



UNIwersytet  
Warszawski

Wydział Chemii



Warszawa, 29.07.2019

Dr hab. Paweł Oracz  
tel.: (22) 55 26422  
poracz@chem.uw.edu.pl

## RECENZJA

**Osiągnięcia naukowego dra inż. Kamila Paduszyńskiego  
stanowiącego cykl publikacji pod wspólnym tytułem  
„*Od struktury do właściwości cieczy jonowych – zastosowanie korelacji  
empirycznych i modeli termodynamicznych*”  
oraz ocena dorobku naukowego, dydaktycznego i organizacyjnego w związku  
z postępowaniem habilitacyjnym**

Dr inż. Kamil Paduszyński uzyskał tytuł magistra inżyniera w 2009 roku na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Pracę magisterską, zatytułowaną „*Właściwości termodynamiczne dwuskładnikowych mieszanin alkilofosfoniowych cieczy jonowych z rozpuszczalnikami organicznymi*”, wykonał pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Urszuli Domańskiej. Praca ta została wyróżniona. Warto podkreślić, że studia ukończył z oceną celującą a pięcioletni program studiów zrealizował w cztery lata.

Stopień doktora nauk chemicznych uzyskał w 2013 roku. Praca doktorska nosiła tytuł „*Termodynamika cieczy jonowych – badania eksperymentalne oraz nowe modele matematyczne*” wykonana na Wydziale Chemicznym PW. Promotorem pracy była prof. zw. dr hab. inż. Urszula Domańska. Praca została wyróżniona i nagrodzona przez Prezesa Rady Ministrów w roku 2015.

Tematyka badawcza Habilitanta dotyczy cieczy jonowych, Chcąc krótko scharakteryzować zakres tematyczny można posłużyć się pięcioma pojęciami kluczowymi: ciecze jonowe, termodynamika chemiczna, równowagi fazowe, modelowanie (korelacja, symulacja, struktura, etc), separacja. Szerzej o tematyce i zakresie prowadzonych prac będzie poniżej.

Dorobek naukowy Habilitanta obejmuje łącznie 51 (obecnie 53) publikacji, z czego 26 (obecnie 28) po doktoracie. Z tego, 5 publikacji jest całkowicie samodzielnych, z pozostałych prac w 9. udział wynosi przynajmniej 90%, a z reszty w 18. udział przynajmniej 50%. Jest to bardzo wysoki poziom samodzielności. Wszystkie prace zostały opublikowane w renomowanych czasopiśmie z listy JCR z wysokim Impact Factorem. Sumaryczny IF (2017) wynosi 154,905 (po doktoracie 87,036) a łączna liczba cytowań wynosi 1085, w tym niezależnych 889 (po doktoracie, odpowiednio, 264 i 205). Wartość indeksu Hirscha wynosi 19 (17 bez autocytowań). Wszystkie te wskaźniki są bardzo wysokie a odstępy czasowe pomiędzy magisterium, doktoratem i habilitacją można uznać wręcz za wzorcowe.

Dr inż. Paduszyński aktywnie uczestniczy w międzynarodowych konferencjach. W dorobku ma 10 referatów i 23 postery, z czego aktywnie prezentował 9 referatów i 20 posterów. 6 referatów i 4 postery prezentowały wyniki dotyczące osiągnięcia naukowego

stanowiącego podstawę wniosku. Jeden z posterów został nagrodzony przez IUPAC w 2018 r. Ostatnie (chronologicznie najnowsze) 3 referaty i 9 posterów są samodzielne.

Habilitant ma w swoim dorobku udział w 10 projektach naukowo-badawczych (7 ukończonych a 3 z nich są nadal w realizacji), z czego w 2 projektach był, a w 1 jest, kierownikiem.

Reasumując, wszystko powyższe wskazuje, że Habilitant jest młodym, bardzo dynamicznie rozwijającym się, i dostatecznie samodzielnym naukowcem, który już znalazł swoje miejsce w międzynarodowym, co warto podkreślić, gronie pracowników naukowych.

## Ocena pracy habilitacyjnej

Osiągnięcie naukowe dra inż. Kamila Paduszyńskiego będące podstawą do przeprowadzenia postępowania habilitacyjnego stanowi cykl 8 publikacji pod wspólnym tytułem „*Od struktury do właściwości cieczy jonowych – zastosowanie korelacji empirycznych i modeli termodynamicznych*”. Całość jest poprzedzona autoreferatem (w języku polskim i angielskim).

