

Załącznik nr 2

Autoreferat

Dr inż. Marta Królikowska
Politechnika Warszawska
Wydział Chemiczny
Katedra Chemii Fizycznej

***„Ciecze jonowe w technologii chłodnictwa absorpcyjnego –
badania fizykochemiczne i termodynamiczne”***

Warszawa, 2019

Spis treści

1. Imię i nazwisko	5
2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe	5
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	5
4. Działalność naukowo-badawcza	6
5. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 ze zm.)	9
5.1. Tytuł osiągnięcia naukowego	9
5.2. Wykaz opublikowanych prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego	9
5.3. Wprowadzenie	13
5.4. Cel naukowy badań	23
5.5. Dyskusja wyników i wnioski	26
5.6. Podsumowanie	58
5.7. Przyszłe cele badawcze	60
6. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej	60
7. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych i popularyzujących naukę	62
8. Wykaz międzynarodowych i krajowych nagród przyznanych za działalność naukową	69
9. Podsumowanie dorobku naukowego i wskaźniki bibliometryczne	70

1. Imię i nazwisko

Imię i nazwisko: Marta Królikowska (*de domo* Laskowska)

Numer ORCID 0000-0001-6534-4427

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

Doktor nauk chemicznych (2011) stopnień nadany uchwałą Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej z dnia 22 marca 2011. Rozprawa doktorska zatytułowana: *Tiocyanianowe ciecze jonowe - właściwości fizykochemiczne i termodynamiczne w układach dwuskładnikowych*. Promotor: prof. dr hab. inż. Urszula Domańska-Żelazna; recenzenci: prof. dr hab. Jerzy Szydłowski (Uniwersytet Warszawski), prof. dr hab. inż. Andrzej Lewandowski (Politechnika Poznańska). Praca wyróżniona.

Magister inżynier (2007) tytuł zawodowy w zakresie technologii tworzyw sztucznych uzyskany dn. 05.07.2007 na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Tytuł pracy *Badanie równowag fazowych ciecz-ciecz oraz ciecz-ciało stałe w układach soli 1-etylo-3-metyloimidazoliowej ([EMIM][EtSO₄])*. Kierujący pracą: prof. dr hab. inż. Urszula Domańska-Żelazna, recenzent: dr hab. inż. Wojciech Fabianowski (Politechnika Warszawska). Informacje dodatkowe: pięcioletni program studiów zrealizowany w ciągu czterech lat, wyniki pracy magisterskiej opublikowane w postaci dwóch artykułów w czasopismach z listy JCR.

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych

01.05.2011–	Adiunkt mianowany w Katedrze Chemii Fizycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska
01.10.2010–30.04.2011	Asystent naukowo – dydaktyczny w Katedrze Chemii Fizycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska

4. Działalność naukowo – badawcza

Przed uzyskaniem stopnia doktora (lata 2007–2011)

Po ukończeniu studiów magisterskich, w 2007 roku podjęłam studia doktoranckie na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Prace badawcze, które wykonałam w Laboratorium Termodynamiki Stosowanej w Katedrze Chemii Fizycznej dotyczyły charakterystyki termodynamicznej i fizykochemicznej cieczy jonowych i ich układów dwuskładnikowych z rozpuszczalnikami organicznymi. Głównym celem prowadzonych badań było poszukiwanie cieczy jonowych, najlepszych z punktu widzenia przyszłościowego zastosowania w procesach ekstrakcyjnych, zwłaszcza do rozdzielania węglowodorów alifatycznych od aromatycznych oraz wydzielania związków siarki z paliw.

Część doświadczalna prowadzonych prac obejmowała pomiary: (1) właściwości termofizycznych cieczy jonowych metodą DSC, (2) równowag fazowych (ciecz + ciecz) i (ciecz + ciało stałe) metodą dynamiczną i spektroskopową, (3) współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim metodą chromatografii gazowo–cieczowej oraz (4) właściwości fizykochemicznych tj. gęstość, lepkość i napięcie powierzchniowe w funkcji temperatury i składu. Przedmiotem zainteresowania była seria tiocyjanianowych cieczy jonowych z kationem imidazoliowym, pirydyniowym, pyrrolidyniowym i piperidyniowym.

Najważniejszym osiągnięciem przedłożonej pracy było uzyskanie bardzo wysokich wartości współczynników selektywności w procesach rozdzielania węglowodorów alifatycznych od aromatycznych oraz tiofenu (modelowego związku siarki) od węglowodorów alifatycznych. Uzyskane wartości selektywności były najwyższe spośród publikowanych dotychczas dla innych cieczy jonowych oraz NMP i sulfolanu, rozpuszczalników stosowanych na skalę przemysłową w rozpatrywanych procesach ekstrakcyjnych. Przeprowadzone analizy wskazują na wysoki potencjał przyszłościowego zastosowania tego typu cieczy jonowych w podejmowanych problemach ekstrakcyjnych. Z punktu widzenia projektowania technologicznego i szacowania kosztów aparatury i procesu ekstrakcyjnego, wiedza na temat właściwości fizykochemicznych i termofizycznych jest pożądana. Dlatego tego typu pomiary z użyciem cieczy jonowych i ich układów zostały wykonane w ramach realizacji tematu pracy doktorskiej.

Wyniki badań prowadzonych przed uzyskaniem stopnia doktora zostały opublikowane w cyklu 19 artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej i zaprezentowane jako 7 komunikatów konferencyjnych. Szczegółowy wykaz dorobku naukowego w latach (2007–2011) przedstawiłam w **Załączniku 4** do wniosku.

Po uzyskaniu stopnia doktora (lata 2011–2019)

Po uzyskaniu stopnia doktora, zostałam mianowana na stanowisko adiunkta w Katedrze Chemii Fizycznej Wydziału Chemicznego. Już na etapie początkowym zostałam kierownikiem projektu SONATA 1 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki. Przedmiotem moich zainteresowań pozostały ciecze jonowe. Rozpoczęłam jednak poszukiwania nowych układów cieczy jonowych z wodą pod kątem przyszłościowego zastosowania w technologii chłodnictwa absorpcyjnego. Głównym celem projektu i podjętych przeze mnie badań były analiza, korelacja i pomiary właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych cieczy jonowych i ich roztworów wodnych do zastosowań jako płyny robocze w chłodnictwie, alternatywne do komercyjnie stosowanego układu {LiBr + woda}. W ramach realizacji projektu została wykonana synteza serii cieczy jonowych i ich charakterystyka termofizyczna metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej i termogravimetryczną. Przeprowadziłam obszerne badania i analizę w zakresie równowag fazowych (ciecz + ciało stałe), (ciecz + ciecz) i (ciecz + para), nadmiarowej entalpii mieszania oraz pojemności cieplnej w układach dwuskładnikowych cieczy jonowych z wodą. Prowadzone prace dotyczyły także analizy i korelacji pomiarów gęstości i lepkości badanych układów dwuskładnikowych. Zgromadzona obszerna baza danych eksperymentalnych i ich korelacja, pozwoliły na dokonanie analizy i oszacowanie możliwości zastosowania badanych układów w technologii chłodnictwa absorpcyjnego. Ponadto, we współpracy z pracownikami KChF wykonaliśmy symulację modelowego obiegu chłodniczego, która umożliwiła wyznaczenie wartości współczynnika wydajności chłodniczej modelowej chłodziarki absorpcyjnej (COP). Dzięki temu wytypowałam najlepszy układ {ciecz jonowa + woda} analizowany w ramach prowadzonych prac badawczych. Dodatkowo, z porównania uzyskanych wartości COP z dostępnymi danymi literaturowymi dla innych cieczy jonowych oraz {LiBr + woda}, komercyjnie stosowanym na skalę przemysłową płynem roboczym, możliwe było określenie wpływu struktury cieczy jonowych na wartości COP, a także wytypowanie najlepszych cieczy jonowych do zastosowania jako absorbenty w technologii chłodnictwa absorpcyjnego.

W toku prowadzonych badań i zgłębiania tematu zrodził się nowy pomysł – nie tylko związany z poszukiwaniem nowych układów, ale udoskonaleniem istniejącego układu chłodniczego {LiBr + woda}. Prace w tym obszarze realizuję jako kierownik projektu „Juventus Plus” finansowanego ze środków Ministerstwa Nauki i szkolnictwa Wyższego. Głównym celem prowadzonych prac jest poszukiwanie dodatków umożliwiających

polepszenie właściwości wodnego roztworu bromku litu, w tym głównie wpływających na obniżenie temperatury jego krystalizacji. Prowadzone prace dotyczą możliwości wykorzystania głównie cieczy jonowych, ale także eterów koronowych, glikoli czy jonów obojnaczych jako dodatków do układu {LiBr + woda}. Warto podkreślić, że tego typu badania z użyciem cieczy jonowych są nowością naukową na arenie międzynarodowej. Wstępne prace prowadzone w tym zakresie przedstawiam w cyklu publikacji, wchodzących w skład przedłożonego osiągnięcia naukowego.

Tematyka obu projektów jest niezwykle aktualna i w szerszym kontekście związana jest z aspektem ochrony środowiska. Dotychczasowe badania prowadzone nad absorpcyjnymi urządzeniami chłodniczymi pomogły znacznie zwiększyć efektywność ich pracy. Zastosowanie nowych układów oraz modyfikacja powszechnie stosowanych, a także ulepszanie konstrukcji tych urządzeń spowodują poprawę ich efektywności, a co za tym idzie możliwość wyeliminowania droższych w eksploatacji i mniej ekologicznych urządzeń sprężarkowych. Prowadzone badania, o charakterze podstawowym mają ścisły związek z przyszłościowymi zastosowaniami technologicznymi cieczy jonowych zarówno jako absorbentów jak i dodatków w technologiach chłodzenia. Wyniki prezentowane w postaci monotematycznego cyklu publikacji, będącego przedmiotem osiągnięcia naukowego stanowią liczący się wkład w danej dyscyplinie w Polsce i na świecie.

Poza głównym obszarem zainteresowania, przedstawionym dotychczas, równolegle prowadziłam prace w ramach innych projektów badawczych realizowanych w naszym zespole. Wyniki prac prowadzonych po uzyskaniu stopnia doktora (lata 2011–2019) są przedmiotem łącznie 40 publikacji i 25 wystąpień konferencyjnych. Szczegółową listę publikacji i wystąpień konferencyjnych po uzyskaniu stopnia doktora przedstawiam w **Załączniku 4** do wniosku.

5. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 ze zm.)

5.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Na osiągnięcie naukowe składa się cykl 19 jednotematycznych publikacji o wspólnym tytule:

Ciecze jonowe w technologii chłodnictwa absorpcyjnego **– badania fizykochemiczne i termodynamiczne.**

5.2. Wykaz opublikowanych prac naukowych wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

Na jednotematyczny cykl publikacji naukowych stanowiących osiągnięcie naukowe składa się **19 artykułów**, wybranych spośród **40 prac** opublikowanych w latach 2011–2019 w czasopismach z listy filadelfijskiej, w których jestem autorem lub współautorem. Wybrane prace były cytowane **255** – krotnie (w tym **169** cytowań niezależnych, dane z dnia 27.09.2019 wg. Web of Science). Sumaryczny współczynnik oddziaływania (Impact Factor) jednotematycznego cyklu prac wynosi **55,323**, sumaryczna ilość punktów z listy czasopism MNiSW z dnia 31.07.2019 roku wynosi **1780**, a indeks Hirscha **11**, co podsumowałam w Tabeli 1.

Oświadczenia współautorów, określające indywidualny wkład każdego z nich w publikacjach [H1–H19] oraz wkład wniesiony przez habilitanta stanowią treść **Załącznika 5 i 6** do wniosku.

☒ – jako autor korespondencyjny

H1. M. Królikowska[☒], M. Karpińska, M. Zawadzki, Phase equilibria study of the binary systems (*N*-hexylisoquinolinium thiocyanate ionic liquid + organic solvent, or water), *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 4292–4299.

H2. M. Królikowska[☒], K. Padászyński, T. Hofman, J. Antonowicz, Heat capacities and excess enthalpies of the (*N*-hexylisoquinolinium thiocyanate ionic liquid + water) binary systems, *J. Chem. Thermodyn.* 55 (2012) 144–150.

- H3. M. Królikowska**[✉], K. Paduszyński, M. Zawadzki, Measurements, correlations and predictions of thermodynamic properties of binary mixtures of *N*-octylisoquinolinium thiocyanate and its aqueous solutions, *J. Chem. Eng. Data* 58 (2013) 285–293.
- H4. M. Królikowska**[✉], M. Karpińska, M. Zawadzki, Phase equilibria study of (ionic liquid + water) binary mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 354 (2013) 66–74.
- H5. M. Królikowska**[✉], M. Zawadzki, M. Królikowski, Physicochemical and thermodynamic study on aqueous solutions of dicyanamide-based ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.* 70 (2014) 127–137.
- H6. M. Królikowska**[✉], The influence of the ionic liquid structure on mutual solubility with water, *Fluid Phase Equilib.* 361 (2014) 273–281.
- H7. M. Królikowska**[✉], P. Lipiński, D. Maik, Density, viscosity and phase equilibria study of {ethylsulfate-based ionic liquid + water} binary systems as a function of temperature and composition, *Thermochim. Acta* 582 (2014) 1–9.
- H8.** M. Zawadzki[✉], **M. Królikowska**, P. Lipiński, Physicochemical and thermodynamic characterization of *N*-alkyl-*N*-methylpyrrolidinium bromide ionic liquids and its aqueous solutions as a function of temperature, *Thermochim. Acta* 589 (2014) 148–157.
- H9. M. Królikowska**[✉], K. Paduszyński, M. Królikowski, P. Lipiński, J. Antonowicz, Vapor-liquid phase equilibria and excess thermal properties of binary mixtures of ethylsulfate - based ionic liquids with water: new experimental data, correlations and predictions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 18316–18325.
- H10.** M. Zawadzki[✉], **M. Królikowska**, J. Antonowicz, P. Lipiński, M. Karpińska, Physicochemical and thermodynamic properties of the {1-alkyl-1-methylmorpholinium bromide, [C₁C_{n=3,4,5}MOR]Br, or 1-methyl-1-pentylpiperidinium bromide, [C₁C₅PIP]Br + water} binary systems, *J. Chem. Thermodyn.* 98 (2016) 324–337.
- H11. M. Królikowska**[✉], M. Zawadzki, U. Domańska, D. Ramjugernath, P. Naidoo, The density, viscosity and excess properties of aqueous mixtures of carboxylic-based ionic liquids. The influence of temperature and composition, *J. Chem. Thermodyn.* 109 (2017) 71–81. (Special Issue)
- H12. M. Królikowska**[✉], M. Zawadzki, Physicochemical properties of tri(butyl)ethylphosphonium diethylphosphate aqueous mixtures, *J. Mol. Liq.* 249 (2018) 153–159.

- H13.** M. Królikowska[✉], M. Zawadzki, Transport properties and thermodynamic characterization of morpholinium – based ionic liquids and its aqueous solutions, *J. Mol. Liq.* 251 (2018) 358–368.
- H14.** M. Królikowska[✉], M. Zawadzki, M. Skonieczny, The influence of bromide-based ionic liquids on solubility of {LiBr (1) + water (2)} system. Experimental (solid + liquid) phase equilibrium data, *J. Mol. Liq.* 265 (2018) 316–326.
- H15.** M. Królikowska[✉], M. Zawadzki, The experimental study on influence of zwitterionic compounds on solubility of lithium bromide in water, *Fluid Phase Equilib.* 475 (2018) 18–24. (Special Issue)
- H16.** M. Królikowska[✉], T. Hofman, The influence of bromide-based ionic liquids on solubility of {LiBr (1) + water (2)} system. Experimental (solid + liquid) phase equilibrium data. Part 1, *J. Mol. Liq.* 273 (2019) 606–614.
- H17.** M. Królikowska[✉], M. Zawadzki, T. Kuna, Physicochemical and thermodynamic properties of the {1-alkyl-1-methylpiperidinium bromide, [C₁C_{n=2,4}PIP][Br], or 1-butylpyridinium bromide, [C₄Py][Br], or tri(ethyl)butylammonium bromide [N_{2,2,2,4}][Br] + water} binary systems, *Thermochim. Acta* 671 (2019) 220–231.
- H18.** M. Królikowska[✉], K. Romańska, The experimental study on influence of crown ethers and glycols on mutual solubility of lithium bromide in water, *Fluid Phase Equilib.* 483 (2019) 175–181.
- H19.** M. Królikowska[✉], K. Padaszyński, M. Zawadzki, (Vapor + liquid) phase equilibria of aqueous solution of bromide - based ionic liquids - measurements, correlations and application to absorption cycles, *Fluid Phase Equilib.* 494 (2019) 201–211.

