorodina, E. I. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1165–1173.
- [16] Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621–629.

- [17] Han, X.; Armstrong, D. W. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1079–1086.
- [18] Marciniak, A. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *294*, 213–233.
- [19] Pereiro, A.; Araújo, J.; Esperança, J.; Marrucho, I.; Rebelo, L. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *46*, 2–28.
- [20] Berthod, A.; Ruiz-Ángel, M.; Carda-Broch, S. *J. Chromatography A* **2018**, *1559*, 2–16.
- [21] Pereiro, A.; Araújo, J.; Oliveira, F.; Esperança, J.; Canongia Lopes, J.; Marrucho, I.; Rebelo, L. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *55*, 29–36.
- [22] Kuzmina, O.; Bordes, E.; Schmauck, J.; Hunt, P. A.; Hallett, J. P.; Welton, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 16161–16168.
- [23] Zakrzewska, M. E.; Bogel-Łukasik, E.; Bogel-Łukasik, R. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 737–745.
- [24] Tian, T.; Hu, X.; Guan, P.; Ding, X. *J. Mol. Liq.* **2017**, *225*, 224–230.
- [25] Smith, K. B.; Bridson, R. H.; Leeke, G. A. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 2039–2043.
- [26] dos Santos, A. D.; Morais, A. R.; Melo, C.; Bogel-Łukasik, R.; Bogel-Łukasik, E. *Fluid Phase Equilib.* **2013**, *356*, 18–29.
- [27] Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974–4975.
- [28] Xie, H.; Zhang, S.; Li, S. *Green Chem.* **2006**, *8*, 630.
- [29] Kuzmina, O.; Heinze, T.; Wawro, D. *ISRN Polymer Sci.* **2012**, *2012*, 1–9.
- [30] Zhang, J.; Wu, J.; Yu, J.; Zhang, X.; He, J.; Zhang, J. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 1273–1290.
- [31] Domańska, U.; Pobudkowska, A.; Królikowski, M. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *259*, 173–179.
- [32] Meindersma, G. W.; Hansmeier, A. R.; de Haan, A. B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 7530–7540.
- [33] Canales, R. I.; Brennecke, J. F. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 1685–1699.

- [34] Domańska, U.; Wlazło, M.; Karpińska, M.; Zawadzki, M. *J. Chem. Thermodyn.* **2017**, *110*, 227–236.
- [35] Abro, R.; Abdeltawab, A. A.; Al-Deyab, S. S.; Yu, G.; Qazi, A. B.; Gao, S.; Chen, X. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 35302–35317.
- [36] Domańska, U.; Wlazło, M. *Fuel* **2014**, *134*, 114–125.
- [37] Meindersma, G. W.; Quijada-Maldonado, E.; Aelmans, T. A. M.; Hernandez, J. P. G.; de Haan, A. B. In *Ionic Liquids: Science and Applications*; American Chemical Society, Visser, A. E., Bridges, N. J., Rogers, R. D., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 2012; Vol. 1117; pp 239–257.
- [38] Tsanas, C.; Tzani, A.; Papadopoulos, A.; Detsi, A.; Voutsas, E. *Fluid Phase Equilib.* **2014**, *379*, 148–156.
- [39] Dietz, M. L. *Sep. Sci. Technol.* **2006**, *41*, 2047–2063.
- [40] de los Ríos, A. P.; Hernández-Fernández, F. J.; Lozano, L. J.; Sánchez, S.; Moreno, J. I.; Godínez, C. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 605–608.
- [41] Zhou, Y.; Boudesocque, S.; Mohamadou, A.; Dupont, L. *Sep. Sci. Technol.* **2015**, *50*, 38–44.
- [42] Tang, B.; Bi, W.; Tian, M.; Row, K. H. *J. Chromatography B* **2012**, *904*, 1–21.
- [43] Passos, H.; Freire, M. G.; Coutinho, J. A. P. *Green Chem.* **2014**, *16*, 4786–4815.
- [44] Ventura, S. P. M.; e Silva, F. A.; Quental, M. V.; Mondal, D.; Freire, M. G.; Coutinho, J. A. P. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6984–7052.
- [45] Freire, M. G.; Cláudio, A. F. M.; Araújo, J. a. M. M.; Coutinho, J. A. P.; Marrucho, I. M.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4966–4995.
- [46] Passos, H.; Luís, A.; Coutinho, J. A. P.; Freire, M. G. *Sci. Reports* **2016**, *6*.
- [47] Shukla, S. K.; Pandey, S.; Pandey, S. *Journal of Chromatography A* **2018**, *1559*, 44–61.
- [48] Lei, Z.; Dai, C.; Chen, B. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1289–1326.
- [49] Shiflett, M. B.; Maginn, E. J. *AIChE J.* **2017**, *63*, 4722–4737.