Z tego cyklu, 4 publikacje są całkowicie samodzielne a dwie następne mają odpowiednio udziały wynoszące 95% i 90%. Dwie pozostałe mają udziały Habilitanta oszacowane na 60%. Biorąc pod uwagę oświadczenia współautorów i Habilitanta te pozostałe 40% dotyczy części eksperymentalnej. Nie umniejszając w żaden sposób wagi eksperymentu należy zauważyć, że kierunkiem badań w pracy jest wykorzystanie metod modelowania do opisu i przewidywania właściwości czystych cieczy jonowych i układów z tymi cieczami. W tej części można uznać, że wkład Habilitanta (pomysł, modelowanie, etc) wynosi 100%. We wszystkich publikacjach Habilitant jest pierwszym autorem oraz autorem korespondencyjnym.

Wszystkie prace cyklu zostały opublikowane w renomowanych czasopismach z listy JCR z wysokim Impact Factorem. Sumaryczny IF (2017) cyklu publikacji wchodzących w skład rozprawy habilitacyjnej wynosi 32,967, a łączna liczba cytowań niezależnych wynosi 93. Należy przy tym zauważyć, że 3 publikacje ukazały się w roku 2018 a 1 w 2019, toteż ich obecny wkład do cytowań jest jeszcze znikomy. Stąd też obydwa wskaźniki, sumaryczny IF i liczba cytowań niezależnych, są bardzo wysokie.

Badania właściwości czystych cieczy jonowych oraz układów zawierających ciecze jonowe stanowią nowoczesną i dynamicznie rozwijającą się gałąź wiedzy. Na dowód można przytoczyć zdanie T. Weltona „There is no doubt that ionic liquids have become a major subject of study for modern chemistry.” (Biophys. Rev., 2018). Jest prawdopodobnie w tym zdaniu sporo przesady, tym niemniej badania w tym zakresie należą „do górnej półki”. W autoreferacie Habilitant przedstawia krótkie omówienie cieczy jonowych z zakresem zastosowań z dziedziny chemii. Ważną konkluzją jest możliwość aplikacji cieczy jonowych jako selektywnych środków rozdzielających w procesach przemysłowych takich jak ekstrakcja w układach ciecz-ciecz, destylacja ekstrakcyjna, etc. Badania możliwości zastosowania cieczy jonowych w tych procesach wymagają ich charakterystyk fizykochemicznych, takich jak gęstość i lepkość, w szerokim zakresie zmienności parametrów  $P, T$ , oraz charakterystyk termodynamicznych, w tym danych odnośnie równowag fazowych. Zwracana jest uwaga na możliwość „programowania” właściwości cieczy jonowej. Habilitant, ograniczając rozważania jedynie do kombinacji 1:1 opublikowanych kationów i anionów, szacuje obecną możliwość zdefiniowania ok. 200 000 cieczy jonowych. Liczbę cieczy jonowych opisanych dotychczas w literaturze szacuje na rzędu 2000. Daje to wartość ok. 1% pokrycia. Chciałbym pochwalić trafność oszacowania, użytego zamiast bezrefleksyjnego powtarzania wartości  $10^{18}$

(!) podanej przez J.D. Holbrey'a i K.R. Seddona (choć oni wiedzieli o czym piszą). Zgadza się również z (pesymistycznym?) wnioskiem Habilitanta, iż „stosunek liczby opisanych do liczby wszystkich możliwych cieczy jonowych będzie się systematycznie zmniejszał”. W tej sytuacji istnieją trzy możliwości: ograniczamy się do dotychczas zbadanych układów, próbujemy wypełnić istniejące luki danymi eksperymentalnymi, lub poszukujemy metody, która pozwoli na podstawie istniejących danych uzupełnić „braki”. Dwie pierwsze możliwości muszą być odrzucone. Pierwsza z przyczyn oczywistych, druga z powodu niewykonalności takiego zadania („z uwagi na ograniczenia czasowe, ludzkie i finansowe” jak słusznie zauważa Habilitant). Pozostają metody obliczeniowe. Podejmowano rozliczne próby wykorzystując korelacje, „klasyczne” równania stanu, metody udziałów grupowych, modele oparte na mechanice/termodynamice statystycznej, modele „mieszane”, etc. Dla inżyniera chemika szczególnie wygodne, a zatem najchętniej używane, są metody udziałów grupowych. Pozwalają one na powiązanie właściwości układu z topologią/strukturą cząsteczek tworzących układ. U podstaw recenzowanej pracy legła idea opracowania i/lub zbadania narzędzi pozwalających na podstawie samej struktury chemicznej kationu i anionu, z ewentualnie prostymi danymi fizykochemicznymi czystych cieczy, przewidywać właściwości cieczy jonowych czystych i w mieszaninach. Poświęcone są temu prace [H1]-[H8].