Tabela 1. Jednotematyczny cykl publikacji Ciecze jonowe w technologii chłodnictwa absorpcyjnego – badania fizykochemiczne i termodynamiczne – podsumowanie

Dane bibliometryczne artykułu w czasopismach z bazy Journal Citation Reports		IF ₂₀₁₈	Ilość cytowań	Punktacja MNiSzW 2019
H1	M. Królikowska, M. Karpińska, M. Zawadzki, <i>J. Phys. Chem. B</i> 116 (2012) 4292–4299.	2,923	18	100
H2	M. Królikowska, K. Paduszynski, T. Hofman, J. Antonowicz, <i>J. Chem. Thermodyn.</i> 55 (2012) 144–150.	2,290	22	100
H3	M. Królikowska, K. Paduszynski, M. Zawadzki, <i>J. Chem. Eng. Data</i> 58 (2013) 285–293.	2,298	28	70
H4	M. Królikowska, M. Karpińska, M. Zawadzki, <i>Fluid Phase Equilib.</i> 354 (2013) 66–74.	2,514	28	100
H5	M. Królikowska, M. Zawadzki, M. Królikowski, <i>J. Chem. Thermodyn.</i> 70 (2014) 127–137.	2,290	39	100
H6	M. Królikowska, <i>Fluid Phase Equilib.</i> 361 (2014) 273–281.	2,514	25	100
H7	M. Królikowska, P. Lipiński, D. Maik, <i>Thermochim. Acta</i> 582 (2014) 1–9.	2,251	18	70
H8	M. Zawadzki, M. Królikowska, P. Lipiński, <i>Thermochim. Acta</i> 589 (2014) 148–157.	2,251	15	70
H9	M. Królikowska, K. Paduszynski, M. Królikowski, P. Lipiński, J. Antonowicz, <i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> 53 (2014) 18316–18325.	3,375	17	100
H10	M. Zawadzki, M. Królikowska, J. Antonowicz, P. Lipiński, M. Karpińska, <i>J. Chem. Thermodyn.</i> 98 (2016) 324–337.	2,290	11	100
H11	M. Królikowska, M. Zawadzki, U. Domańska, D. Ramjüngernath, P. Naidoo, <i>J. Chem. Thermodyn.</i> 109 (2017) 71–81.	2,290	13	100
H12	M. Królikowska, M. Zawadzki, <i>J. Mol. Liq.</i> 249 (2018) 153–159.	4,561	5	100
H13	M. Królikowska, M. Zawadzki, <i>J. Mol. Liq.</i> 251 (2018) 358–368.	4,561	4	100
H14	M. Królikowska, M. Zawadzki, M. Skonieczny, <i>J. Mol. Liq.</i> 265 (2018) 316–326.	4,561	5	100
H15	M. Królikowska, M. Zawadzki, <i>Fluid Phase Equilib.</i> 475 (2018) 18–24.	2,514	4	100
H16	M. Królikowska, T. Hofman, <i>J. Mol. Liq.</i> 273 (2019) 606–614.	4,561	2	100
H17	M. Królikowska, M. Zawadzki, T. Kuna, <i>Thermochim. Acta</i> 671 (2019) 220–231.	2,251	1	70
H18	M. Królikowska, K. Romańska, <i>Fluid Phase Equilib.</i> 483 (2019) 175–181.	2,514	0	100
H19	M. Królikowska, K. Paduszynski, M. Zawadzki, <i>Fluid Phase Equilib.</i> 494 (2019) 201–211.	2,514	0	100
		suma	55,323	255
			H-indeks: 11	1780

5.3. Wprowadzenie

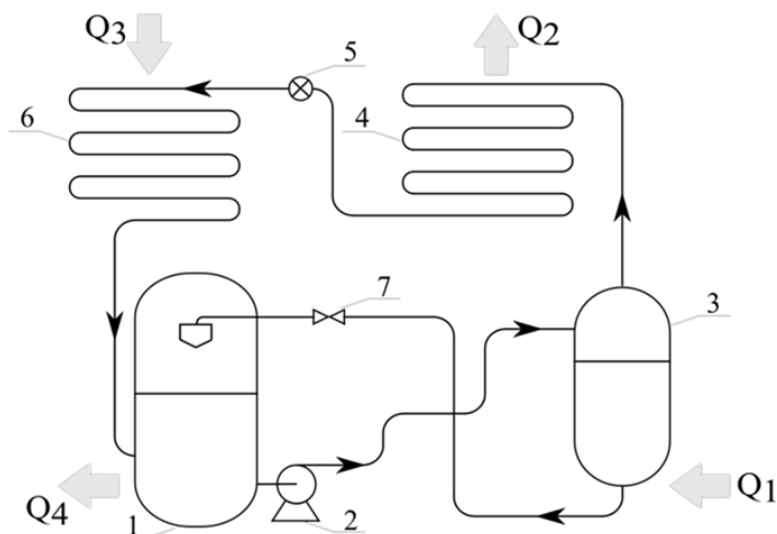
W związku z koniecznością oszczędzania zasobów energetycznych i ochrony środowiska naturalnego, zainteresowanie absorpcyjnymi urządzeniami chłodniczymi, jako alternatywą dla urządzeń sprężarkowych, w ostatnich latach znacząco wzrosło.

Agregaty absorpcyjne są urządzeniami wykorzystującymi szeroko rozumianą energię cieplną do wytworzenia chłodu. Urządzenia te, wykorzystujące do procesu sprężania par czynnika chłodniczego tzw. sprężarkę termiczną (układ absorber, pompa, desorber) są idealnym ekonomicznym rozwiązaniem przy niezagospodarowanej nadwyżce ciepła technologicznego lub odpadowego. Sprawdzają się również tam, gdzie występuje deficyt energii elektrycznej. W odróżnieniu do chłodziarek sprężarkowych, wytwarzanie chłodu w urządzeniach absorpcyjnych nie wymaga dostarczenia kosztownej energii elektrycznej ponieważ energią zasilającą urządzenie absorpcyjne jest ciepło w postaci gorącej wody lub pary (tzw. ciepło odpadowe). Dodatkowym atutem urządzeń absorpcyjnych jest stosowanie czynnika chłodniczego przyjaznego środowisku i nie niszczącego warstwy ozonowej (woda). Tego typu urządzenia znajdują zastosowanie najczęściej w przemyśle, zwłaszcza w energo-ciepłownictwie, ze względu na to, że w tym sektorze dostępne są duże ilości odpadowej i taniej energii cieplnej.

Cechą charakterystyczną, odróżniającą urządzenia absorpcyjne od klasycznych urządzeń sprężarkowych jest występowanie dwóch obiegów wewnętrznych: obiegu sprężarki termicznej, gdzie czynnikiem roboczym jest roztwór absorbentu (ciekłej substancji pochłaniającej) i absorbatu (gazowej substancji pochłanianej, będącej jednocześnie czynnikiem chłodniczym) oraz właściwego obiegu chłodniczego, gdzie czynnikiem roboczym jest sam absorbat. Na Rysunku 1 przedstawiłam schemat ideowy absorpcyjnej pompy ciepła.

W absorpcyjnej pompie ciepła podgrzany i sprężony w desorberze (3) czynnik chłodniczy (woda) odparowuje z tzw. roztworu bogatego (czyli zawierającego dużą ilość czynnika chłodniczego) i skraplając się w skraplaczu (4) oddaje ciepło (Q_2) wodzie chłodzącej ten wymiennik. Skroplony czynnik jest dławiony w zaworze rozprężnym (5), a następnie na skutek pobrania ciepła niskotemperaturowego (Q_3) odparowuje w parowniku (6). Powstała w ten sposób para doprowadzana jest do absorbera (1), gdzie łączy się z tzw. roztworem ubogim (czyli zawierającym niewielką ilość czynnika chłodniczego – wody) dopływającym z desorbera, generując ciepło (Q_4). W wyniku zaabsorbowania czynnika chłodniczego (wody) przez absorbent powstaje tzw. roztwór bogaty, który kierowany jest do desorbera (3) i następuje powtórzenie obiegu chłodniczego. Po odparowaniu czynnika

chłodniczego w desorberze (3), roztwór ubogi kierowany jest do absorbera (1) poprzez zawór dławiący (7), którego celem jest obniżenie ciśnienia z poziomu desorbera do poziomu absorbera.



Rysunek 1. Schemat ideowy absorpcyjnej pompy ciepła: 1 – absorber, 2 – pompa, 3 – desorber, 4 – skraplacz, 5 – zawór rozprężny, 6 – parownik, 7 – zawór dławiący. Q_1 – ciepło dostarczone do desorbera, Q_2 – ciepło odebrane w skraplaczu, Q_3 – ciepło pobrane w parowniku, Q_4 – ciepło powstałe w absorberze.

Współczynnik wydajności grzewczej absorpcyjnej pompy ciepła określany jest zależnością:

$$\text{COP}_g = (Q_2 + Q_4)/Q_1 \quad (1)$$

natomiast współczynnik wydajności chłodniczej równaniem:

$$\text{COP}_{\text{ch}} = \left(\frac{Q_3}{Q_1}\right) \quad (2)$$

gdzie: Q_1 – ilość ciepła wykorzystana do zasilenia desorbera; Q_2 – ilość ciepła odebrana w skraplaczu; Q_3 – ilość ciepła pobrana w parowniku; Q_4 – ciepło powstałe w procesie absorpcji.

Aby omawiany proces był efektywny, pożądane jest aby układ dwuskładnikowy (absorbent + absorbant) w desorberze (3) wykazywał dodatnie odchylenia od prawa Raoult'a, co ułatwi odparowanie czynnika chłodniczego (wody) z roztworu. Ponadto, ze względów ekonomicznych ważne jest, aby pojemność cieplna układu dwuskładnikowego była możliwie najniższa, co spowoduje, że niewielka ilość dostarczonego ciepła (Q_1) umożliwi odparowanie

czynnika chłodniczego. Z drugiej jednak strony, z punktu widzenia procesu zachodzącego w absorberze (1) i efektywności procesu absorpcji, pożądane jest, aby układ dwuskładnikowy (absorbent + absorbat) wykazywał ujemne odchylenia od doskonałości (prawa Raoult'a). Oczekuje się także, że proces absorpcji wody w cieczy jonowej będzie procesem egzotermicznym ($H^E < 0$).

Ze względu na to, że jednoczesne spełnienie wyżej przedstawionych wymagań – dla procesu zachodzącego w absorberze i desorberze, nie jest możliwe do zrealizowania, główną uwagę skupia się na wymaganiach dotyczących procesu zachodzącego w absorberze. Dzieje się tak dlatego, że poprzez dostarczenie odpowiedniej ilości ciepła, możliwe jest kontrolowanie procesu desorpcji, podczas gdy w absorberze proces jest niekontrolowany.

Jednym z najważniejszych czynników decydujących o skuteczności agregatów absorpcyjnych są właściwości płynów roboczych. W chłodnictwie absorpcyjnym substancja lotna pełni rolę czynnika chłodniczego (absorbentu), absorbentem natomiast jest mniej lotny związek wykazujący silne powinowactwo do czynnika chłodniczego. Obecnie na rynku przemysłowym chłodziarek absorpcyjnych na szeroką skalę występują dwa typy urządzeń: amoniakalno-wodne oraz bromolitowe [1]. Właściwości korozyjne, wybuchowość, krystalizacja i toksyczność [2–4] dotychczas stosowanych układów (substancja absorbująca + czynnik chłodzący) stwarzają konieczność poszukiwania alternatywnych rozwiązań. Poszukiwanie nowych, bardziej korzystnych par roboczych zyskało na znaczeniu i jest przedmiotem zainteresowania wielu laboratoriów badawczych. W literaturze światowej proponowanych jest szereg układów do zastosowań w podejmowanej tematyce [5, 6], w tym tylko stosunkowo niewiele prac dotyczy układów z cieciami jonowymi.

Ciecze jonowe stanowią bardzo interesującą klasę związków wykazujących unikatowe właściwości tj. ekstremalnie niska lotność, wysoka pojemność cieplna, niepalność, wysoka stabilność termiczna i chemiczna oraz całkowita lub częściowa rozpuszczalność w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych [7, 8]. Niewątpliwą zaletą chemii cieczy jonowych jest możliwość sterowania i udoskonalania ich właściwości poprzez odpowiedni dobór struktury kationu i anionu. Pozwala to na projektowanie nowych, ukierunkowanych na określony cel mediów. Szczególnie niska lotność przemawia za ich wykorzystaniem jako alternatywnych

[1] C.Z. Zhuo, C.H.M. Machielsen, *Int. J. Refrigeration* 16 (1993) 357–363.

[2] P. Srihirin, S. Aphornratana, S. Chungpaibulpatana, *Renew. Sust. Energy Rev.* 5 (2001) 343–372.

[3] M. Khamooshi, K. Parham, U. Atikol, *Adv. Mechanical Eng.* 2013 (2013) 1–7.

[4] S. Aphornratana, S. Chungpaibulpatana, P. Srihirin, *Int. J. Energy Res.* 25 (2001) 397–411.

[5] R.A. Marcriss, ORLN/sub/8447989/3; *Inst. Gas Tech.*, US Department on Energy: Chicago, IL, 1988.

[6] B.S. Mark, A. Yokozeki, *Absorption cycle using ionic liquids as working fluids*, US2006/0197053 A1, 2006.

[7] R.D. Rogers, K.R. Seddon, *Science* 302 (2003) 792–793.

[8] S. Zhang, Z.C. Zhang, *Green Chem.* 4 (2002) 376–379.

rozpuszczalników w wielu gałęziach przemysłu chemicznego, w tym między innymi w syntezie chemicznej, w dziedzinie ekstrakcji i rozdzielania, jako elektrolity w bateriach, środki smarne, związki bakterio- i grzybobójcze, nośniki leków, środki do impregnacji drewna, czy w technikach separacyjnych na skalę przemysłową [9–13]. Badania nad możliwością stosowania układów cieczy jonowych w technologii chłodnictwa absorpcyjnego, zwłaszcza z wodą jest przedmiotem badań w niewielu placówkach na świecie [14–19]. Prace prowadzone w tym zakresie dotyczą zwłaszcza układów imidazoliowych i amoniowych cieczy jonowych, związków najbardziej popularnych i (najczęściej) dostępnych komercyjnie. Prowadzona przeze mnie praca naukowa, przedstawiona w postaci monotematycznego cyklu publikacji, dotyczy poszukiwania nowych, dotychczas niezbadanych układów cieczy jonowych z wodą do przyszłościowych zastosowań w podejmowanym obszarze.

Do określenia potencjalnych możliwości zastosowania cieczy jonowych i ich układów w chłodnictwie absorpcyjnym niezbędne jest określenie i opis podstawowych właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych. Poszukuje się układów, które wykazują: (1) nieograniczoną mieszalność w fazie ciekłej w pełnym zakresie składu; (2) ujemne odchylenia od prawa Raoult'a; (3) egzotermiczny efekt mieszania (ujemne wartości nadmiarowej entalpii mieszania); (4) niskie wartości pojemności cieplnej; (5) możliwie niską gęstość i lepkość oraz są (6) stabilne termicznie i chemicznie w warunkach prowadzenia procesu; (7) niedrogie w syntezie, (8) niekorozyjne i nietoksyczne. Proponuje się użycie wody jako „zielonego” czynnika chłodniczego. Ciecze jonowe stosowane jako absorbenty w płynach roboczych {IL + woda} powinny być hydrofilowe i stabilne w roztworach wodnych. W związku z powyższym, wiedza na temat właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych cieczy jonowych i ich wodnych roztworów, w tym przede wszystkim na temat: równowag fazowych (ciecz + ciecz), *LLE*; (ciecz + ciało stałe), *SLE* oraz (ciecz + para), *VLE*; nadmiarowej entalpii mieszania, H^E ; pojemności cieplnej, C_p ; gęstości, ρ ; lepkości, η , a także na temat właściwości termofizycznych cieczy jonowych odgrywa

-
- [9] R. Chinchilla, P. Mazon, C. Najera, *Tetrahedron Asymmetry* 13 (2002) 927–931.
[10] M. Moniruzzaman, M. Tamura, Y. Tahara, N. Kamiya, M. Goto, *I. J. Pharm.* 400 (2010) 243–250.
[11] K. Padaszyński, M. Królikowski, M. Zawadzki, P. Orzeł, *Sus. Chem. Eng.* 5 (2017) 9032–9042.
[12] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnia, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5567–5580.
[13] L. Dong, D. Zheng, N. Nie, Y. Li, *Appl. Energy* 98 (2012) 326–332.
[14] A. Yokozeki, M.B. Shiflett, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 9496–9503
[15] Z. He, Z. Zhao, X. Zhang, H. Feng, *Fluid Phase Equilib.* 298 (2010) 83–91.
[16] J. Ren, Z. Zhao, X. Zhang, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 576–583.
[17] L.E. Ficke, R.R. Novak, J.F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 4946–4950.
[18] D. Zheng, L. Dong, W. Huang, X. Wu, N. Nie, *Renew. Sus. Energy Rev.* 37 (2014) 47–68.
[19] S. Kim, Y.J. Kim, Y.K. Joshi, A.G. Fedorov, P.A. Kohl, *J. Electronic Packag.* 134 (2012): 031009–9.

kluczową rolę. W Tabeli 2 przedstawiłam przegląd literaturowy dotyczący charakterystyki termodynamicznej i fizykochemicznej układów cieczy jonowych z wodą.