- [50] Sharma, P. S.; Payagala, T.; Wanigasekara, E.; Wijeratne, A. B.; Huang, J.; Armstrong, D. W. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4182–4184.
- [51] Cecchini, M. M.; Bendjeriou, A.; Mnasri, N.; Charnay, C.; Angelis, F. D.; Lamaty, F.; Martinez, J.; Colacino, E. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 6133–6138.
- [52] Nusaibah Masri, A.; Mutalib MI, A.; Leveque, J. M. *Ind. Eng. Manag.* **2016**, *05*.
- [53] Niedermeyer, H.; Hallett, J. P.; Villar-Garcia, I. J.; Hunt, P. A.; Welton, T. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7780.
- [54] Vega, L. F.; Vilaseca, O.; Llovel, F.; Andreu, J. S. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *294*, 15–30.
- [55] Diedenhofen, M.; Klamt, A. *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *294*, 31–38.
- [56] Maia, F. M.; Tsivintzelis, I.; Rodriguez, O.; Macedo, E. A.; Kontogeorgis, G. M. *Fluid Phase Equilib.* **2012**, *332*, 128–143.
- [57] Coutinho, J. A. P.; Carvalho, P. J.; Oliveira, N. M. C. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 7322.
- [58] Das, R. N.; Roy, K. *Mol. Div.* **2013**, *17*, 151–196.
- [59] Hosseini, S. M.; Mulero, A.; Alavianmehr, M. M. *J. Chem. Thermodyn.* **2019**, *130*, 47–94.
- [60] Dong, K.; Liu, X.; Dong, H.; Zhang, X.; Zhang, S. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6636–6695.
- [61] Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. M.; de Azevedo, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*; Prentice Hall PTR: Upper Side River, New Jersey, 1999.
- [62] Folas, G. K.; Kontogeorgis, G. M. *Thermodynamic models for industrial applications: From classical and advanced mixing rules to association theories*; John Wiley & Sons, 2010.
- [63] Michelsen, M. L.; Mollerup, J. M. *Thermodynamic models: Fundamentals & computational aspects*; Tie-Line Publications, 2004.
- [64] Chapman, W.; Gubbins, K.; Jackson, G.; Radosz, M. *Fluid Phase Equilib.* **1989**, *52*, 31–38.
- [65] Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 1709–1721.

- [66] Klamt, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224–2235.
- [67] Klamt, A. *COSMO-RS: from quantum chemistry to fluid phase thermodynamics and drug design*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, 2005.
- [68] Klamt, A.; Schüürmann, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [69] Klamt, A.; Jonas, V.; Bürger, T.; Lohrenz, J. C. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5074–5085.
- [70] Gutiérrez, J. P.; Meindersma, G. W.; de Haan, A. B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 11518–11529.
- [71] Lyu, Z.; Zhou, T.; Chen, L.; Ye, Y.; Sundmacher, K.; Qi, Z. *Chem. Eng. Sci.* **2014**, *113*, 45–53.
- [72] Gao, S.; Chen, X.; Abro, R.; Abdeltawab, A. A.; Al-Deyab, S. S.; Yu, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 9421–9430.
- [73] Song, Z.; Zhou, T.; Zhang, J.; Cheng, H.; Chen, L.; Qi, Z. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *129*, 69–77.
- [74] Mohanty, S.; Banerjee, T.; Mohanty, K. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 2916–2925.
- [75] Kahlen, J.; Masuch, K.; Leonhard, K. *Green Chem.* **2010**, *12*, 2172.
- [76] Kurnia, K. A.; Pinho, S. a. P.; Coutinho, J. A. P. *Green Chem.* **2014**, *16*, 3741.
- [77] Gardas, R. L.; Coutinho, J. A. *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *266*, 195–201.
- [78] Sandler, S. *Fluid Phase Equilib.* **1996**, *116*, 343–353.
- [79] Abraham, M. H. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 73.
- [80] Ulrich, S.; Brown, T. N.; Watanabe, N.; Bronner, G.; Abraham, M. H.; Goss, K.-U. UFZ-LSER Database v 3.2. **2017**, Dostęp: <http://www.ufz.de/lserd>.
- [81] Mutelet, F.; Ortega-Villa, V.; Moïse, J.-C.; Jaubert, J.-N.; Acree, W. E. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 3598–3606.
- [82] Gross, J.; Sadowski, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 1244–1260.
- [83] Gross, J.; Sadowski, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5510–5515.