Prace [H1] i [H2] łączy wspólna metodologia. W obydwu pracach wykorzystano empiryczne korelacje bazujące na koncepcji udziałów grupowych oraz tzw. metody uczenia maszynowego.

W [H1] wykorzystano metodę udziałów grupowych do korelacji lepkości dynamicznej czystych cieczy jonowych w zależności od temperatury i ciśnienia. Do korelacji zgromadzono cały dostępny materiał eksperymentalny. Utworzona została baza danych. Dane w bazie poddane zostały wnikliwej analizie i szczegółowej weryfikacji. Ciecze jonowe poddane zostały dekompozycji wykorzystując koncepcję udziałów grupowych. Obszerny materiał na ten temat został zamieszczony w materiałach dodatkowych (Supporting Information) publikacji. Do korelacji wykorzystano jednokierunkową dwuwarstwową (sztuczną) sieć neuronową (FFANN – Feed-Forward Artificial Neural Network). Podano podstawowe informacje na temat użytego modelu, architektury sieci, sposobu doboru danych do uczenia, sprawdzania (atestacji) i testowania. Uzyskane wyniki są „bardzo zadowolające”. Globalna wartość AARD (bezwzględne średnie odchylenie względne) wynosi 11,4%). Przy czym należy nadmienić, że AARD zależy od klasy cieczy i zmienia się od ok. 8% (c. pirydynowe) do ok. 20% (c. amoniowe).

Korelacje lepkości dynamicznej w zależności od temperatury (dla  $P/\text{MPa} = 0,1$ ) pojawiały się już w literaturze. Najlepszy konkurencyjny model, również wykorzystujący koncepcję udziałów grupowych, zaproponowany przez Gardasa i Coutinho (2008), odnosi się do mniejszej liczby kationów i anionów oraz stałego ciśnienia (atmosferycznego). Z porównania modeli wynika, że AARD dla porównywanych cieczy wynosi odpowiednio 7% i 21% (GC).

To co na pewno wyróżnia obecne podejście na tle dotychczasowych, niekiedy bardzo obiecujących (np. Gardas-Coutinho), prób, to wykorzystanie całego dostępnego materiału eksperymentalnego (oczywiście, poddanego szczegółowej weryfikacji). Wiąże się to z daleko większą uniwersalnością (zakresem cieczy jonowych) modelu. Drugim wyróżnikiem proponowanego modelu jest uzyskanie zależności ciśnieniowej, trzecim znacząco wyższa dokładność.

Wysoko oceniam zamieszczenie w ostatnim akapicie publikacji (przed Appendixem) rzetelnej oceny możliwej obniżonej wiarygodności proponowanego modelu w przypadku ekstrapolacji. Większość autorów pomija takie spostrzeżenia milczeniem.

W [H2] wykorzystano metodę udziałów grupowych do korelacji danych granicznych (w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim) współczynników aktywności rozpuszczalników