Tabela 2. Przegląd literatury na temat właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych układów dwuskładnikowych cieczy jonowych z wodą.^a

ciecz jonowa	właściwość, źródło
metylosiarczan 1,3-dimetyloimidazoliowy, [C ₁ C ₁ IM][C ₁ SO ₄]	VLE [20, 21]; ρ [22–24]; η [23]
dimetylofosforan 1,3-dimetyloimidazoliowy, [C ₁ C ₁ IM][DMP]	VLE [15, 25, 26]; H^E [15]; C_p [15]; ρ [15]; η [15, 27]
chlerek 1,3-dimetyloimidazoliowy, [C ₁ C ₁ IM][Cl]	VLE [28]; ρ [29, 30]
metylosiarczan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, [C ₁ C ₂ IM][C ₁ SO ₄]	VLE [20, 31]; H^E [32]; ρ [33, 34]; η [33, 35]
tiocyjanian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, [C ₁ C ₂ IM][SCN]	VLE [17, 36, 37]; SLE [38]; ρ [37, 38]; η [37]
bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, [C ₁ C ₂ IM][NTf ₂]	VLE [25, 39–41]
octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, [C ₁ C ₂ IM][CH ₃ COO]	VLE [42, 43]; C_p [43]; ρ [44, 45]

- [20] E.-S. Abumandour, F. Mutelet, D. Alonso, Appl. Thermal Eng. 94 (2016) 579–589.
 [21] Y. Dai, Y. Qu, S. Wang, J. Wang, Fluid Phase Equilib. 385 (2015) 219–226.
 [22] H. Shekaari, S.S. Mousavi, Fluid Phase Equilib. 291 (2010) 201–207.
 [23] E. Gomez, B. Gonzalez, N. Calvar, A. Dominguez, J. Chem. Thermodyn. 40 (2008) 1208–1216.
 [24] U. Domańska, A. Pobudkowska, A. Wiśniewska, J. Solution Chem. 35 (2006) 311–334.
 [25] R. Kato, J. Gmehling, Fluid Phase Equilib. 231 (2005) 38–43.
 [26] J. Wang, D. Wang, Z. Li, F. Zhang, J. Chem. Eng. Data 55 (2010) 4872–4877.
 [27] M. Krannich, F. Heym, A. Jess, J. Chem. Eng. Data 61 (2016) 1162–1176.
 [28] J. Wang, D. Zheng, L. Fan, L. Dong, J. Chem. Eng. Data 55 (2010) 2128–2132.
 [29] L. Dong, D.X. Zheng, Z. Wei, X.H. Wu, Int. J. Thermophys. 30 (2009) 1480–1490.
 [30] W. Huang, G. Sun, D. Zheng, L. Dong, X. Wu, J. Chen, J. Chem. Eng. Data 58 (2013) 1354–1360.
 [31] Y. Dai, Y. Qu, S. Wang, J. Wang, Fluid Phase Equilib. 397 (2015) 58–67.
 [32] L.E. Ficke, J.F. Brennecke, J. Phys. Chem. B 114 (2010) 10496–10501
 [33] J.-M. Andanson, M. Traikia, P. Husson, J. Chem. Thermodyn. 77 (2014) 214–221.
 [34] H. Shekaari, E. Armanfar, Fluid Phase Equilib. 303 (2011) 120–125.
 [35] A. Bhattacharjee, C. Varanda, M.G. Freire, S. Matted, L.M.N.B.F. Santos, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho, J. Chem. Eng. Data 57 (2012) 3473–3482.
 [36] Y. Chen, F. Mutelet, J.-N. Jaubert, J. Chem. Eng. Data 59 (2014) 603–612.
 [37] E. Vataschin, V. Dohnal, J. Chem. Thermodyn. 106 (2017) 262–275.
 [38] U. Domańska, M. Królikowska, M. Królikowski, Fluid Phase Equilib. 294 (2010) 72–83.
 [39] M. Döker, J. Gmehling, Fluid Phase Equilib. 227 (2005) 255–266.
 [40] P. Husson, L. Pison, J. Jacquemin, M.F. Costa Gomes, Fluid Phase Equilib. 294 (2010) 98–104.
 [41] Z. Lei, G. Yu, Y. Su, C. Dai, J. Mol. Liq. 231 (2017) 272–280.
 [42] K. Guo, Y. Bi, L. Sun, H. Su, L. Hungpu, J. Chem. Eng. Data 57 (2012) 2243–2251.
 [43] C. Römich, N.C. Merkel, A. Valbonesi, K. Schaber, S. Sauer, T.J. S. Schubert, J. Chem. Eng. Data 57 (2012) 2258–2264.
 [44] S. Stevanovic, A. Podgorsek, A.A.H. Padua, M.F.C. Gomes, J. Phys. Chem. B 116 (2012) 1441 – 14425.
 [45] X.-X. Ma, J. Wei, Q.-B. Zhang, F. Tian, Y.-Y. Feng, W. Guan, Ind. Eng. Chem. Res. 52 (2013) 9490–9496.

Tabela 2. c.d. Przegląd literatury na temat właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych układów dwuskładnikowych cieczy jonowych z wodą.^a

ciecz jonowa	właściwość, źródło
tetrafluoroboran 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, [C ₁ C ₂ IM][BF ₄]	VLE [16, 46, 47]; H^E [16, 48]; C_p [16]; ρ [49]; η [49]
dietylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, [C ₁ C ₂ IM][DEP]	VLE [50]
trifluorometylosulfonian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, [C ₁ C ₂ IM][CF ₃ SO ₃]	VLE [51]; H^E [52, 53]; C_p [52– 54]; ρ [53, 55, 56]
trifluorooctan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, [C ₁ C ₂ IM][CF ₃ COO]	VLE [51]; H^E [52]; C_p [52]; ρ , η [56]
bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-butylo-3-metylo- imidazoliowy, [C ₁ C ₄ IM][NTf ₂]	VLE [25, 39]
tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, [C ₁ C ₄ IM][BF ₄]	VLE [57, 58]
bromek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, [C ₁ C ₄ IM][Br]	VLE [57, 58]; C_p [59, 60]; ρ [61–65]; η [66]
chlerek 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy, [C ₁ C ₆ IM][Cl]	VLE [42]
tetrafluoroboran 1-(hydroksyetylo)-3-metyloimidazoliowy, [C ₁ C _{2OH} IM][BF ₄]	VLE [48]
chlerek 1-(hydroksyetylo)-3-metyloimidazoliowy, [C ₁ C _{2OH} IM][Cl]	VLE, C_p [67]; ρ , η [67, 68]

- [46] J. Han, Z. Lei, C. Dai, J. Li, J. Chem. Eng. Data 61 (2016) 1117–1124.
 [47] J.-F. Wang, C.-X. Li, Z.-H. Wang, Z.-J. Li, Y.-B. Jiang, Fluid Phase Equilib. 255 (2007) 186–192.
 [48] X. Zhang, D. Hu, Z. Zhao, J. Chem. Eng. Data 59 (2014) 205–211.
 [49] Y.-H. Gong, C. Shen, Y.-Z. Lu, H. Meng, C.-X. Li, J. Chem. Eng. Data 57 (2012) 33–39.
 [50] X.-C. Jiang, J.-F. Wang, C.-X. Li, L.-M. Wang, Z.-H. Wang, J. Chem. Thermodyn. 39 (2007) 841–846.
 [51] L.D. Simoni, L.E. Ficke, C.A. Lambert, M.A. Stadtherr, J.F. Brennecke, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 3893–3901.
 [52] L.E. Ficke, H. Rodriguez, J.F. Brennecke, J. Chem. Eng. Data 53 (2008) 2112–2119.
 [53] G. Garcia-Miaja, J. Troncoso, L. Romani, J. Chem. Thermodyn. 41 (2009) 161–166.
 [54] P.-Y. Lin, A.N. Soriano, M.-H. Li, Thermochim. Acta 496 (2009) 105–109.
 [55] E. Vercher, A.V. Orchilles, P.J. Miguel, A. Martinez-Andreu, J. Chem. Eng. Data 52 (2007) 1468–1482.
 [56] H. Rodriguez, J.F. Brennecke, J. Chem. Eng. Data 51 (2006) 2145–2155.
 [57] B. Jamehbozorg, R. Sadeghi, J. Mol. Liq. 248 (2017) 205–213.
 [58] K.-S. Kim, S.-Y. Park, S. Choi, H. Lee, J. Chem. Eng. Data 49 (2004) 1550–1553.
 [59] H.-C. Hu, A.N. Soriano, R.B. Leron, M.-H. Li, Thermochim. Acta 519 (2011) 44–49.
 [60] Y.U. Paulechka, G.J. Kabo, A.V. Blokhin, A.S. Shaplov, E.I. Lozinskaya, Y.S. Vygodskii, J. Chem. Thermodyn. 39 (2007) 158–166.
 [61] R. Sadeghi, R. Golabiazar, H. Shekaari, J. Chem. Thermodyn. 42 (2010) 441–453.
 [62] B. Lal, M. Sahin, E. Ayranci, J. Chem. Thermodyn. 54 (2012) 142–147.
 [63] M.T. Zafarani-Moattar, H. Shekaari, J. Chem. Thermodyn. 37 (2005) 1029–1035.
 [64] H. Shekaari, M.T. Zafarani-Moattar, A. Kazempour, Z. Ghasedi-Khajeh, J. Chem. Eng. Data 60 (2015) 1750–1755.
 [65] L. Gaillon, J. Sirieix-Plenet, P. Letellier, J. Solution Chem. 33 (2004) 1333–1347.
 [66] W. Liu, L. Cheng, Y. Zhang, H. Wang, M. Yu, J. Mol. Liq. 140 (2008) 68–72.
 [67] N. Nie, D. Zheng, L. Dong, Y. Li, J. Chem. Eng. Data 57 (2012) 3598–3603.
 [68] M. Vranes, A. Tot, S. Armakovic, S. Armakovic, S. Gadzuric, J. Chem. Thermodyn. 95 (2016) 174–179.

Tabela 2. c.d. Przegląd literatury na temat właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych układów dwuskładnikowych cieczy jonowych z wodą.^a

ciecz jonowa	właściwość, źródło
trifluorometylosulfonian <i>N</i> -metylo- <i>N,N</i> -dietyloamoniowy, [N _{0,1,2,2}][CF ₃ SO ₃]	VLE, C _p , ρ, η [69]
metylosulfonian <i>N</i> -metylo- <i>N,N</i> -dimetyloamoniowy, [N _{0,1,2,2}][CH ₃ SO ₃]	VLE, C _p , ρ, η [43]
chlorek <i>N,N,N</i> -trietyloamoniowy, [N _{0,2,2,2}][Cl]	VLE [70]
dimetylofosforan <i>N,N,N</i> -trietylo- <i>N</i> -metyloamoniowy, [N _{1,2,2,2}][DMP]	VLE [71]
azotan <i>N,N,N,N</i> -tetrabutylamoniowy, [N _{4,4,4,4}][NO ₃]	VLE [72];
mrówczan (hydroksyetylo)amoniowy, [N _{0,0,0,2OH}][HCOO]	VLE [73];
chlorek (hydroksyetylo)amoniowy, [N _{0,0,0,2OH}][Cl]	VLE [70]
tetrafluoroboran (hydroksyetylo)amoniowy, [N _{0,0,0,2OH}][BF ₄]	VLE [74]
mrówczan <i>N,N</i> -di(hydroksyetylo)amoniowy, [N _{0,0,2OH,2OH}][HCOO]	VLE [73]
tetrafluoroboran <i>N,N</i> -di(hydroksyetylo)amoniowy, [N _{0,0,2OH,2OH}][BF ₄]	VLE [74]
tetrafluoroboran <i>N,N,N</i> -tri(hydroksyetylo)amoniowy, [N _{0,2OH,2OH,2OH}][BF ₄]	VLE [74]
glikolan <i>N</i> -(hydroksyetylo)- <i>N,N,N</i> -trimetyloamoniowy, [N _{1,1,1,2OH}][Gly]	VLE, η [75, 76]; H ^E [75]
laktat <i>N</i> -(hydroksyetylo)- <i>N,N,N</i> -trimetyloamoniowy, [N _{1,1,1,2OH}][Lac]	VLE, H ^E , η [76]
metylosulfonian <i>N</i> -(hydroksyetylo)- <i>N,N,N</i> -trimetyloamoniowy, [N _{1,1,1,2OH}][CH ₃ SO ₃]	VLE [76]
bromek <i>N</i> -etylo- <i>N</i> -(hydroksyetylo)- <i>N,N</i> -dimetyloamoniowy, [N _{1,1,2,2OH}][Br]	VLE, ρ, η [77]
dietylofosforan tri(butylo)etylofosfoniowy, [P _{2,4,4,4}][DEP]	VLE, SLE, ρ [78]; H ^E [17, 78]
etylosiarczan 1-etylo-1-metylopiperidyniowy, [C ₁ C ₂ PIP][C ₂ SO ₄]	VLE, H ^E , C _p [79]; SLE, ρ, η [80]
bromek 1-etylo-1-metylopiperidyniowy, [C ₁ C ₂ PIP][Br]	VLE [77]; SLE [81]; ρ [81, 82]; η [81, 82]

[69] N.C. Merkel, C. Romich, R. Bernewitz, H. Kunemund, M. Gleiss, S. Sauer, T.J.S. Schubert, G. Guthausen, K. Schaber, J. Chem. Eng. Data 59 (2014) 560–570.

[70] L.-S. Lee, C.-C. Lee, J. Chem. Eng. Data 43 (1998) 469–472.

[71] C. Shen, Y.-Z. Lu, X.-M. Li, C.-X. Li, J. Chem. Eng. Data 56 (2011) 1933–1940.

[72] A.V. Kurzin, A.N. Evdokimov, V.B. Antipina, O.S. Pavlova, V.E. Gusev, J. Chem. Eng. Data 53 (2008) 207–210.

[73] X.-M. Li, C. Shen, C.-X. Li, J. Chem. Thermodyn. 53 (2012) 167–175.

[74] C. Shen, X.-M. Li, Y.-Z. Lu, C.-X. Li, Fluid Phase Equilib. 303 (2011) 103–110.

[75] C. Constantinescu, K. Schaber, F. Agel, M.H. Klingele, T.J.S. Schubert, J. Chem. Eng. Data 52 (2007) 1280–1285.

[76] M. Krannich, F. Heym, A. Jess, J. Chem. Eng. Data 61 (2016) 1162–1176.

[77] M. Królikowska, K. Padaszyński, M. Zawadzki, Fluid Phase Equilib. (2019) 201–211.

[78] M. Królikowska, M. Zawadzki, J. Mol. Liq. 249 (2018) 153–159.

[79] M. Królikowska, K. Padaszyński, M. Królikowski, P. Lipiński, J. Antonowicz, Ind. Eng. Chem. Res. 53 (2014) 18316–18325

[80] M. Królikowska, P. Lipiński, D. Maik, Thermochim. Acta 582 (2014) 1–9.

[81] M. Królikowska, M. Zawadzki, T. Kuna, Thermochim. Acta 671 (2019) 220–231.

Tabela 2. c.d. Przegląd literatury na temat właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych układów dwuskładnikowych cieczy jonowych z wodą.^a

ciecz jonowa	właściwość, źródło
bromek 1-butylo-1-metylopiperidyniowy, [C ₁ C ₄ PIP][Br]	VLE [77]; SLE [81]; ρ , η [81, 82]
dicyjanoamidek 1-butylo-1-metylopiperidyniowy, [C ₁ C ₄ PIP][DCA]	VLE [83]; SLE [84]; H^E , ρ , η [83]
bromek 1-metylo-1-pentylopiperidyniowy, [C ₁ C ₅ PIP][Br]	VLE [85]; SLE, C_p , ρ , η [85]
etylosiarczan 1-etylo-1-metylopyrolidyniowy, [C ₁ C ₂ PYR][C ₂ SO ₄]	VLE, H^E , C_p [79]; SLE, ρ , η [80]
bromek 1-metylo-1-propylopyrolidyniowy, [C ₁ C ₃ PYR][Br]	VLE [86]; SLE, ρ , η [86]
bromek 1-butylo-1-metylopyrolidyniowy, [C ₁ C ₄ PYR][Br]	VLE, SLE, ρ , η [86]
dicyjanoamidek 1-butylo-1-metylopyrolidyniowy, [C ₁ C ₄ PYR][DCA]	VLE, H^E , ρ , η [83]; SLE [84]
bromek 1-metylo-1-pentylopyrolidyniowy, [C ₁ C ₅ PYR][Br]	VLE, SLE, ρ , η [86]
octan 1-etylo-1-metylopyrolidyniowy, [C ₁ C ₂ PYR][CH ₃ COO]	ρ , η [87]
glikolan 1-etylo-1-metylopyrolidyniowy, [C ₁ C ₂ PYR][Gly]	ρ , η [89]
octan 1-etylo-1-metylomorfoliniowy, [C ₁ C ₂ MOR][CH ₃ COO]	VLE, SLE, ρ , η [88]
propionian 1-etylo-1-metylomorfoliniowy, [C ₁ C ₂ MOR][Pro]	VLE, SLE, ρ , η [90]
glikolan 1-etylo-1-metylomorfoliniowy, [C ₁ C ₂ MOR][Gly]	ρ , η [88]
etylosiarczan 1-etylo-1-metylomorfoliniowy, [C ₁ C ₂ MOR][C ₂ SO ₄]	VLE, H^E , C_p [79]; SLE, ρ , η [80]
bromek 1-etylo-1-metylomorfoliniowy, [C ₁ C ₂ MOR][Br]	VLE, ρ , η [77]

[82] Y.-F. Chen, Y.-F. Hu, Z.-Y. Yang, J.-G. Qi, L.-Y. Yin, H.-R. Zhang, H.-Z. Huang, X.-M. Liu, Fluid Phase Equilib. 383 (2014) 55–71.

[83] M. Królikowska, M. Zawadzki, M. Królikowski, J. Chem. Thermodyn. 70 (2014) 127–137.

[84] M. Królikowska, M. Karpińska, M. Zawadzki, Fluid Phase Equilib. 354 (2013) 66–74

[85] M. Zawadzki, M. Królikowska, J. Antonowicz, P. Lipiński, M. Karpińska, J. Chem. Thermodyn. 98 (2016) 324–337.

[86] M. Zawadzki, M. Królikowska, P. Lipiński, Thermochim. Acta 589 (2014) 148–157.

[87] M. Królikowska, M. Zawadzki, U. Domańska, D. Ramjugernath, P. Naidoo, J. Chem. Thermodyn. 109 (2017) 71 – 81.

[88] M. Królikowska, M. Zawadzki, J. Mol. Liq. 251 (2018) 358–368.

Tabela 2. c.d. Przegląd literatury na temat właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych układów dwuskładnikowych cieczy jonowych z wodą.^a

ciecz jonowa	właściwość, źródło
bromek 1-metylo-1-propylomorfoliniowy, [C ₁ C ₃ MOR][Br]	<i>VLE, SLE, C_p, ρ, η</i> [87]
bromek 1-butylo-1-metylomorfoliniowy, [C ₁ C ₄ MOR][Br]	<i>VLE, SLE, C_p, ρ, η</i> [87]
bromek 1-metylo-1-pentylomorfoliniowy, [C ₁ C ₅ MOR][Br]	<i>VLE, SLE, C_p, ρ, η</i> [87]
bromek 1-(2-hydroksyetylo)-1-metylomorfoliniowy, [C ₁ C _{2OH} MOR][Br]	<i>VLE, ρ, η</i> [77]
bromek <i>N</i> -etylopirydyniowy, [C ₂ Py][Br]	<i>VLE, ρ, η</i> [77]
bromek <i>N</i> -butylopirydyniowy, [C ₄ Py][Br]	<i>VLE, ρ, η</i> [77]
bromek <i>N</i> -(2-hydroksyetylo)pirydyniowy, [C _{2OH} Py][Br]	<i>VLE, ρ, η</i> [77]

^a *VLE* – pomiary równowag fazowych (ciecz + para); *SLE* – pomiary równowag fazowych (ciecz + ciało stałe), *C_p* – pomiary pojemności cieplnej, *H^E* – pomiary nadmiarowej entalpii mieszania, *ρ* – pomiary gęstości; *η* – pomiary lepkości.