- [84] Wolbach, J. P.; Sandler, S. I. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 2917–2928.
- [85] Andreu, J. S.; Vega, L. F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 16028–16034.
- [86] Andreu, J. S.; Vega, L. F. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 15398–15406.
- [87] Oliveira, M. B.; Crespo, E. A.; Llovell, F.; Vega, L. F.; Coutinho, J. A. P. *Fluid Phase Equilib.* **2016**, *426*, 100–109.
- [88] Canales, R. I.; Held, C.; Lubben, M. J.; Brennecke, J. F.; Sadowski, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 9885–9894.
- [89] Ji, X.; Held, C.; Sadowski, G. *Fluid Phase Equilib.* **2012**, *335*, 64–73.
- [90] Shen, G.; Held, C.; Lu, X.; Ji, X. *Fluid Phase Equilib.* **2015**, *405*, 73–82.
- [91] Köddermann, T.; Wertz, C.; Heintz, A.; Ludwig, R. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1944–1949.
- [92] Katsuta, S.; Imai, K.; Kudo, Y.; Takeda, Y.; Seki, H.; Nakakoshi, M. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 1528–1532.
- [93] Gmehling, J.; Li, J.; Schiller, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 178–193.
- [94] Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M. *AIChE J.* **1975**, *21*, 116–1128.
- [95] Hector, T.; Gmehling, J. *Fluid Phase Equilib.* **2014**, *371*, 82–92.
- [96] Padiuszyński, K.; Domańska, U. *Fluid Phase Equilib.* **2013**, *353*, 115–120.
- [97] Eckert, F.; Klamt, A. COSMOtherm, Version C3.0, Release 17.01; COSMOlogic GmbH & Co. KG, Leverkusen, Germany. 2017.
- [98] Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [99] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.
- [100] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [101] Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [102] Padiuszyński, K.; Okuniewski, M.; Domańska, U. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 7034–7046.

- [103] Paduszyński, K.; Okuniewski, M.; Domańska, U. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *117*, 18482–18491.
- [104] Paduszyński, K.; Okuniewski, M.; Domańska, U. *Fluid Phase Equilib.* **2015**, *403*, 167–175.
- [105] Paduszyński, K.; Okuniewski, M.; Domańska, U. *J. Chem. Thermodyn.* **2016**, *92*, 81–90.
- [106] Okuniewski, M.; Paduszyński, K.; Domańska, U. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 1296–1304.
- [107] Paduszyński, K.; Królikowski, M. *J. Mol. Liq.* **2017**, *221*, 726–736.
- [108] Paduszyński, K.; Królikowska, M. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 10133–10145.
- [109] Paduszyński, K.; Królikowska, M. *J. Mol. Liq.* **2016**, *221*, 235–244.
- [110] Królikowska, M.; Paduszyński, K.; Królikowski, M.; Lipiński, P.; Antonowicz, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 18316–18325.
- [111] Paduszyński, K.; Lukoshko, E. V.; Królikowski, M.; Domańska, U.; Szydłowski, J. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 543–551.
- [112] Paduszyński, K.; Lukoshko, E. V.; Królikowski, M.; Domańska, U. *J. Chem. Thermodyn.* **2015**, *90*, 317–326.
- [113] Lukoshko, E. V.; Mutelet, F.; Paduszyński, K.; Domańska, U. *Fluid Phase Equilib.* **2015**, *403*, 167–175.
- [114] Domańska, U.; Okuniewski, M.; Okuniewska, P.; Paduszyński, K.; Turowski, T. *Eur. Food Res. Technol.* **2015**, *240*, 1177–1186.
- [115] Domańska, U.; Paduszyński, K.; Królikowski, M.; Wróblewska, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 5736–5747.
- [116] Domańska, U.; Okuniewska, P.; Paduszyński, K.; Królikowska, M.; Zawadzki, M.; Więckowski, M. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 7689–7698.
- [117] Domańska, U.; Wlazło, M.; Paduszyński, K. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *196*, 71–81.
- [118] Okuniewski, M.; Paduszyński, K.; Domańska, U. *Fluid Phase Equilib.* **2016**, *422*, 66–77.

[119] Okuniewski, M.; Paduszyński, K.; Domańska, U. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 12928–12936.

[120] Okuniewski, M.; Paduszyński, K.; Domańska, U. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 9753–9761.

7. Podsumowanie dorobku i wskaźniki bibliometryczne

ORCID ID: 0000-0003-2489-6983

Researcher ID: G-8103-2011

Publikacje w czasopismach z listy filadelfijskiej

Liczba publikacji: 51 (w tym 26 po doktoracie)
Liczba cytowań (wg Scopus, 08.04.2019): łącznie 1085, w tym 889 niezależnych
po doktoracie 264, w tym 205 niezależnych
Indeks Hirscha: H = 19 (H = 17 bez autocytowań)
IF (2017): 154,905 (w tym 87,036 po doktoracie)

Komunikaty na konferencjach międzynarodowych

Referaty (wygłoszone w jęz. angielskim): 10
Plakaty: 23

Kamil Paduszyński