molekularnych w cieczach jonowy w zależności cieczy jonowej, rozpuszczalnika oraz od temperatury. Do korelacji zgromadzono cały dostępny materiał eksperymentalny. Utworzona została baza danych a wartości zostały poddane szczegółowej weryfikacji. Do utworzenia modelu wykorzystano trzy metody uczenia maszynowego: krokową wielokrotną regresję liniową SWMLR (Stepwise Multiple Linear Regression), jednokierunkową dwuwarstwową sieć neuronową (FFANN – Feed-Forward Artificial Neural Network) oraz wersję LSQ maszyny wektorów wspierających LSSVM (Least Squares Support Vector Machine). Podobnie jak w [H1], cieczy jonowe poddane zostały dekompozycji wykorzystując koncepcję udziałów grupowych. Udział rozpuszczalnika został uwzględniony poprzez deskryptory Abrahama występujące w korelacjach typu LSER (linear solvation-energy relationship) wyrażające właściwości rozpuszczalnika. Wartości tych parametrów są dostępne w ogólnodostępnych bazach danych i literaturze. Habilitant przeprowadził dokładną analizę porównawczą poszczególnych metod wraz z atestacją wewnętrzną i testami każdego z uzyskanych modeli. Zbadał wpływ kationu cieczy jonowej oraz chemicznej klasy rozpuszczalnika na dokładność przewidywania. Globalne wartości AARD wynoszą: ok. 35% dla metody SWMLR, 13% dla FFANN i ok. 12% dla LSSVM.

Testem uzyskanych modeli jest porównanie eksperymentalnych i obliczonych z wykorzystaniem uzyskanych modeli wartości selektywności w granicznym rozcieńczeniu dla (modelowych) układów benzenu z n-heksanem oraz tiofenu z n-heptanem. Z porównania metod wynika, iż w tym przypadku również model LSSVM daje najlepszą zgodność. Odpowiednie wartości AARD dla tego modelu i obydwu układów wynoszą odpowiednio 12,5% i 9,8%.

Wyróżnikiem [H2] jest wykorzystanie całego dostępnego materiału eksperymentalnego (po szczegółowej weryfikacji). Użycie udziałów grupowych dla IL i deskryptorów Abrahama dla rozpuszczalników daje proste deskryptory. Wynika z tego dużo większa uniwersalność modeli (wraz z zależnością temperaturową, której brak w części modeli literaturowych). Porównanie z (prawdopodobnie najlepszym) literaturowym modelem TDGC-LSER (Temperature-Dependent Group Contribution LSER) opublikowanym przez Muteleta i wsp. (2011) wypada nadzwyczaj korzystnie (szczególnie dla LSSVM). Model TDGC-LSER ma ograniczoną liczbę grup strukturalnych/funkcyjnych (w porównaniu do grup w [H2]) a wartości AARD uzyskane tą metodą dla porównywanych cieczy są kilkakrotnie wyższe.

Prace [H3] i [H4] stanowią naturalną kontynuację [H2]. Habilitant wykazuje w nich możliwości praktycznego wykorzystania modeli zaproponowanych do liczenia/przewidywania wartości granicznych (w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim) współczynników aktywności rozpuszczalników molekularnych w cieczach jonowy na podstawie struktury cieczy jonowej oraz (tablicowych/literaturowych) wartości deskryptorów Abrahama.

W [H3] podejmowany jest problem optymalnego doboru ekstrahenta w procesie ekstrakcyjnego odsiarczania benzyny. W tym celu wybrany został układ modelowy – tiofen + n-heptan. Dla układu modelowego wykonano obliczenia, w 308,15 K, wartości granicznych (w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim) selektywności dla wszystkich cieczy jonowych (1:1), które mogą być utworzone z 430 kationów i 60 anionów, wykorzystując model LSSVM ([H2]). Warto zaznaczyć, że z przebadanych 25 800 różnych cieczy jonowych wartości selektywności (obliczone z eksperymentalnych danych granicznych współczynników aktywności) były znane tylko dla kilkadziesiątu cieczy. Na tej podstawie zostały zaproponowane (zaprojektowane) 4 cieczy jonowe o możliwie najwyższej selektywności. Ciecze te zostały zsyntetyzowane, wyznaczono ich właściwości fizykochemiczne oraz diagramy ciecz-ciecz w układach IL + tiofen + n-heptan w 308,15 K. Wyznaczono wartości maksymalne granicznej selektywności i porównano je z danymi literaturowymi. W tym porównaniu zaproponowane cieczy jonowe znalazły się w pierwszej siódemce cieczy jonowych z najwyższymi wartościami maksymalnej granicznej selektywności.

Najważniejszym wnioskiem z [H3] jest stwierdzenie, że metody takie jak w [H2] mogą wydatnie wspomóc proces poszukiwania cieczy jonowej o pożądanych właściwościach.