Badania prowadzone w dziedzinie chłodnictwa absorpcyjnego dotyczą przede wszystkim poszukiwania alternatywnych do {LiBr + woda} układów chłodniczych. Z obszernego przeglądu literaturowego wynika, że najpowszechniej badane są cieczy jonowe z kationem imidazoliowym i amoniowym. Pozwoliło to na ukierunkowanie podjętych przeze mnie poszukiwań. Ciecze jonowe zostały dobrane w taki sposób, aby możliwe było określenie wpływu budowy rdzenia kationu i jego funkcjonalizacja, jak również wpływu struktury anionu na analizowane właściwości, istotne z punktu widzenia przyszłościowego zastosowania badanych układów w technologii chłodnictwa absorpcyjnego.

Z drugiej jednak strony, niedoskonałość komercyjnie stosowanych płynów chłodniczych, powoduje, że bardzo ważnym staje się nie tylko próba ich zastąpienia, ale także ulepszenia, polegająca zwłaszcza na obniżeniu temperatury krystalizacji układu {LiBr + woda}. Literatura światowa stosunkowo niewiele uwagi poświęca temu zagadnieniu. W dotychczas prowadzonych badaniach wykazano, że wprowadzenie do układu niewielkiej ilości dodatku o właściwościach nielotnych i higroskopijnych jest jedną z metod obniżania temperatury krystalizacji płynów roboczych. Konsekwencją zwiększonej rozpuszczalności bromku litu w wodzie będzie nie tylko wyeliminowanie głównej wady układu {LiBr + woda}, ale docelowo możliwość pracy układu chłodniczego w szerszym zakresie składu. Wraz ze wzrostem stężenia nielotnego bromku litu w układzie, obserwuje się znaczne obniżenie

prężności par w porównaniu z prężnością pary roztworu doskonałego, zatem układ wykazuje większe ujemne odchylenia od doskonałości, pożądane z punktu widzenia efektywności procesu chłodniczego. W dostępnej literaturze światowej proponowane są liczne związki organiczne jako dodatki obniżające krystaliczność {LiBr + woda} [89–103], jednak do dnia dzisiejszego tylko nieliczne publikacje [104–106] dotyczą badań nad zastosowaniem cieczy jonowych jako dodatków. Tak niewielka ilość danych literaturowych otwiera szerokie pole do badań. Drugi obszar moich zainteresowań związany z poszukiwaniem cieczy jonowych jako dodatków efektywnie zwiększających rozpuszczalność bromku litu w wodzie. Badania nad możliwością użycia cieczy jonowych jako dodatków ulepszających właściwości płynu chłodniczego są nowością naukową na skalę krajową i międzynarodową. Prace prowadzone przeze mnie w tym obszarze, opublikowane w serii artykułów [107–110] są wstępnym krokiem w typowaniu najlepszych dodatków.

Tematyka podejmowana w ramach mojej działalności naukowej jest bardzo aktualna i związana z możliwością przyszłościowego zastosowania cieczy jonowych w realnym procesie technologicznym. Badania prowadzone nad absorpcyjnymi urządzeniami chłodniczymi pomogły znacznie zwiększyć efektywność ich pracy. Zastosowanie nowych układów {absorbent – absorbat}, zwłaszcza tych wykazujących wysokie wartości współczynnika wydajności chłodniczej (COP) oraz wyeliminowanie wad dotychczas stosowanych na skalę przemysłową czynników chłodniczych bez wątpienia wpłyną na

-
- [89] D.A. Boryta, *J. Chem. Eng. Data*. 15 (1970) 142–144.
[90] S. Iyoki, T. Uemura, *Int. J. Refrig.* 12 (1989) 278–282.
[91] S. Iyoki, A. Hisashi Gouda, T. Uemura, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 893–894.
[92] S. Iyoki, H. Gouda, S.–I. Ootsuka, T. Uemura, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 662–664.
[93] J.-S. Kim, Y. Park, H. Lee, *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 279–281.
[94] H. Iizuka, K. Nagamatasuya, K. Takahashi, J. Kuroda, T. Takigawa, Some properties of absorption fluid containing ethylene glycol for air – cooled chiller. *Proc. Int. Gas Research Conference*. Tokyo, 1989.
[95] J.-S. Kim, Y. Park, H. Lee, *J. Chem. Eng. Data* 41 (1996) 678–680.
[96] J.-S. Kim, Y. Park, H. Lee, S.I. Yu, *J. Chem. Eng. Data* 42 (1997) 371–373.
[97] Y. Park, J.-S. Kim, H. Lee, S.J. Yu, *J. Chem. Eng. Data* 42 (1997) 145–148.
[98] A. De Lucas, M. Donate, J.F. Rodríguez, *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003) 18–22.
[99] M. Donate, L. Rodríguez, A. De Lucas, J.F. Rodríguez, *Int. J. Refrig.* 29 (2006) 30–35.
[100] L. Jing, D. Zheng, L. Fan, X. Wu, L. Dong, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 97–101.
[101] C. Luo, Y. Li, K. Chen, N. Li, Q. Su, *Fluid Phase Equilib.* 451 (2017) 25–39.
[102] C. Luo, K. Chen, Y. Li, Q. Su, *J. Chem. Eng. Data* 62 (2017) 3043–3052.
[103] C.Y. Tsai, A.N. Soriano, M.H. Li, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 623–631.
[104] L. Jing, Z. Danxing, F. Lihua, W. Xianghong, D. Li, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 97–101.
[105] P.B. Sánchez, M. Traikia, A. Dequid, A.A.H. Pádua, J. García, *AIChE J.* 63 (2017) 3523–3531.
[106] X. Zhang, N. Gao, Y. Wu, G. Chen, *J. Chem. Eng. Data* 63 (2018) 781–786.
[107] M. Królikowska, T. Hofman, *J. Mol. Liq.* 273 (2019) 606–614.
[108] M. Królikowska, M. Zawadzki, M. Skonieczny, *J. Mol. Liq.* 265 (2018) 316–326.
[109] M. Królikowska, M. Zawadzki, *Fluid Phase Equilib.* 475 (2018) 18–24.
[110] M. Królikowska, K. Romańska, *Fluid Phase Equilib.* 483 (2019) 175–181.

poprawę efektywności działania urządzeń absorpcyjnych, a w konsekwencji na wyeliminowanie urządzeń sprężarkowych.

Obszerna baza danych eksperymentalnych, analiza i korelacja uzyskanych wyników z użyciem modeli termodynamicznych, a także porównanie przeprowadzonych analiz z dostępnymi danymi literaturowymi pozwoli na wytypowanie zarówno najlepszego układu {ciecz jonowa + woda} oraz najlepszego dodatku polepszającego właściwości powszechnie stosowanego na skalę przemysłową płynu chłodniczego. Podejmowana praca naukowa bez wątplenia stanowi liczący się wkład w podejmowanym obszarze zainteresowań. Liczę na to, że uzyskane przeze mnie wyniki, ich korelacja i dyskusja w przyszłości przyczynią się do zwiększenia efektywności urządzeń absorpcyjnych.

5.4. Cel naukowy badań

Podejmowana przeze mnie działalność naukowa dotyczy poszukiwania cieczy jonowych do przyszłościowych zastosowań w technologii chłodnictwa absorpcyjnego. Prowadzone badania dotyczyły dwóch głównych obszarów:

- (I) Ciecze jonowe jako absorbenty w technologii chłodnictwa absorpcyjnego.
- (II) Ciecze jonowe jako dodatki do układu {LiBr + woda}.

Głównym celem obszaru (I) jest poszukiwanie nowych płynów roboczych: {ciecz jonowa + woda}, alternatywnych do konwencjonalnie stosowanego układu {substancja absorbująca + czynnik chłodniczy}, tj. {LiBr + woda}. Przeprowadzone badania termodynamiczne i fizykochemiczne wodnych roztworów cieczy jonowych, ich analiza i opis termodynamiczny (w tym zwłaszcza wyznaczenie wartości współczynnika wydajności chłodniczej, COP) umożliwią wytypowanie najlepszych układów do zastosowań w układach chłodniczych.

Realizacja tej części pracy związana jest z następującymi zagadnieniami:

- I.1.** W oparciu o obszerny przegląd literaturowy wytypowanie cieczy jonowych do badań oraz ich synteza i analiza. [H1, H3, H8, H10, H11, H13, H17, H19]
- I.2.** Pomiary równowag fazowych ciecz + ciało stałe (SLE) i ciecz + ciecz (LLE) w układach dwuskładnikowych cieczy jonowych z wodą metodą dynamiczną i metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) w szerokim zakresie temperatury i składu w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Korelacja danych

- eksperymentalnych z użyciem modeli termodynamicznych oraz analiza wpływu struktury cieczy jonowej na rozpuszczalność w badanych układach. [H1, H3, H4, H6–H8, H10, H12, H13, H17]
- I.3.** Pomiary równowag fazowych ciecz + para (VLE) w układach dwuskładnikowych {ciecz jonowa + woda} metodą ebulliometryczną w szerokim zakresie temperatury i składu pod obniżonym ciśnieniem. Korelacja danych eksperymentalnych z użyciem modeli termodynamicznych oraz analiza danych pod kątem określenia wpływu struktury cieczy jonowej na prężność pary badanego układu. [H5, H8 – H10, H12, H13, H19]
- I.4.** Pomiary nadmiarowej entalpii mieszania (H^E) w układach dwuskładnikowych {ciecz jonowa + woda} w szerokim zakresie składu w stałej temperaturze, z użyciem kalorymetru miareczkującego. Korelacja danych eksperymentalnych za pomocą modeli termodynamicznych oraz analiza wyników pod kątem określenia wpływu struktury cieczy jonowej na efekt cieplny związany z mieszaniem cieczy jonowej z wodą. [H2, H3, H5, H9, H12]
- I.5.** Pomiary pojemności cieplnej (C_p) w układach dwuskładnikowych {ciecz jonowa + woda} w funkcji temperatury i składu. [H2, H3, H9, H10]
- I.6.** Pomiary właściwości fizykochemicznych tj. gęstość i lepkość układów dwuskładnikowych serii cieczy jonowych z wodą w funkcji temperatury i składu, korelacja danych doświadczalnych i analiza wpływu struktury cieczy jonowej na mierzone właściwości. [H5, H7, H8, H10-H13, H17, H19]
- I.7.** Pomiary właściwości termofizycznych czystych cieczy jonowych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) i termograwimetryczną (TG/DTA) oraz analiza uzyskanych wyników pod kątem określenia stabilności termicznej. [H1, H3, H4, H6–H11, H13, H17]
- I.8.** Wyznaczenie wartości współczynnika wydajności chłodniczej (COP) modelowego układu chłodniczego z użyciem analizowanych układów dwuskładnikowych cieczy jonowych z wodą oraz obszerne porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi dla innych cieczy jonowych oraz układu {LiBr + woda}. Analiza wpływu struktury cieczy jonowej na wartości współczynnika COP i wytypowanie układów najlepszych z punktu widzenia przyszłościowego zastosowania w technologii chłodnictwa absorpcyjnego. [H19]

Badania zaproponowane w ramach tego obszaru zainteresowania stanowią nowość naukową na arenie międzynarodowej. Analizowane przeze mnie ciecze jonowe nie były dotychczas przedmiotem zainteresowań innych placówek badawczych z punktu widzenia przyszłościowego zastosowania jako absorbenty w technologii chłodnictwa absorpcyjnego.

Głównym celem obszaru (II) jest określenie wpływu dodatku cieczy jonowej na rozpuszczalność bromku litu w wodzie. Przeprowadzone badania i ich analiza umożliwi wytypowanie cieczy jonowych jako dodatków najefektywniej obniżającego temperaturę topnienia układu {LiBr + woda}. Z punktu widzenia technologii chłodnictwa absorpcyjnego działanie takie umożliwi nie tylko poprawę właściwości układu chłodniczego, ale także umożliwi pracę układu w szerszym zakresie składu. W konsekwencji wpłynie to na zwiększenie ujemnych odchyłeń badanego układu od doskonałości, przyczyniając się do zwiększenia wydajności urządzenia chłodniczego. Warto podkreślić, że tego typu badania z użyciem cieczy jonowych jako dodatków są nowością naukową na arenie międzynarodowej.

Realizacja tej części badań związana jest z następującymi zagadnieniami:

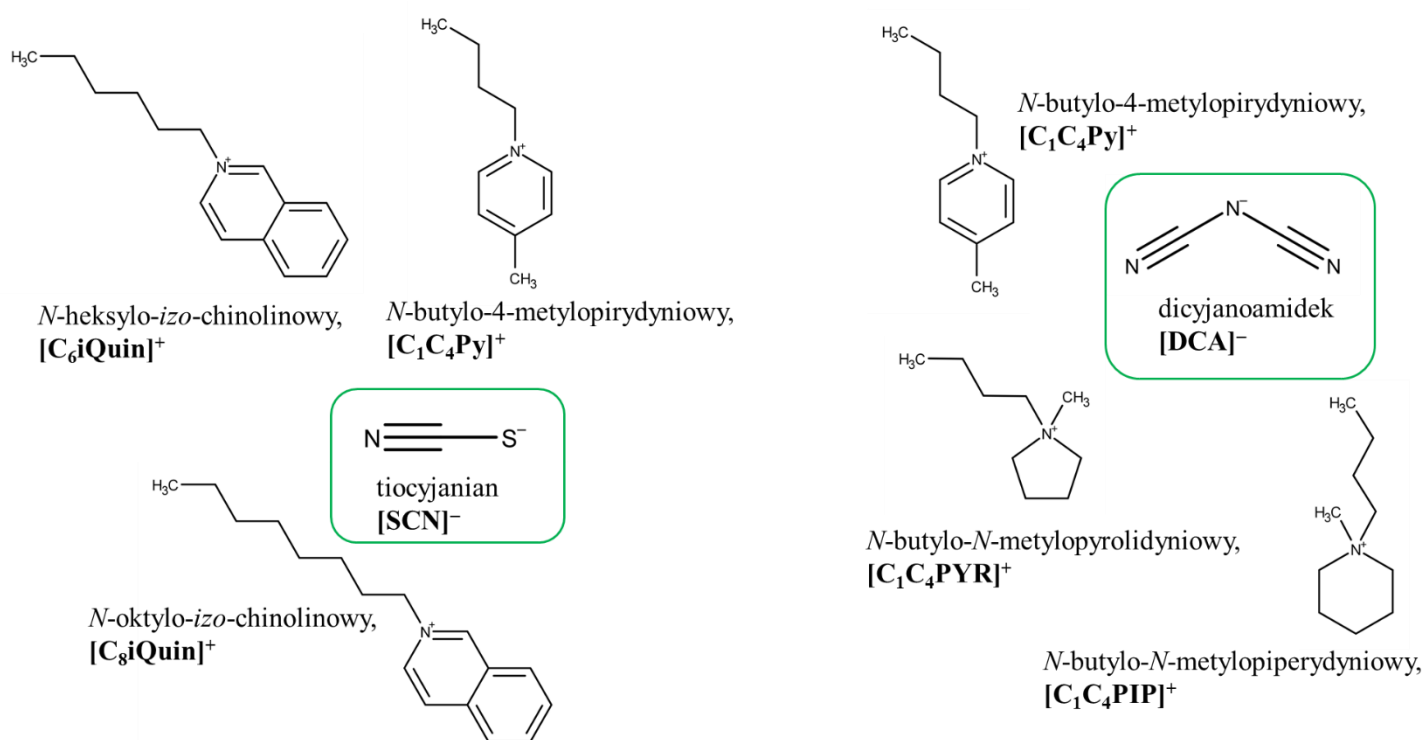
- II.1.** Synteza i analiza serii cieczy jonowych. [H14, H16]
- II.2.** Pomiary właściwości termofizycznych czystych cieczy jonowych metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz analiza wyników pod kątem określenia stabilności termicznej dodatków. [H14, H16]
- II.3.** Pomiary równowag fazowych ciecz + ciało stałe (SLE) w układach dwuskładnikowych {LiBr + woda} oraz układach {LiBr (1) + dodatek (2) + woda (3)} metodą dynamiczną w szerokim zakresie temperatury i składu. Korelacja danych eksperymentalnych oraz analiza pod kątem wpływu struktury kationu cieczy jonowej na rozpuszczalność bromku litu w wodzie. Jako dodatki stosowano głównie ciecze jonowe, ale także: jony obojnacze, etery koronowe i glikole. Analiza uzyskanych wyników umożliwia wytypowanie najlepszych dodatków. [H14, H16, H18]
- II.4.** Wytypowanie dodatków najefektywniej zwiększających rozpuszczalność bromku litu w wodzie.