Pracę publikowaną w [H4] można traktować jako kontynuację [H2] i [H3]. Dla wybranego w [H3] tiocyjanianu 1-(3-cyjanopropylo)-1-metylo pirolidyniowego wykonane zostały standardowe pomiary granicznego współczynnika aktywności dla 45 rozpuszczalników w zakresie temperatur (318,15 - 358,15) K, co 10 K. Niestety, nie udało się wyznaczyć wartości dla n-heptanu. Natomiast dostępne są wartości od n-oktanu do n-dodekanu. Wykazane zostało, że badana ciecz jonowa wykazuje najwyższą graniczną selektywność dla układu tiofen/n-oktan (z wszystkich cieczy z opublikowanymi danymi granicznego współczynnika aktywności). Z tego Habilitant konkluduje, że dla układu z n-heptanem wynik byłby taki sam. Analiza uzyskanych wyników pozwala, na przynajmniej częściowe, wyjaśnienie wpływu struktury cieczy jonowej na siłę i naturę oddziaływania pomiędzy cieczą jonową i rozpuszczalnikiem. Dane były również analizowane wykorzystując metody LSER, RST i COSMO-RS.

Podczas projektowania procesów rozdzielania niezbędnym etapem jest wyznaczanie/obliczanie diagramów fazowych. Praca [H5] prezentuje analizę zastosowania termodynamicznego równania stanu PC-SAFT do opisu diagramów fazowych z udziałem cieczy jonowych, w tym konkretnym przypadku, równowag ciecz-ciecz. (PC-SAFT – perturbed-chain statistical associating fluid theory). Autoreferat na str. 19-21 podsumowuje podstawowe cechy tego równania. Na str. 22-24 rozważane są trzy zasadnicze pytania które musiał rozwiązać Habilitant. Podsumowując Habilitant przyjął, że ciecz jonowa będzie traktowana jako para jonowa a parametry „materiałowe” będą dobierane do danych gęstości i wyliczonych wartościach parametru rozpuszczalności Hildebrada. Dla układów wieloskładnikowych parametry odnoszą się do mieszaniny jako całości. W stosownych wyrażeniach występują człony krzyżowe. Aby poprawić dokładność dla każdej pary występują tzw. parametry binarne (czasami zwane poprawkami binarnymi). Habilitant przetestował trzy strategie odnośnie oszacowania parametrów (poprawek) binarnych. Pierwsza, nr 0 w [H5], to założenie braku jakichkolwiek poprawek. Druga, nr 1 w [H5], to oszacowanie poprawek z wykorzystaniem danych odnośnie granicznych współczynników aktywności w przypadku obecności cieczy jonowej, natomiast przy braku cieczy jonowej wykorzystanie równomolowej wartości  $g^E$  liczonej z wykorzystaniem modelu udziałów grupowych UNIFAC (Do). Trzecia strategia, nr 2 w [H5], to wykorzystanie granicznych współczynników aktywności liczonych metodą UNFAC (Do). Pierwsza i trzecia strategia to obliczenia czysto predykcyjne. Druga, nr 1, może być również predykcyjna jeżeli do obliczeń granicznego współczynnika aktywności w obecności cieczy jonowej wykorzystają metodę LSSVM z [H2]. Habilitant w [H5] użył w drugiej metodzie wartości eksperymentalnych. Utworzona została baza ponad 900 diagramów, w większości ternarnych. Do porównania wykorzystana została baza 477 diagramów trójskładnikowych. Ograniczenia wynikły z przyczyn obiektywnych (brak parametrów PC-SAFT, brak odpowiednich granicznych współczynników aktywności, brak odpowiednich grup i/lub parametrów UNIFAC). Porównanie obliczeń z eksperymentem wykazało dla strategii nr 0 występowanie diagramów innego typu niż wynikało to z pomiarów. Globalny wyliczony RMSE (Root Mean Square Error) wynosił odpowiednio 0,151, 0,058 i 0,079. Wyniki dla strategii nr 2 są zadowalające i nie odbiegają zbytnio od wyników strategii nr 1 (najlepsze wyniki). Habilitant wykazał, że zaproponowana metodologia pozwala przewidywać układy z trzema fazami ciekłymi oraz układy wieloskładnikowe (więcej niż trzy składniki). Metodologia zastosowana do układów modelowych IL + toluen + n-heptan i IL + tiofen + n-heptan daje bardzo obiecujące wyniki. Habilitant konkluduje „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.”. Dotychczasowe wyniki dla strategii nr1 i 2 są bardzo obiecujące.