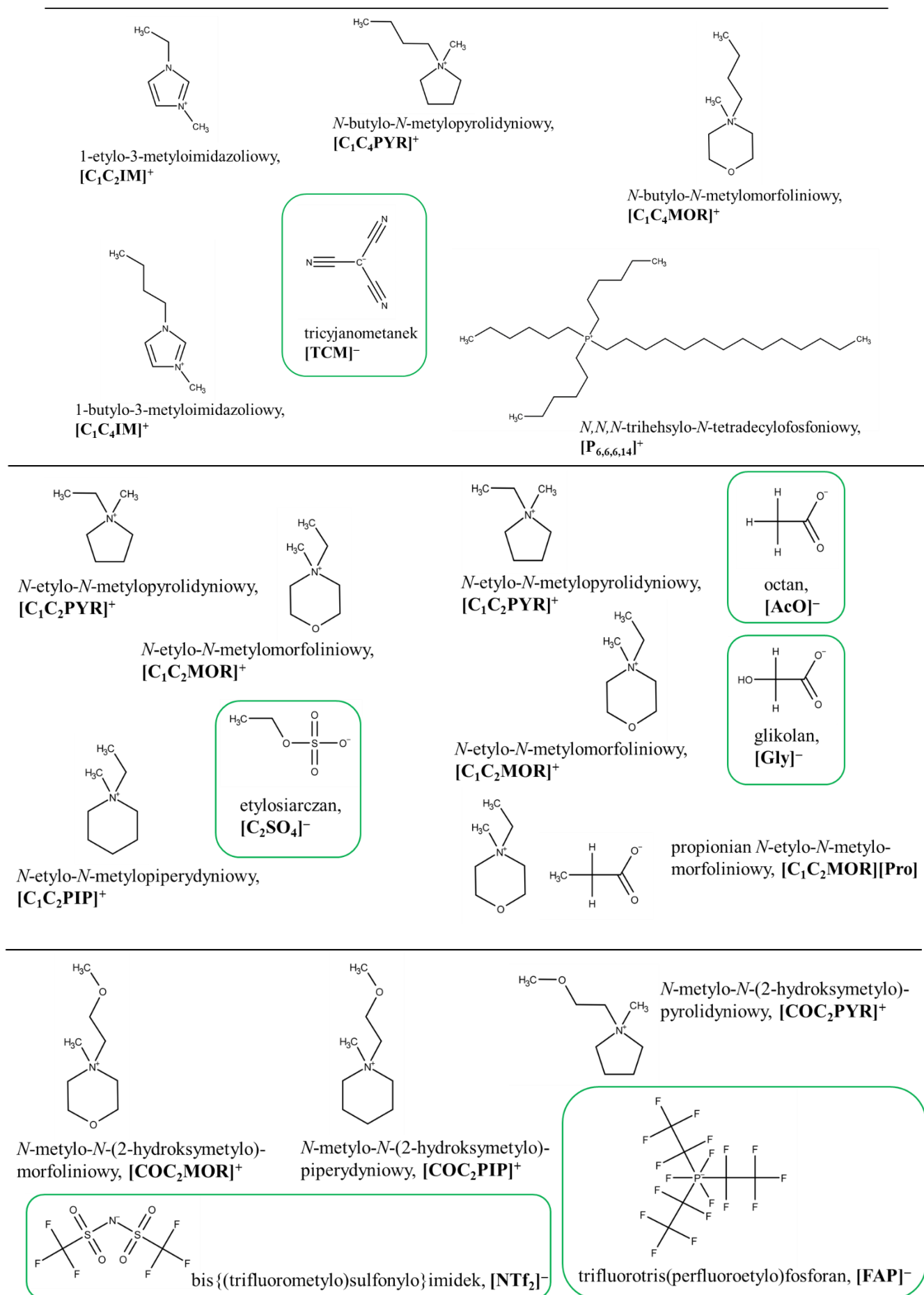
5.5. Dyskusja wyników i wnioski

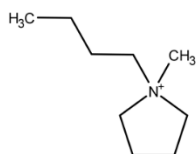
Wykaz substancji badanych

Ciecze jonowe jako absorbenty

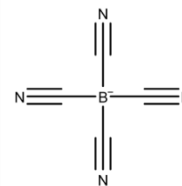
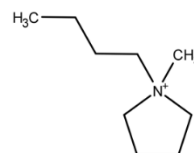
W oparciu o obszerny przegląd literatury, który przedstawiłam w Tabeli 2 niniejszego wniosku, wytypowana została seria cieczy jonowych do badań. W związku z tym, że literatura światowa wiele uwagi poświęca przedstawieniu właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych wodnych roztworów cieczy jonowych z kationem imidazoliowym i amoniowym, w mojej pracy badawczej analizowałam głównie ciecze jonowe oparte na kationie pyrrolidyniowym, [PYR]⁺, morfoliniowym, [MOR]⁺, piperydiniowym, [PIP]⁺ i pirydyniowym, [Py]⁺. Ciecze jonowe zostały dobrane w taki sposób, aby możliwe było określenie wpływu (1) struktury rdzenia kationu; (2) długości łańcucha alkilowego w kationie cieczy jonowej; (3) obecności grup funkcyjnych w podstawniku kationu, a także (4) struktury anionu na właściwości termodynamiczne i fizykochemiczne badanych układów dwuskładnikowych. W konsekwencji, możliwe było określenie wpływu struktury cieczy jonowej na analizowane właściwości wodnych roztworów cieczy jonowych oraz na wartości współczynnika wydajności chłodniczej (COP).



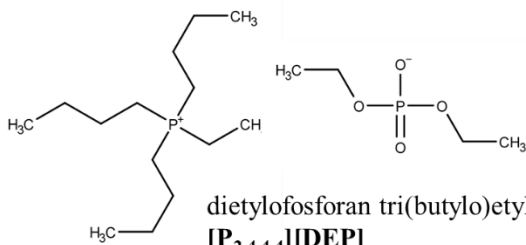




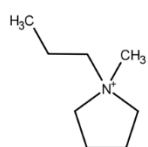
trifluorometylosulfonian *N*-butylo-*N*-metylopyrolidyniowy, $[C_1C_4PYR][CF_3SO_3]$



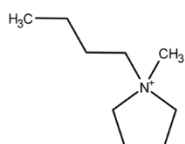
tetracyjanoboran *N*-butylo-*N*-metylopyrolidyniowy, $[C_1C_4PYR][TCB]$



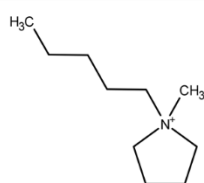
dietylofosforan tri(butylo)etylofosfoniowy, $[P_{2,4,4,4}][DEP]$



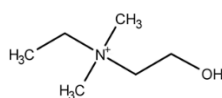
N-metylo-*N*-propylopyrolidyniowy, $[C_1C_3PYR]^+$



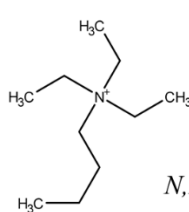
N-butylo-*N*-metylopyrolidyniowy, $[C_1C_4PYR]^+$



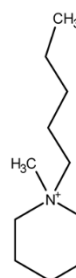
N-metylo-*N*-pentylopyrolidyniowy, $[C_1C_5PYR]^+$



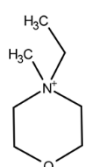
N-(2-hydroksyetylo)-*N*-etylo-*N,N*-dimetyloamoniowy, $[N_{1,1,2,2OH}]^+$



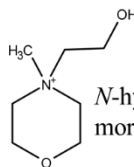
N,N,N-trietylo-*N*-butyloamoniowy, $[N_{2,2,2,4}]^+$



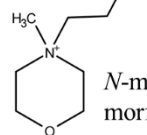
N-metylo-*N*-pentylopiperidyniowy, $[C_1C_5PIP]^+$



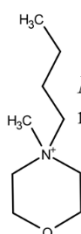
N-etylo-*N*-metylomorfoliniowy, $[C_1C_2MOR]^+$



N-hydroksyetylo-*N*-metylomorfoliniowy, $[C_1C_{2OH}MOR]^+$

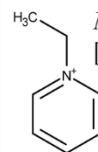


N-metylo-*N*-propylo-*N*-metylomorfoliniowy, $[C_1C_3MOR]^+$

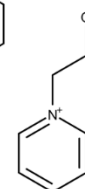


N-butylo-*N*-metylo-*N*-metylomorfoliniowy, $[C_1C_4MOR]^+$

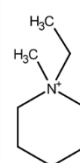
N-metylo-*N*-pentylo-*N*-metylomorfoliniowy, $[C_1C_5MOR]^+$



N-etylopirydyniowy, $[C_2Py]^+$



N-hydroksyetylopirydyniowy, $[C_{2OH}Py]^+$



N-butylopirydyniowy, $[C_4Py]^+$

N-etylo-*N*-metylo-*N*-piperidyniowy, $[C_1C_2PIP]^+$

N-butylo-*N*-metylo-*N*-piperidyniowy, $[C_1C_4PIP]^+$

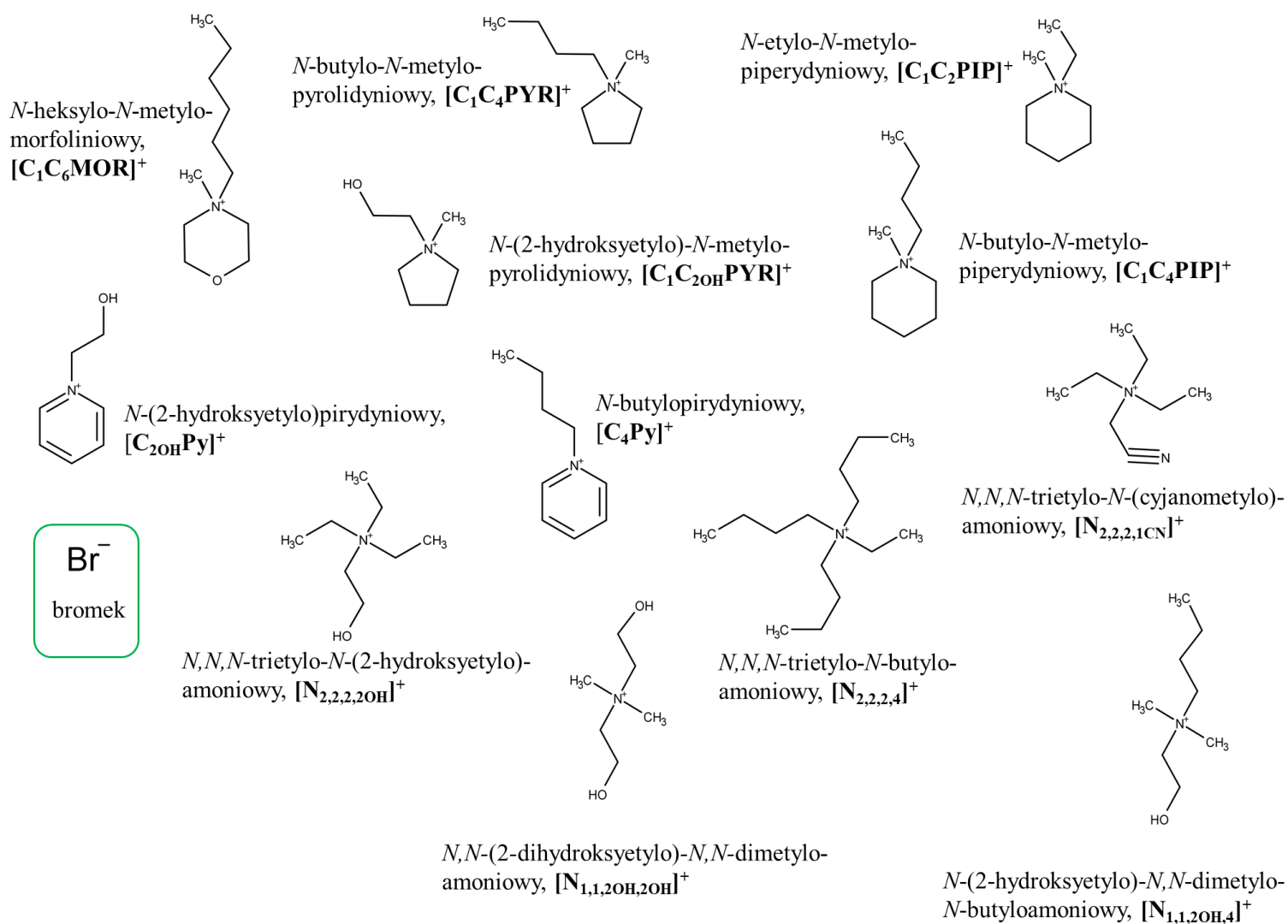


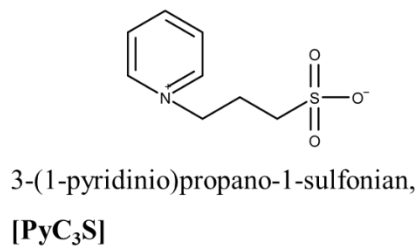
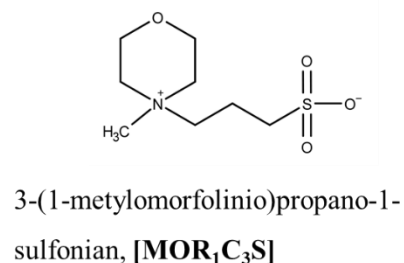
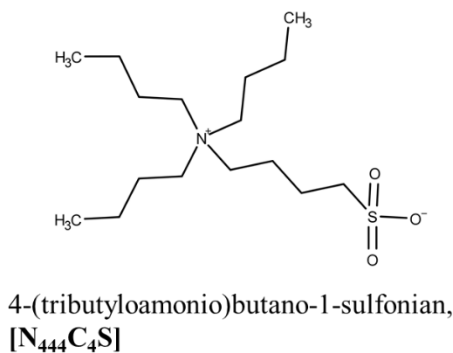
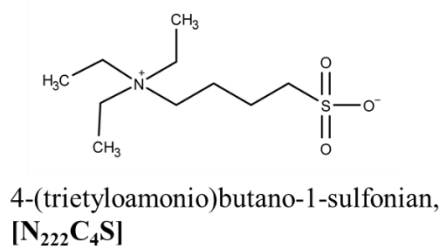
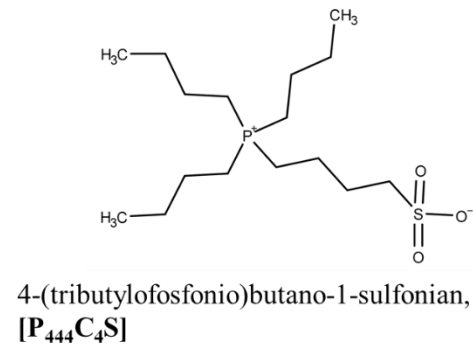
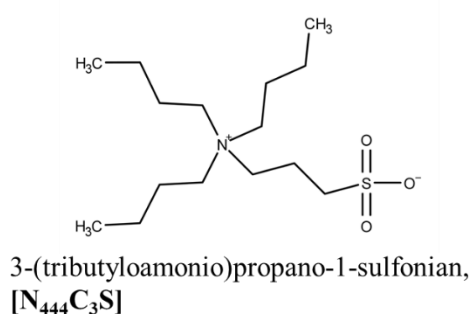
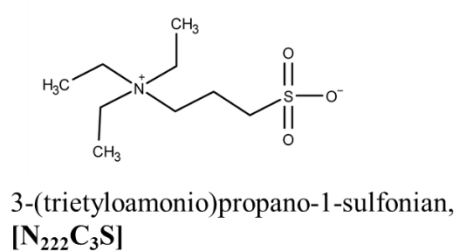
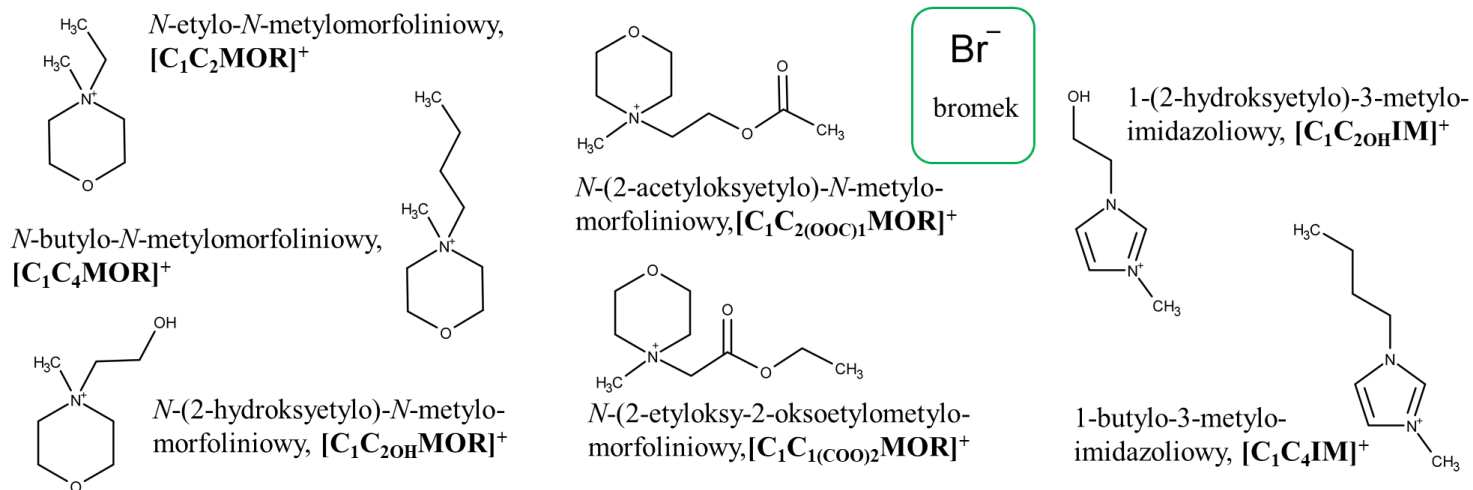
Br^-
bromek

Ciecze jonowe jako dodatki do układu {LiBr + woda}

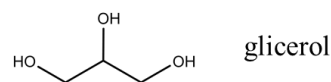
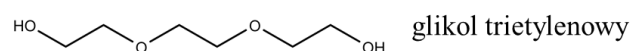
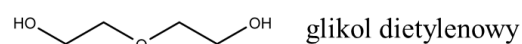
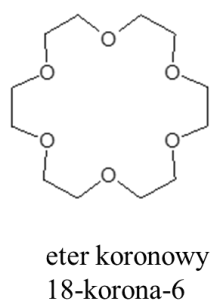
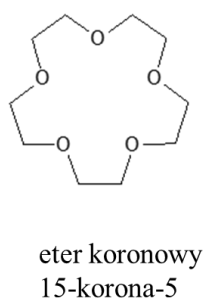
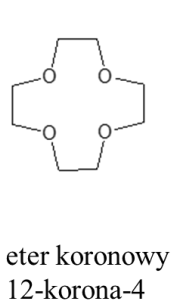
Głównym celem tej części badań jest określenie wpływu struktury kationu cieczy jonowej na rozpuszczalność bromku litu w wodzie. Analizie poddano serię cieczy jonowych z anionem bromkowym ze względu na to, żeby do układu nie wprowadzać dodatkowych dwóch różnych jonów. Ponieważ badania prowadzone w tym obszarze są nowością naukową na arenie międzynarodowej, otwiera to obszerne pole do badań. Związki zostały wytypowane w taki sposób, aby możliwe było określenie wpływu wielu czynników, w tym: (1) struktury rdzenia kationu; (2) długości łańcucha alkilowego w kationie cieczy jonowej oraz (3) obecności grup funkcyjnych na rozpuszczalność bromku litu w wodzie.

W związku z tym, że doskonałe rezultaty uzyskano stosując związek obojnaczy: [MOR₁C₃S] analizie poddano serię tego typu związków w celu określenia zarówno struktury rdzenia kationu jak i długości łańcucha alifatycznego na rozpuszczalność w badanych układach.





Ponadto następujące związki zostały zbadane jako dodatki:



Właściwości termodynamiczne i fizykochemiczne układów {IL + woda}

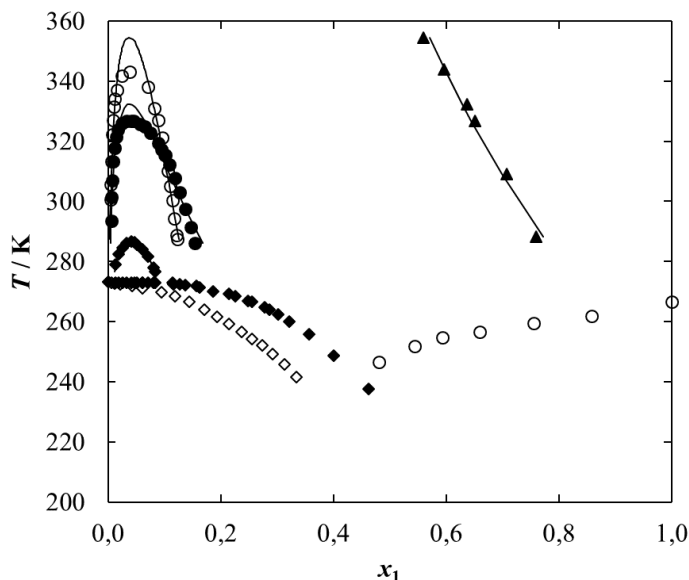
Właściwości termodynamiczne i fizykochemiczne układów dwuskładnikowych cieczy jonowych z wodą, odgrywają kluczową rolę w określeniu możliwości zastosowania tego typu układów jako płynów chłodniczych, alternatywnych do stosowanego w przemyśle układu {LiBr + woda}. Poszukuje się układów, spełniających następujące kryteria:

- (1) wykazują nieograniczoną mieszalność – stąd konieczność przeprowadzenia pomiarów i analizy danych równowag fazowych (ciecz + ciało stałe) i (ciecz + ciecz) w układach dwuskładnikowych cieczy jonowych z wodą;
- (2) wykazują ujemne odchylenia od prawa Raoult'a – stąd konieczność wykonania pomiarów i analizy danych równowag fazowych (ciecz + para) w układach dwuskładnikowych cieczy jonowych z wodą;
- (3) wykazują egzotermiczny efekt mieszania – stąd konieczność wykonania pomiarów i analizy danych nadmiarowej entalpii mieszania w układach dwuskładnikowych cieczy jonowych z wodą;
- (4) wykazują możliwie niską gęstość, lepkość i pojemność cieplną – stąd konieczność wykonania charakterystyki fizykochemicznej układów dwuskładnikowych z wodą w szerokim zakresie temperatury i składu;
- (5) wykazują wysoką stabilność termiczną – stąd konieczność wykonania charakterystyki termofizycznej metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej i termograwimetryczną.

Dodatkowo pożądane jest aby układy {IL + woda} były nietoksyczne i niekorozyjne, a synteza cieczy jonowych niedroga. Wymagania przedstawione w pkt. (1) – (5) były przedmiotem zainteresowań w ramach mojej rozprawy habilitacyjnej.

Pomiary równowag fazowych (ciecz + ciało stałe) i (ciecz + ciecz)

W ramach realizacji tematu, wykonałam pomiary równowag fazowych metodą dynamiczną łącznie dla 37 układów dwuskładnikowych różnego typu cieczy jonowych z wodą. W serii artykułów poświęconych temu zagadnieniu [H1, H3, H4, H6, H7, H8, H10, H12, H13 i H17] przedstawiłam zarówno metodykę pomiarów jak i wyniki eksperymentalne i ich korelację z użyciem modeli termodynamicznych. W każdej z wymienionych publikacji przedstawiłam dyskusję umożliwiającą określić wpływ struktury cieczy jonowej na wzajemną mieszalność z wodą. Z przeprowadzonej przeze mnie analizy wynika, że ograniczoną mieszalność z wodą wykazują następujące ciecze jonowe: [C₆iQuin][SCN], [C₈iQuin][SCN], [COC₂MOR][FAP], [COC₂PIP][FAP], [COC₂PYR][FAP], [COC₂MOR][NTf₂], [COC₂PIP][NTf₂], [COC₂PYR][NTf₂], [C₁C₄IM][TCM], [C₁C₄PYR][TCM], [C₁C₄MOR][TCM] oraz [P_{6,6,6,14}][TCM]. W każdym z wymienionych układów wyznaczyłam obszar niemieszalności z górną krytyczną temperaturą mieszania (ang. *Upper Critical Solution Temperature*, UCST). Ograniczona mieszalność ww. cieczy jonowych z wodą związana jest z występowaniem silnych dodatnich odchyłeń układu od doskonałości. Wartości górnej krytycznej temperatury mieszania wyznaczyłam eksperymentalnie tylko w układzie z tricyjanometankowymi cieczami jonowymi, z wyłączeniem [P_{6,6,6,14}][TCM]. W przypadku pozostałych cieczy jonowych, UCST była zdecydowanie wyższa i niemożliwa do wyznaczenia na drodze eksperymentalnej ze względu na ograniczenia temperaturowe metody (wynikające z temperatury wrzenia wody). W pracy [H4] przedstawiłam porównanie rozpuszczalności cieczy jonowych z anionem [NTf₂], na przykładzie cieczy jonowych z następującymi kationami: [COC₂PYR]⁺, [C₁C₃PYR]⁺ oraz [C₁C₄PYR]⁺, dane eksperymentalne porównałam z dostępnymi danymi literaturowymi dla innych cieczy jonowych z anionem [NTf₂]⁻. W omawianej pracy wykazałam, że najlepszą mieszalność z wodą wykazuje ciecz jonowa [COC₂PYR][NTf₂], co niewątpliwie związane jest ze zwiększoną polarnością kationu [COC₂PYR]⁺ w porównaniu z kationami z podstawnikami alkilowymi. Ponadto zaobserwowałam, że wzrost długości łańcucha alkilowego w kationie cieczy jonowej powoduje wzrost hydrofobowości cieczy jonowych, co wpływa na zmniejszenie rozpuszczalności w wodzie. Praca [H6] dotyczy bardziej obszernej dyskusji wpływu struktury cieczy jonowych na rozpuszczalność w wodzie. Wpływ struktury kationu przedyskutowałam w oparciu o wyniki pomiarów równowag fazowych w układach z tricyjanometankowymi cieczami jonowymi, co przedstawiam na Wykresie 1a.

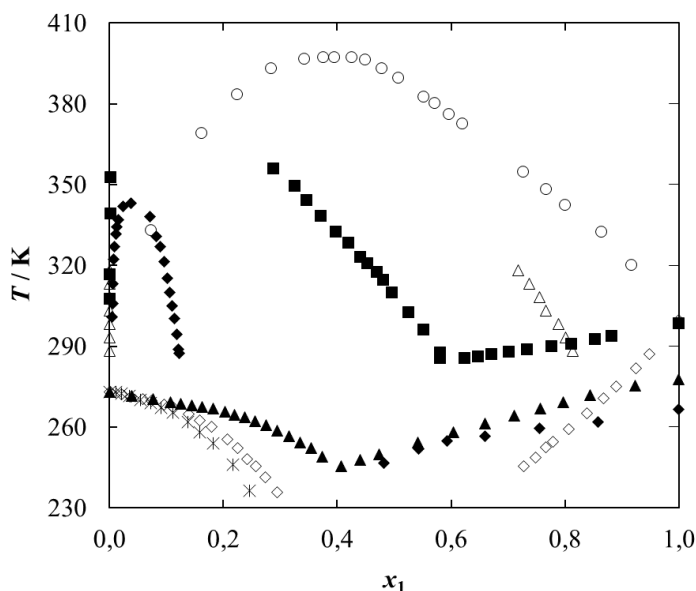


Wykres 1a. Pomiary równowag fazowych (ciecz + ciało stałe), SLE i (ciecz + ciecz), LLE w układach dwuskładnikowych {[kation][TCM] (1) + woda (2)}: \diamond , $[C_1C_2IM][TCM]$; \bullet , $[C_1C_4IM][TCM]$; \circ , $[C_1C_4PYR][TCM]$; \blacklozenge , $[C_1C_4MOR][TCM]$; \blacktriangle , $[P_{6,6,6,14}][TCM]$. Linia ciągła – korelacja równaniem NRTL. [H6]

Z przeprowadzonych analiz wynika, że rozpuszczalność cieczy jonowej w wodzie rośnie w następującym szeregu: $[P_{6,6,6,14}][TCM] < [C_1C_4IM][TCM] < [C_1C_4PYR][TCM] < [C_1C_4MOR][TCM] < [C_1C_2IM][TCM]$. W przypadku cieczy jonowej $[C_1C_2IM][TCM]$, ze względu na tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy kationem imidazoliowym z krótkim podstawnikiem alkilowym, a cząsteczką wody zaobserwowałam całkowitą mieszalność w fazie ciekłej w pełnym zakresie składu. Wzrost długości łańcucha alkilowego w kationie cieczy jonowej powoduje wzrost jej alifatycznego charakteru i osłabienie wiązań z wodą, co jest związane z występowaniem ograniczonej mieszalności w układzie z $[C_1C_4IM][TCM]$ w porównaniu z $[C_1C_2IM][TCM]$. W przypadku cieczy jonowej $[P_{6,6,6,14}][TCM]$ wyznaczona luka mieszalności jest zdecydowanie większa, ze względu na zwiększoną hydrofobowość cieczy jonowej wynikającą z obecności trzech łańcuchów heksylowych i łańcucha tertadecylowego w kationie. Dodatkowo wykazałam, że wprowadzenie atomu tlenu w kationie cieczy jonowej, skutkuje zwiększaniem polarności cieczy jonowej, co powoduje znacznie lepszą mieszalnością cieczy jonowej $[C_1C_4MOR][TCM]$ z wodą, w porównaniu z $[C_1C_4PYR][TCM]$, czy $[C_1C_4IM][TCM]$. Dodatkowo w omawianej pracy na przykładzie cieczy jonowych z kationem pyrolidyniowym przedstawiłam wpływ struktury anionu na rozpuszczalność cieczy jonowych w wodzie, co przedstawiam na Wykresie 1b.

Z porównania wynika, że odchylenia badanych układów od doskonałości rosną w następującym szeregu: $[DCA]^- < [TCM]^- < [TCB]^-$. Układ dwuskładnikowy cieczy jonowej $[C_1C_4PYR][DCA]$ wykazuje ujemne odchylenia od doskonałości (obserwowana pełna mieszalność z wodą), a wprowadzenie dodatkowej grupy cyjankowej do anionu, skutkujące otrzymaniem anionu $[TCM]^-$ oraz $[TCB]^-$ powoduje silniejszą delokalizację

ładunku rdzenia i zwiększenie zawady sterycznej, wpływając tym samym na osłabienie oddziaływań z wodą i występowanie luki mieszalności. Ponadto rdzeń anionu $[\text{TCB}]^-$ ze względu na wysycenie strefy koordynacyjnej atomu boru, nie ma możliwości tworzenia wiązań wodorowych, w przeciwieństwie do anionu $[\text{TCM}]^-$, czy $[\text{DCA}]^-$.



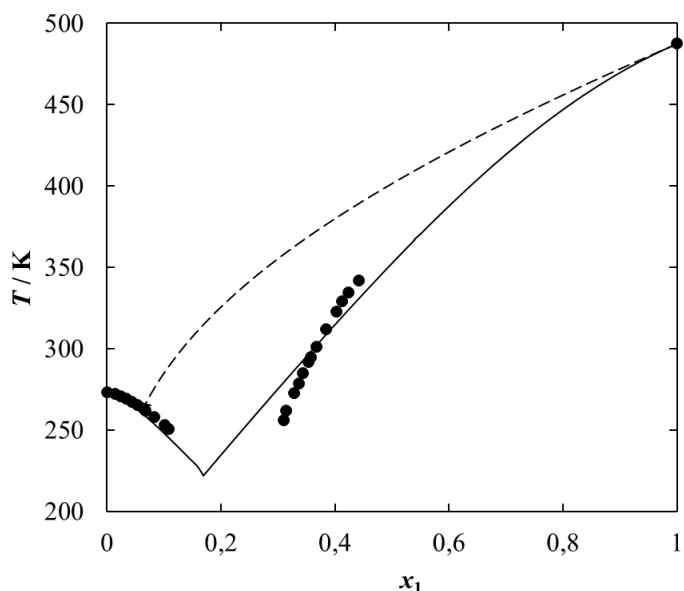
Wykres 1b. Pomiary równowag fazowych (ciecz + ciało stałe), SLE i (ciecz + ciecz), LLE w układach dwuskładnikowych $[\text{C}_1\text{C}_4\text{PYR}][\text{anion}]$ (1) + woda (2): \blacklozenge , $[\text{C}_1\text{C}_4\text{PYR}][\text{TCM}]$; \blacksquare , $[\text{C}_1\text{C}_4\text{PYR}][\text{TCB}]$; \blacktriangle , $[\text{C}_1\text{C}_4\text{PYR}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$; \triangle , $[\text{C}_1\text{C}_4\text{PYR}][\text{NTf}_2]$ [111]; \circ , $[\text{C}_1\text{C}_4\text{PYR}][\text{FAP}]$ [112]; \diamond , $[\text{C}_1\text{C}_4\text{PYR}][\text{SCN}]$; $*$, $[\text{C}_1\text{C}_4\text{PYR}][\text{DCA}]$. [H6]

Z punktu widzenia przyszłościowego zastosowania wodnych roztworów cieczy jonowych jako płynów chłodniczych w technologii chłodnictwa absorpcyjnego, pożądana jest nieograniczona mieszalność cieczy jonowej z wodą. Z przeprowadzonych badań wytypowałam następujące cieczy jonowe spełniające to kryterium: $[\text{C}_1\text{C}_4\text{PIP}][\text{DCA}]$, $[\text{C}_1\text{C}_4\text{PYR}][\text{DCA}]$, $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Py}][\text{DCA}]$, $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Py}][\text{SCN}]$, $[\text{C}_1\text{C}_2\text{IM}][\text{TCM}]$, $[\text{C}_1\text{C}_4\text{PYR}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, $[\text{C}_1\text{C}_2\text{MOR}][\text{C}_2\text{SO}_4]$, $[\text{C}_1\text{C}_2\text{PYR}][\text{C}_2\text{SO}_4]$, $[\text{C}_1\text{C}_2\text{PIP}][\text{C}_2\text{SO}_4]$, $[\text{P}_{2,4,4,4}][\text{DEP}]$, $[\text{C}_1\text{C}_2\text{MOR}][\text{CH}_3\text{COO}]$, $[\text{C}_1\text{C}_2\text{MOR}][\text{Pro}]$ oraz seria bromkowych cieczy jonowych z następującymi kationami: $[\text{C}_1\text{C}_{n=3,4,5}\text{PYR}]^+$, $[\text{C}_1\text{C}_{n=3,4,5}\text{MOR}]^+$, $[\text{C}_1\text{C}_{n=2,4,5}\text{PIP}]^+$, $[\text{C}_4\text{Py}]^+$ oraz $[\text{N}_{2,2,2,4}]^+$. Badania rozpuszczalności ww. cieczy jonowych z wodą wykonałam metodą dynamiczną, wyznaczając wizualnie temperaturę zaniku ostatniego kryształka fazy stałej, a w przypadku cieczy jonowych: $[\text{C}_1\text{C}_2\text{PYR}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ i $[\text{P}_{2,4,4,4}][\text{DEP}]$ także metodą różnicowej kalymetrii skaningowej. Wyniki eksperymentu i ich korelację przedstawiłam w postaci diagramów fazowych. Badane przeze mnie układy w wyniku tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy cieczą jonową, a wodą wykazują ujemne odchylenia od doskonałości i związaną z tym pełną mieszalność w całym zakresie składu. Ze względu na ograniczenia temperaturowe metody

[111] M.G. Freire, C.M.S.S. Neves, S.P. Ventura, M.J. Pratas, I.M. Marrucho, J. Oliveira, J.A.P. Coutinho, A.M. Fernandes, *Fluid Phase Equilib.* 294 (2010) 234–240.

[112] U. Domańska, E.V. Lukoshko, M. Królikowski, *Fluid Phase Equilib.* 345 (2013) 18–22.