W kontekście uzyskanych wyników nie ma przeszkód aby oczekiwać, że wykorzystanie strategii, nr 1, czyli użycie metody LSSVM [H2] do obliczeń granicznego współczynnika aktywności w obecności cieczy jonowej pozwoli uzyskać dokładność porównywalną (a może lepszą) do strategii nr 2. Metoda SAFT stanie się wówczas predykcyjną z wykorzystaniem struktury cieczy jonowych (udziały grupowe w obliczeniach granicznego współczynnika aktywności metodą LSSVM) i struktury rozpuszczalnika (w metodzie UNIFAC).

Prace [H6]-[H8] dotyczą aplikacji metody COSMO-RS do współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim oraz diagramów równowag fazowych ciecz-ciecz. COSMO-RS – conductor-like screening for Real Solvents. „Podejście to łączy metody mechaniki kwantowej i termodynamiki statystycznej”. Zaletą tego podejścia jest brak parametrów adjustowanych do danych eksperymentalnych. Metoda jest czysto predykcyjną. Jak zauważa Habilitant „nie przedstawiono do tej pory szczegółowej weryfikacji oraz dyskusji dokładności jej przewidywań”. Habilitant zajął się więc sprawdzenia możliwości predykcyjnych tej metody w obliczeniach właściwości występujących w [H1]-[H5]. W obliczeniach przeprowadzono również porównanie schematów obliczeniowych różniących się bazą funkcyjną (TZVP i TZVPD) oraz metodą generowania wnęki rozpuszczalnikowej (COSMO i FINE).

W [H6] analizowana była dokładność przewidywania granicznych (w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim) współczynników aktywności. Podstawą była baza rozszerzona w stosunku do [H2]. Habilitant przeanalizował wpływ rodzaju kationu cieczy jonowej oraz grupy (rodziny chemicznej) substancji na dokładność przewidywań. Uzyskane wartości RMSE są różne w zależności od rdzenia kationu ale rozkłady odchyłeń wyglądają podobnie. Badana była poprawność przewidywania zależności temperaturowej granicznych współczynników aktywności. Z zależności tej wyznaczana jest graniczna wartość entalpii mieszania substancji rozpuszczonej. Jej znak jest powiązany z oddziaływaniami w roztworze. Oszacowanie skuteczności w klasyfikacji pod względem znaku ( $\pm$ )  $h_i^{E,\infty}$  wynosi ok. 70%. Dokładność bliską 100% uzyskuje się dla alkanów, cykloalkanów, alkenów, alkoholi i wody. Metoda COSMO-RS nie odtwarza ujemnych wartości dla węglowodorów aromatycznych (ok. 30%) i alkinów (ok. 45%). (W wersji angielskiej autoreferatu został opuszczony, występujący w wersji polskiej, akapit dotyczący tych wniosków).

Badając wpływ poziomu obliczeń Habilitant wykazał, że znacznie wyższy koszt obliczeń BP-TZVPD-FINE nie przekłada się znacząco na poprawę przewidywania.

W [H7] przedstawiono możliwości predykcyjne metod COSMO-RS dla diagramów fazowych równowag ciecz-ciecz w układach trójskładnikowych z cieciami jonowymi. Metodyka była podobna do [H5]. Wykazano, iż dokładność obliczeń może znacząco zależeć od natury chemicznej układu. Wykazano, że obliczenia na poziomie BP-TZVP-COSMO są dokładniejsze. Istotnym spostrzeżeniem, zdaniem Habilitanta, jest znacząca poprawa dokładności przewidywań w układach z organicznymi związkami siarki/azotu i węglowodorami dla poziomu BP-TZVPD-FINE. Tylko w tym przypadku poprawnie generowane były diagramy z dwiema lukami mieszalności w podukładach IL + węglowódor i IL + związek siarki/azotu. Obliczenia dla BP-TZVP-COSMO generowały tylko pierwszą lukę. Jest to bardzo ważna wskazówka dla potencjalnych projektantów ekstrakcyjnego odsiarczania paliwa z wykorzystaniem cieczy jonowych planujących użycie metody COSMO-RS.