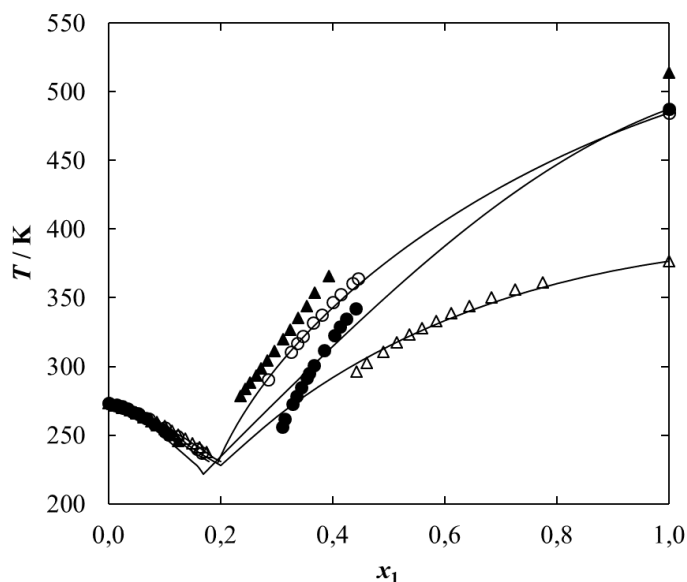
(minimalna temperatura pomiaru, $T = 220$ K) i tendencję układów do przechłodzenia, temperaturę eutektyczną (T^E) i skład eutektyczny (x^E) eksperymentalnie wyznaczyłam dla dwóch układów z następującymi cieczami jonowymi: $[C_1C_4Py][DCA]$ ($T^E = 244,2$ K, $x^E = 0,245$) oraz $[C_1C_4PYR][CF_3SO_3]$ ($T^E = 245,4$ K, $x^E = 0,407$). W przypadku cieczy jonowych, ulegających tylko przemianie szklistej (potwierdzonej w pomiarach DSC) wyznaczyłam jedynie lewą gałąź krzywej likwidusu, w wąskim zakresie składu. W pozostałych przypadkach tj. dla układów z cieczami jonowymi: $[C_1C_4Py][DCA]$, $[C_1C_4PYR][CF_3SO_3]$, $[C_1C_4PYR][C_2SO_4]$ oraz wszystkich badanych przeze mnie cieczy jonowych z anionem bromkowym, przeprowadziłam eksperyment w szerokim zakresie ułamka molowego cieczy jonowej (x_1) wyznaczając zarówno prawą jak i lewą gałąź krzywej likwidusu. Wszystkie dane eksperymentalne zostały opisane równaniami termodynamicznymi. Przykładowy diagram fazowy równowagi (ciecz + ciało stałe) przedstawiam na Wykresie 2.



Wykres 2. Pomiary równowag fazowych (ciecz + ciało stałe), *SLE* w układzie dwuskładnikowym $[C_1C_4PYR][Br]$ (1) + woda (2): ● – dane eksperymentalne; linia ciągła – równanie NRTL, linia przerywana – rozpuszczalność doskonała [H8].

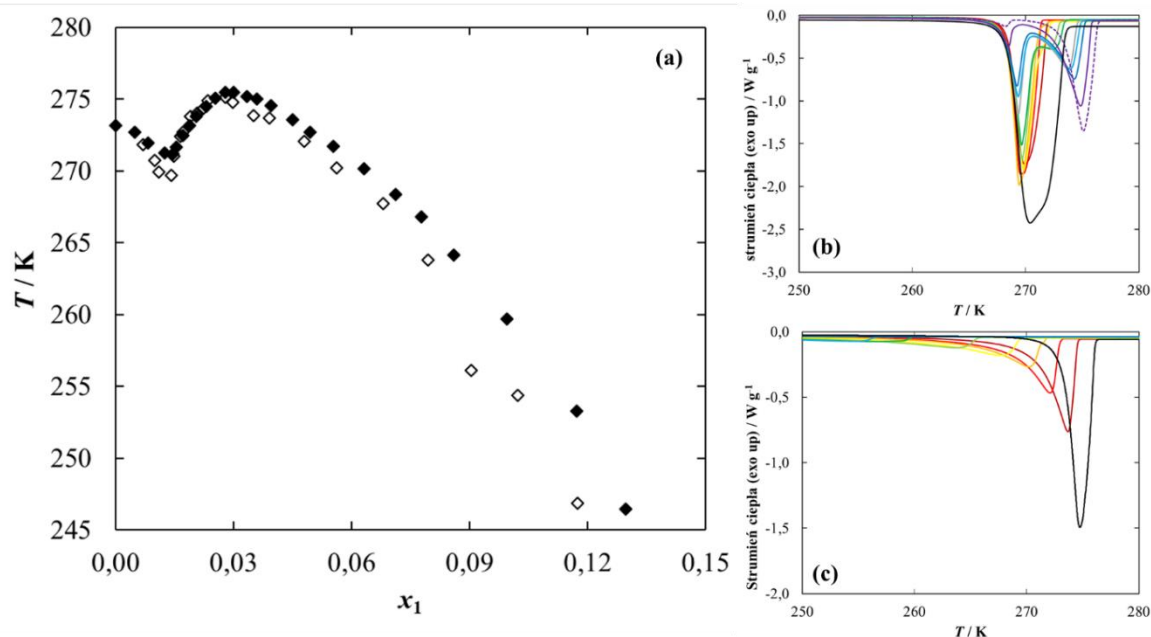
Przeprowadzone badania umożliwiły określenie wpływu struktury cieczy jonowej na wzajemną mieszalność z wodą. W pracy [H8], [H10] i [H17] przedstawiłam pomiary równowag fazowych (ciecz + ciało stałe) w układach serii cieczy jonowych $[C_1C_{n=3-5}PYR][Br]$, $[C_1C_{n=3-5}MOR][Br]$ oraz $[C_1C_{2,4,5}PIP][Br]$ w celu określenia wpływu długości łańcucha alkilowego w kationie cieczy jonowej na rozpuszczalność z wodą. Z dostępnych danych literaturowych wynika, że wzrost długości łańcucha alkilowego wpływa na zmniejszenie rozpuszczalności w wodzie. Na podstawie otrzymanych wyników można spekulować, że rozpuszczalność w badanych układach znacząco zależy od temperatury i entalpii topnienia, a także temperatury i entalpii przemian polimorficznych czystych cieczy jonowych, co w konsekwencji nie daje jasnej zależności pomiędzy długością łańcucha

alkilowego, a rozpuszczalnością w badanych układach. Z porównania danych eksperymentalnych w układach bromkowych cieczy jonowych z podstawnikiem butylowym, przedstawionych na Wykresie 3 wykazałam, że rozpuszczalność rośnie w następującej kolejności: $[C_4Py][Br] > [C_1C_4PYR][Br] > [C_1C_4MOR][Br] > [C_1C_4PIP][Br]$. Różnice w rozpuszczalności bez wątpienia związane są z temperaturą i entalpią topnienia czystych cieczy jonowych. Obserwowana najlepsza rozpuszczalność w układzie z cieczą jonową $[C_4Py][Br]$ związana jest z tym, że w przypadku tej cieczy jonowej wyznaczyłam najniższą wartość temperatury topnienia ($T_{fus} = 376,8$ K) i najwyższą wartość entalpii topnienia ($\Delta_{fus}H = 19,7$ kJ·mol⁻¹); dla porównania w przypadku cieczy jonowej $[C_1C_4PYR][Br]$ temperatura i entalpia topnienia są odpowiednio równe: $T_{fus} = 487,7$ K i $\Delta_{fus}H = 13,1$ kJ·mol⁻¹.



Wykres 3. Pomiary równowag fazowych (ciecz + ciało stałe), SLE w układzie dwuskładnikowym {IL (1) + woda (2)}: Δ, $[C_4Py][Br]$ [H17]; ●, $[C_1C_4PYR][Br]$ [H8]; ○, $[C_1C_4MOR][Br]$ [H10]; ▲, $[C_1C_4PIP][Br]$ [H17]; punkty – dane eksperymentalne, linia ciągła – korelacja równaniem NRTL.

Warto wspomnieć również o tym, że wśród wyznaczonych przeze mnie diagramów fazowych, występują też takie, w których obserwowałam tworzenie się hydratu pomiędzy cieczą jonową, a wodą. Zjawisko to dotyczy następujących cieczy jonowych: $[C_1C_3PYR][Br]$, $[C_1C_3MOR][Br]$, oraz $[P_{2,4,4,4}][DEP]$. Szczególnie interesujący diagram fazowy, który przedstawiam na Wykresie 4 wyznaczyłam w przypadku układu dwuskładnikowego cieczy jonowej $[P_{2,4,4,4}][DEP]$ z wodą. Wyznaczone na krzywej rozpuszczalności anomalie, związane są z tworzeniem hydratu. Dane eksperymentalne wykonane metodą dynamiczną zostały potwierdzone pomiarami różnicowej kalorymetrii skaningowej.



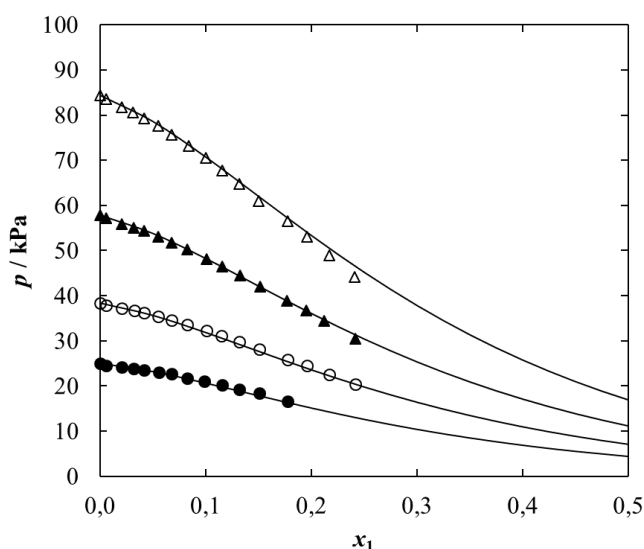
Wykres 4. Pomiary równowag fazowych (ciecz + ciało stałe), SLE w układzie dwuskładnikowym {[P_{2,4,4,4}][DEP] (1) + woda (2): (a) dane eksperymentalne: \blacklozenge , metoda dynamiczna; \diamond DSC; (b) i (c) termogramy z analizy DSC [H12].

W oparciu o wyniki pomiarów równowag fazowych (ciecz + ciało stałe) i (ciecz + ciecz), wzbogacone o dostępne dane literaturowe z tego zakresu, wytypowałam serię cieczy jonowych do dalszych badań pod kątem określenia możliwości ich zastosowania jako płynów chłodniczych w technologii chłodnictwa absorpcyjnego. Wykazałam, że ciecze jonowe: [C₁C₄PIP][DCA], [C₁C₄PYR][DCA], [C₁C₄Py][DCA], [C₁C₄Py][SCN], [C₁C₂IM][TCM], [C₁C₄PYR][CF₃SO₃], [C₁C₂MOR][C₂SO₄], [C₁C₂PYR][C₂SO₄], [C₁C₂PIP][C₂SO₄], [P_{2,4,4,4}][DEP], [C₁C₂MOR][CH₃COO], [C₁C₂MOR][Pro] oraz [C₁C_{n=3,4,5}PYR][Br], [C₁C_{n=3,4,5}MOR][Br], [C₁C_{n=2,4,5}PIP][Br], [C₄Py][Br] oraz [N_{2,2,2,4}][Br] wykazują nieograniczoną mieszalność z wodą, pożądaną z punktu widzenia przyszłościowego zastosowania w omawianym obszarze.

Pomiary równowag fazowych (ciecz + para)

Pomiary równowag fazowych (ciecz + para) w układach cieczy jonowych z wodą są kluczowe z punktu widzenia możliwości zastosowania tego typu układów w przyszłościowym układzie chłodniczym. Odparowanie czynnika chłodniczego (wody) w desorberze, a także absorpcja jego par przez wodny roztwór cieczy jonowej w absorberze powodują że, znajomość równowagi fazowej pomiędzy cieczą, a parą jest konieczna. Jak zostało przedstawione we wstępie niniejszego wniosku, z punktu widzenia procesu zachodzącego

w absorberze pożądane jest aby układ chłodniczy wykazywał ujemne odchylenia od doskonałości (prawo Raoult), dzięki czemu proces absorpcji par czynnika chłodniczego będzie bardziej efektywny. W ramach prowadzonych przeze mnie prac badawczych metodą ebulliometryczną wykonałam pomiary równowag fazowych (ciecz + para) łącznie dla 23 układów dwuskładnikowych cieczy jonowych z wodą. W serii artykułów poświęconych temu zagadnieniu: [H5, H8, H9, H10, H12, H13, H19] szczegółowo opisałam metodykę pomiarów, przedstawiłam wyniki eksperymentu i ich korelację, a przede wszystkim przeprowadziłam dyskusję pozwalającą na określenie wpływu temperatury, rodzaju oraz ilości dodanej cieczy jonowej na mierzoną prężność pary w badanym układzie dwuskładnikowym. Dla przykładu na Wykresie 5 przedstawiam wyniki tego typu pomiarów dla jednego z badanych przeze mnie układów. Z przeprowadzonego eksperymentu wynika, że wraz ze wzrostem ułamka molowego cieczy jonowej prężność pary maleje. Ponadto w oparciu o dane eksperymentalne wyznaczyłam wartości współczynników aktywności wody (γ_2), których wartości określają rodzaj i miarę odchylenia badanego układu od doskonałości. Wartości współczynników aktywności w każdym ze zbadanych przeze mnie układów przyjmują wartości mniejsze od jedności, co pozwala na stwierdzenie, że wszystkie zbadane układy wykazują ujemne odchylenia od prawa Raoult, pożądane z punktu widzenia zastosowania w technologii chłodnictwa absorpcyjnego.



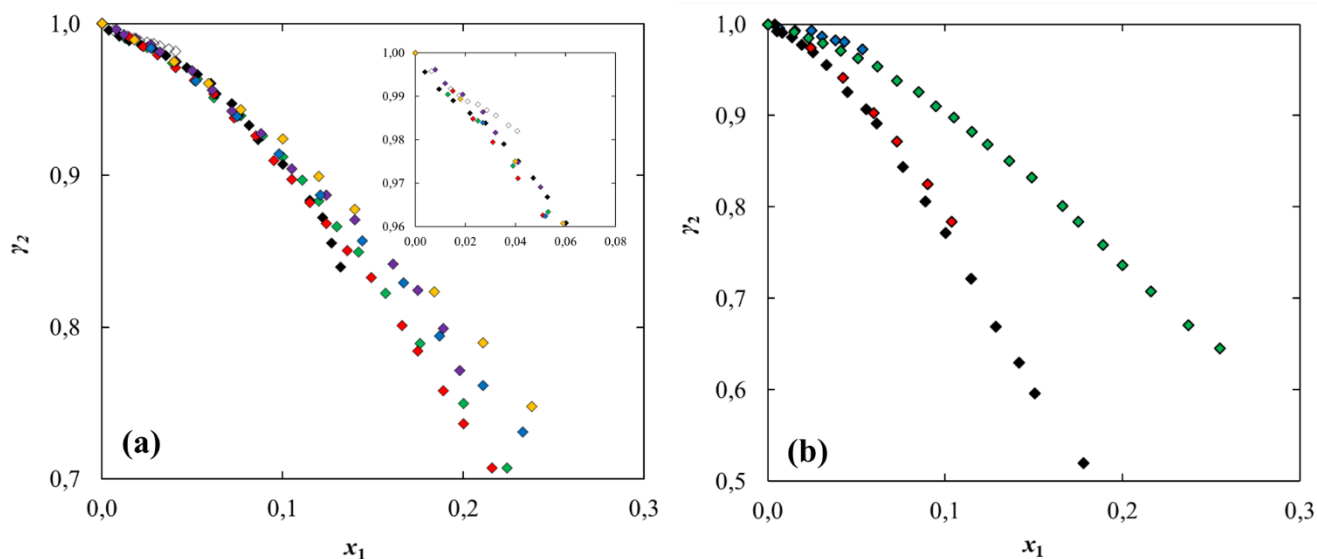
Wykres 5. Pomiary równowag fazowych (ciecz + para), VLE w układzie dwuskładnikowym {[C₁C₄PYR][Br] (1) + woda (2)}: ●, 338,15 K; ○, 348,15 K; ▲, 358,15 K; △, 368,15 K. Linia ciągła – korelacja NRTL. [H8]

Obszerne porównanie wpływu struktury cieczy jonowej na wartości współczynników aktywności (γ_2), a w konsekwencji na wartość i rodzaj odchylenia układów {IL + woda} od doskonałości przedstawiłam w artykule [H19] na przykładzie analizy równowag fazowych (ciecz + para) w układzie z bromkowymi cieczami jonowymi. Przeprowadzona analiza

dotyczy określenia wpływu budowy rdzenia kationu, długości łańcucha alkilowego w kationie cieczy jonowej oraz jego funkcjonalizacji na wartości γ_2 . W publikacji [H19] wykazałam, że różnice między wartościami γ_2 są stosunkowo niewielkie jednak pozwalają stwierdzić, że wartość γ_2 maleje w następującym szeregu: $[C_1C_2MOR][Br] \sim [C_1C_2PIP][Br] < [C_2Py][Br] < [N_{1,1,2,2OH}][Br] < [C_1C_{2OH}MOR][Br] < [C_{2OH}Py][Br] < [C_1C_4PIP][Br]$. Najwyższe ujemne odchylenie od prawa Raoult'a, zatem najsilniejsze oddziaływania występują pomiędzy cieczą jonową $[C_1C_2MOR][Br]$, a wodą. Ponadto wykazałam, że wartość współczynników aktywności wody jest wyższa w układach z cieczami jonowymi zawierającymi grupę hydroksylową w strukturze kationu, w porównaniu z ich alifatycznymi analogami, co może wynikać z rozrywania wiązań wodorowych między cząsteczkami wody w badanych układach. Dodatkowo z przeprowadzonych analiz wynika, że ciecze jonowe z krótszym łańcuchem alkilowym mają silniejszą zdolność obniżania prężności pary wody w badanych układach dwuskładnikowych oraz to, że wyższe odchylenie od prawa Raoult'a wykazują ciecze jonowe z kationem morfolinowym ($[C_1C_4MOR]^+$) w porównaniu z cieczami jonowymi z kationem piperydyniowym ($[C_1C_4PIP]^+$), czy pyrolidyniowym ($[C_1C_4PYR]^+$). Ponadto wykazałam, że na wartość współczynnika aktywności wody zdecydowanie silniej wpływa struktura anionu cieczy jonowej niż struktura kationu, co przedstawiam na Wykresie 6b.