W [H8] przeprowadzono obliczenia w celu wskazania cieczy jonowej, która mogłaby być zastosowana w ekstrakcyjnym wydzielaniu 2-fenyletanol, PEA, z roztworów wodnych. Dla zebranych danych eksperymentalnych IL + PEA + woda (21 cieczy jonowych, 282 ciecziw równowagi) zostały wygenerowane metodą COSMO-RS diagramy fazowe dla

wszystkich układów. Wyniki okazały się „bardzo zadowolające”. Obliczenia dla dwóch baz funkcyjnych wykazały, że poziom BP-TZVP-COSMO dał dużo lepsze wyniki dla dużo większej liczby układów. Obliczenia dla par (1:1) kationów i anionów pozwoliły wskazać ciecze jonowe (kationy i aniony) o potencjalnie najwyższej selektywności. Habilitant konkluduje, że ciecze te nie były dotychczas sprawdzane jako ekstrahenty do rozdzielania PEA od wody. Stąd [H8] daje ceną wskazówkę potencjalnym badaczom.

Wszystkie trzy prace zawierają cenne spostrzeżenia oraz wskazówki dla potencjalnych projektantów chcących wykorzystać metodę COSMO-RS w swoich pracach projektowych. Wysoko oceniam ich poziom merytoryczny.

I jeszcze mała uwaga. Rysunek 3 w [H6] może stanowić wizualne uzasadnienie, iż w przypadku COSMO-RS mamy do czynienia w punkcie wyjściowym z topologią (strukturą) molekuly.

Zarówno autoreferaty (wersja polska i angielska) jak i publikacje są przygotowane bardzo starannie. Tym niemniej, z obowiązku recenzenta, pokrótce wymienię podstawowe dostrzeżenia w nich niedostatki/błędy. Mniej ważne zostały pominięte.

1. IUPAC, już od dawna, zaleca stosowanie nazw „energia Helmholtza” i „energia Gibbsa” zamiast, uważanych za przestarzałe, „energii swobodnej” i „entalpii swobodnej”. Obydwie przestarzałe nazwy występują w polskiej wersji autoreferatu (str. 20 i 22 oraz 10 i 24). W wersji angielskiej występują ich angielskie odpowiedniki (str. 18 i 20 oraz 9). W [H5] występują natomiast „twory pośrednie” odpowiednio „Gibbs free energy” i „Helmholtz free energy”. Również nie zalecane. Niestety wiele czasopism nadal toleruje (zaleca?) starą nomenklaturę.
2. Przed funkcjami nadmiarowymi nie powinien występować znak  $\Delta$ . Funkcja nadmiarowa już sama w sobie jest „zmianą”. Łatwo zauważyć, że jest to, niestety, przyjęty (lub tolerowany) zwyczaj przynajmniej w publikacjach dotyczących cieczy jonowych. (autoreferat – wersja polska, str.28; [H4], [H6])
3. W wersji polskiej autoreferatu, str. 28 oraz [H4] i [H6] występują graniczne cząstkowe nadmiarowe funkcje substancji rozpuszczonej, głównie entalpii. Dla entalpii ta wielkość została oznaczona jako  $\Delta h^{E,\infty}$ , jednakże wielkość cząstkowa odnosi się do konkretnej substancji,  $i$ , a więc powinna posiadać indeks  $i$ . Biorąc pod uwagę punkt 2. należałoby napisać  $h_i^{E,\infty}$ , gdzie  $i$  oznacza substancję rozpuszczoną. Dotyczy to również innych funkcji cząstkowych użytych w [H4] i [H6].
4. W [H6] powyższe uwagi odnośnie indeksu dotyczą również wielkości we wzorach (1)-(3). Nie ma tego kłopotu w [H7].
5. Współczynnik aktywności, ściśle biorąc, nie jest wielkością cząstkową ale funkcją wielkości cząstkowej (cząstkowego molowego nadmiaru potencjału chemicznego). Odnosi się zawsze do określonej substancji stąd również powinien posiadać indeks, przynajmniej wszędzie tam, gdzie nie oznacza symbolizuje klasy, np. na wykresie 4 w [H6].

### Ocena pozostałego dorobku naukowego

Pozostały dorobek Habilitanta to 43 (obecnie 45) publikacji z sumarycznym IF (2017) równym 121,940 oraz 796 cytowaniami niezależnymi (średnio 18,5 na publikację). Wskaźniki te są bardzo wysokie i mówią same za siebie. Prace w zdecydowanej większości dotyczą cieczy jonowych oraz modelowania tych związków. W pracach nad modelowaniem, poza metodami opisywanymi powyżej, wykorzystywano również równania oparte na koncepcji ułamka lokalnego, NRTL i UNIQUAC, klasyczne kubiczne równania stanu, teorie sieciowe, NRHB i LCT. Habilitant ma swój udział (jak sam zaznacza- „skromny”) w rozszerzaniu metody udziałów grupowych UNIFAC (Do). Włączając do tego równanie PC-SAFT, metodę

COSMO-RS oraz korelacje, np. typu QSPR czy z wykorzystaniem tzw. uczenia maszynowego, np. sieci neuronowe, uzyskamy bardzo szeroki zakres wykorzystywanych metod. Zakres ten w zamierzeniach Habilitanta (Autoreferat, str. 31) ma być dalej poszerzany.

### **Ocena działalności dydaktycznej i organizacyjnej**

Habilitant jest od stycznia 2014 roku adiunktem Wydziału Chemicznego PW i tu prowadził i prowadzi wszystkie swoje zajęcia dydaktyczne. Prowadzi(ł) zajęcia dla I i II stopnia oraz dla studiów doktoranckich (na PW):

W ramach dydaktyki prowadzi(ł): ćwiczenia rachunkowe (audytoryjne) z chemii fizycznej, laboratorium termodynamiki i chemii fizycznej; wykład i laboratorium komputerowe na temat Fizykochemii roztworów i równowag fazowych II; wykład i laboratorium komputerowe na temat Modelowania obiektów fizykochemicznych; wykład i ćwiczenia audytoryjne z chemii fizycznej; laboratorium komputerowe Podstawy programowania w środowisku MATLAB/Octave w ramach oferty dla studiów doktoranckich na PW; oraz laboratorium komputerowe Informatyka przemysłowa.

Prowadził 4 prace dyplomowe (2 inżynierskie i 2 magisterskie). Jest również promotorem pomocniczym w przewodzie doktorskim mgra inż. Marcina Okuniewskiego.

Zajęcia te Habilitant musiał prowadzić wzorowo jeżeli w 2015 roku, na podstawie ankiet studenckich, otrzymał Dyplom Dziekana.

Habilitant jest aktywnym recenzentem w 6 prestiżowych czasopismach naukowych: Journal of Molecular Liquids (Elsevier), Journal of Chemical Thermodynamics (Elsevier), Fluid Phase Equilibria (Elsevier), Journal of Chemical and Engineering Data (ACS), Industrial and Engineering Chemistry and Research (ACS) oraz Journal of Physical Chemistry B (ACS). Zgodnie z załączonymi szacunkami recenzuje ok. 10 prac rocznie; w sumie ok. 70 zrecenzowanych artykułów.

Członek rady doradczej (Editorial Advisory Board) czasopisma Journal of Chemical and Engineering Data w latach 2015–2016, 2018–2020.

### **Wniosek końcowy**

Habilitant w swojej pracy naukowej zajmuje się na wskroś nowoczesną tematyką twórczo wykorzystując nowoczesne narzędzia obliczeniowe (z zakresu termodynamiki chemicznej, mechaniki/termodynamiki statystycznej oraz mechaniki kwantowej). Wykazuje się umiejętnością wyławiania istotnych problemów. Należy również docenić duży dorobek naukowy oraz dojrzałość naukową.

Biorąc powyższe pod uwagę, wraz z wyrażanymi powyżej opiniami częściowymi, uważam, że dorobek naukowy, rozprawa habilitacyjna oraz działalność dydaktyczna Pana dra inż. Kamila Padaszyńskiego spełniają wszystkie wymagania stawiane rozprawom habilitacyjnym określonym w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. z 2017r. poz. 1789) wraz z późniejszymi zmianami i wnioskuje o dopuszczenie Pana dra inż. Kamila Padaszyńskiego do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