W oparciu o pomiary równowag fazowych (ciecz + para) w układach dwuskładnikowych poszerzone o obszerne doniesienia literaturowe w tym obszarze, przeprowadzona została symulacja obiegu chłodniczego i wyznaczone wartości współczynników wydajności chłodniczej modelowej chłodziarki. Wartości COP uzyskane dla proponowanych przeze mnie układów porównałam z danymi dla układów {IL + woda} i {LiBr + woda}, czynnika chłodniczego stosowanego na skalę przemysłową. Analizę uzyskanych wyników przedstawię w dalszej części niniejszego wniosku.

Reasumując, z analizy pomiarów równowag fazowych (ciecz + para) wynika, że najsilniejsze ujemne odchylenia od doskonałości, pożądane z punktu widzenia zastosowania w technologii chłodnictwa absorpcyjnego wykazują układy cieczy jonowych z następującymi kationami: $[C_1C_2MOR]^+$, $[C_1C_2PIP]^+$ i $[C_2Py]^+$, natomiast z analizy wpływu struktury anionu cieczy jonowej wynika, że najlepsze wyniki uzyskano dla cieczy jonowych z anionami: $[AcO]^-$, $[Pro]^-$ i $[Br]^-$.



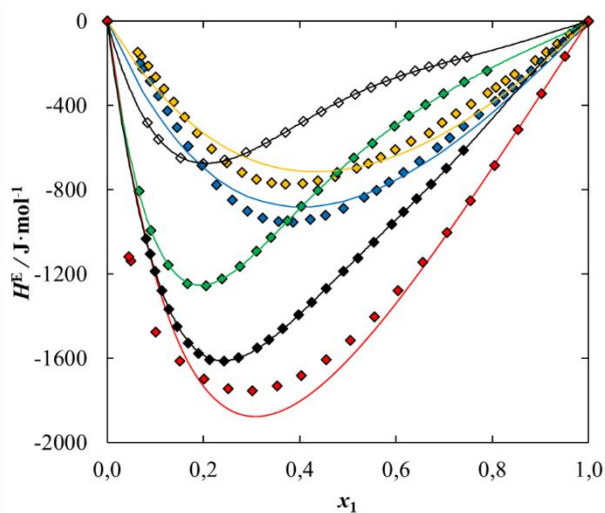
Wykres 6. Wpływ struktury cieczy jonowej na wartość współczynnika aktywności wody (γ_2) w układach dwuskładnikowych {IL + woda} w temperaturze $T = 368,15$ K: **(a)** wpływ struktury kationu: \blacklozenge , [C₁C₂PIP][Br]; $\color{red}\blacklozenge$, [C₁C₂MOR][Br]; $\color{green}\blacklozenge$, [C₂Py][Br]; $\color{blue}\blacklozenge$, [N_{1,1,2,2}OH][Br]; $\color{purple}\blacklozenge$, [C₁C₂OHMOR][Br]; $\color{orange}\blacklozenge$, [C₂OHPy][Br]; $\color{grey}\blacklozenge$, [C₁C₄PIP][Br] [H19]; **(b)** wpływ struktury anionu: $\color{green}\blacklozenge$, [C₁C₂MOR][Br] [H19]; $\color{blue}\blacklozenge$, [C₁C₂MOR][C₂SO₄] [H9]; \blacklozenge , [C₁C₂MOR][AcO] [H13]; $\color{red}\blacklozenge$, [C₁C₂MOR][Pro] [H13].

Pomiary nadmiarowej entalpii mieszania

W celu określenia efektów cieplnych związanych z procesem mieszania wykonałam pomiary nadmiarowej entalpii mieszania z użyciem kalorymetru miareczkującego TAM III firmy TA Instruments. Analizie poddałam łącznie 8 układów dwuskładnikowych cieczy jonowych z wodą, badając zarówno wpływ temperatury jak i struktury cieczy jonowej na mierzony efekt cieplny mieszania. Opis metodyki badań, dane eksperymentalne i ich korelację przedstawiłam w serii publikacji: [H2, H3, H5, H9 i H12]. W pracach [H2] i [H3] uzyskałam ciekawe zależności dla układów izochinolinowych cieczy jonowych z anionem tiocyjanianowym: [C₆iQuin][SCN] i [C₈iQuin][SCN], w których obserwowałam zarówno egzo- jak i endotermiczny efekt mieszania. W każdym z badanych układów wyznaczyłam zarówno zakres składu związany z ujemną i dodatnią wartością nadmiarowej entalpii mieszania, a także maksimum i minimum mierzonej wielkości. W przypadku układów z cieczami jonowymi: [C₁C₄PIP][DCA], [C₁C₄PYR][DCA], [C₁C₂PYR][C₂SO₄], [C₁C₂PIP][C₂SO₄], [C₁C₂MOR][C₂SO₄] oraz [P_{2,4,4,4}][DEP] wykonałam pomiary w temperaturze $T = 298,15$ K i wykazałam, że mieszanie ww. cieczy jonowych z wodą jest procesem egzotermicznym ($H^E < 0$). Na Wykresie 7 przedstawiam wpływ struktury cieczy jonowej na

wartość nadmiarowej entalpii mieszania dla wszystkich zbadanych przeze mnie układów dwuskładnikowych. Zmierzone ujemne wartości H^E świadczą o silniejszych oddziaływaniach (IL – woda) związanych z tworzeniem się wiązań wodorowych pomiędzy wodą, a cieczą jonową z anionem hydrofilowym, w porównaniu z oddziaływaniami (IL – IL) oraz (woda – woda). Dla każdego z układów wyznaczyłam minimum nadmiarowej entalpii mieszania, które wzrasta w następującym szeregu: $H^E = -1756 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ dla układu z $[\text{P}_{2,4,4,4}][\text{DEP}] < -1615 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ dla układu z $[\text{C}_1\text{C}_2\text{PYR}][\text{C}_2\text{SO}_4] < -1255 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ dla układu z $[\text{C}_1\text{C}_2\text{PIP}][\text{C}_2\text{SO}_4] < -953 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ dla układu z $[\text{C}_1\text{C}_4\text{PYR}][\text{DCA}] < -774 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ dla układu z $[\text{C}_1\text{C}_4\text{PIP}][\text{DCA}] < -675 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ dla układu z $[\text{C}_1\text{C}_2\text{MOR}][\text{C}_2\text{SO}_4]$.

W publikacji [H5] wykazałam, że wzrost alifatyczności cieczy jonowych powoduje osłabienie oddziaływań z wodą, co skutkuje wyższymi wartościami H^E uzyskanymi dla układu $[\text{C}_1\text{C}_4\text{PIP}][\text{DCA}]$, w porównaniu z $[\text{C}_1\text{C}_4\text{PYR}][\text{DCA}]$. Ponadto w publikacji [H9] został przedstawiony wpływ struktury rdzenia cieczy jonowych na wartość nadmiarowej entalpii mieszania w oparciu o pomiary przeprowadzone z użyciem cieczy jonowych z anionem $[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$. Wynika z nich, że najsilniejszy efekt egzotermiczny, obserwowany jest w układzie z cieczą jonową z kationem $[\text{C}_1\text{C}_2\text{PYR}]^+$, a najslabszy w wyniku mieszania cieczy jonowej $[\text{C}_1\text{C}_2\text{MOR}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ z wodą.



Wykres 7. Pomiary nadmiarowej entalpii mieszania (H^E) w układzie dwuskładnikowym {IL (1) + woda (2)} w temperaturze $T = 298,15 \text{ K}$: \blacklozenge , $[\text{P}_{2,4,4,4}][\text{DEP}]$ [H12]; \blacklozenge , $[\text{C}_1\text{C}_2\text{PYR}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ [H9]; \blacklozenge , $[\text{C}_1\text{C}_2\text{PIP}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ [H9]; \blacklozenge , $[\text{C}_1\text{C}_4\text{PYR}][\text{DCA}]$ [H5]; \blacklozenge , $[\text{C}_1\text{C}_4\text{PIP}][\text{DCA}]$ [H5]; \blacklozenge , $[\text{C}_1\text{C}_2\text{MOR}][\text{C}_2\text{SO}_4]$ [H9]: punkty – dane eksperymentalne; linia ciągła – korelacja równaniem NRTL lub Redlicha – Kistera (ciecze jonowe z anionem $[\text{C}_2\text{SO}_4]^-$).

Egzotermiczny efekt mieszania cieczy jonowej z wodą powoduje, że w absorberze generowane jest ciepło tzw. ciepło sorpcji, które odbierane jest przez strumień wody chłodzącej. Silny efekt egzotermiczny pożądany z punktu widzenia procesu zachodzącego w absorberze, wpływa także na obniżenie nadmiarowej entalpii swobodnej, której ujemne wartości świadczą o ujemnych odchyleniach badanych układów od doskonałości, pożądanych z punktu widzenia procesu zachodzącego w absorberze.

Pomiary gęstości, lepkości i pojemności cieplnej

Z punktu widzenia przyszłościowego zastosowania badanych mieszanin w realnym procesie technologicznym właściwości fizykochemiczne, w tym gęstość i lepkość są niezbędne do projektowania aparatury i szacowania kosztów procesu. W ramach prowadzonych badań wykonałam pomiary gęstości i lepkości łącznie 13 czystych cieczy jonowych określając wpływ struktury kationu i anionu cieczy jonowej oraz temperatury na mierzone wielkości. Tabela 3, w której przedstawiam gęstość i lepkość (w temperaturze $T = 298,15$ K) serii zbadanych przeze mnie czystych cieczy jonowych, stanowi krótkie podsumowanie badań prowadzonych w tym zakresie.

Tabela 3. Gęstość i lepkość czystych cieczy jonowych w temperaturze $T = 298,15$ K

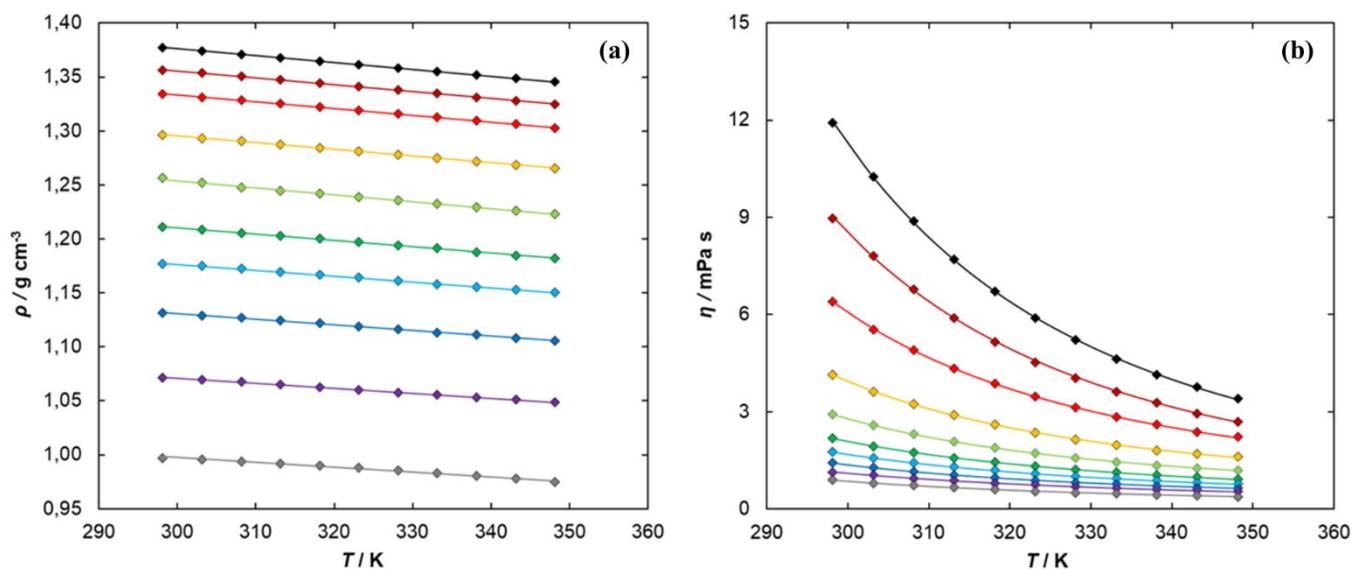
ciecz jonowa	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\eta / \text{mPa} \cdot \text{s}$	ciecz jonowa	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\eta / \text{mPa} \cdot \text{s}$
[C ₆ iQuin][SCN] [H1]	1,0813	745,1	[C ₁ C ₂ PYR][AcO] [H11]	1,0645	240
[C ₈ iQuin][SCN] [H3]	1,0617	2388	[C ₁ C ₂ PYR][Gly] [H11]	1,1340	345
[C ₁ C ₄ PIP][DCA] [H5]	1,0192	34,74	[C ₁ C ₂ MOR][Gly] [H11]	1,2326	2500 ^b
[C ₁ C ₄ PYR][DCA] [H5]	1,0161	123,3	[P _{2,4,4,4}][DEP] [H12]	1,0084	–
[C ₁ C ₂ MOR][C ₂ SO ₄] [H7]	1,2523	2426 ^a	[C ₁ C ₂ MOR][AcO] [H13]	1,1457	1459 ^c
[C ₁ C ₂ PIP][C ₂ SO ₄] [H7]	1,1813	1821	[C ₁ C ₂ MOR][Pro] [H13]	1,1199	2157 ^c
[C ₁ C ₂ PYR][C ₂ SO ₄] [H7]	1,1763 ^a	78,32 ^a	woda	0,9971	0,890

^a dane w temperaturze $T = 313,15$ K; ^b dane w temperaturze $T = 318,15$ K; ^c dane w temperaturze $T = 343,15$ K.

Wśród zbadanych czystych cieczy jonowych w temperaturze $T = 298,15$ K najwyższą gęstość wykazuje [C₁C₂MOR][C₂SO₄] ($\rho = 1,2523 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), a najniższą [P_{2,4,4,4}][DEP] ($\rho = 1,0084 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Z przeprowadzonej analizy wynika, że wraz ze wzrostem łańcucha alkilowego w kationie, gęstość cieczy jonowej maleje, a lepkość rośnie. Ponadto wprowadzenie grupy hydroksylowej w miejsce grupy metylowej w anionie propionianowym, prowadzące do utworzenia anionu [Gly]⁻ powoduje znaczący wzrost gęstości cieczy jonowej. W serii publikacji: [H7], [H11] i [H13] na przykładzie cieczy jonowych z anionem etylosiarczanowym oraz anionami karboksylanowymi: [AcO]⁻, [PrO]⁻ i [Gly]⁻ wykazałam, że ciecze jonowe z kationem morfolinowym wykazują wyższe gęstości w porównaniu z ich analogami opartymi na kationie pyrrolidyniowym i piperidyniowym. Na podstawie uzyskanych wyników lepkości można stwierdzić, że ciecze jonowe z kationem morfolinowym niezależnie od sprzężonego z nim anionu, wykazują wysokie wartości lepkości; w przypadku cieczy jonowych [C₁C₂MOR][AcO] czy [C₁C₂MOR][Pro] w temperaturze $T = 343,15$ K wynoszą one odpowiednio 1459 i 2157 mPa·s. Wpływ struktury anionu na właściwości fizykochemiczne cieczy jonowych z kationem [C₁C₂MOR]⁺ przedstawiłam w publikacji

[H13]. Najniższe wartości lepkości wyznaczyłam dla cieczy jonowych z kationem pyrrolidyniowym. Dla tego typu cieczy jonowych wyznaczona przeze mnie lepkość rośnie w następującym szeregu: $[C_1C_4PYR][DCA] < [C_1C_2PYR][C_2SO_4] < [C_1C_2PYR][AcO] < [C_1C_2PYR][Gly]$. Ze względu na wysoką temperaturę topnienia cieczy jonowych z anionem $[Br]^-$ gęstość czystych cieczy jonowych nie została wyznaczona.

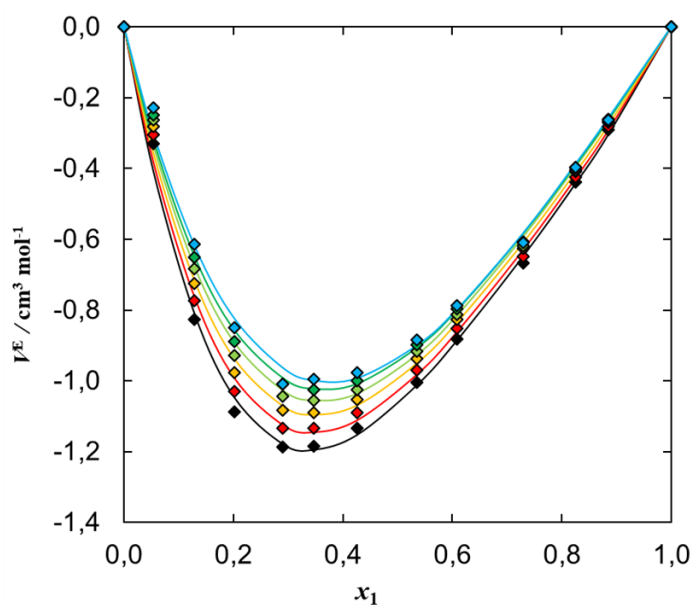
W ramach prowadzonej przeze mnie działalności badawczej wykonałam pomiary gęstości i lepkości w funkcji temperatury i składu łącznie dla 25 układów dwuskładnikowych cieczy jonowych z wodą. Wyniki eksperymentalne i ich korelację opublikowałam w serii artykułów [H1, H3, H5, H7, H8, H10 – H13, H17 i H19], w których określiłam wpływ struktury cieczy jonowej, temperatury i składu na mierzone wielkości. Analiza wyników pozwala stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury zarówno gęstość jak i lepkość układu dwuskładnikowego maleje. Eksperymentalne dane gęstości w funkcji temperatury opisano równaniem prostej, natomiast zależność lepkości dynamicznej od temperatury równaniem VFT, których parametry przedstawiłam w publikacjach. Dla przykładu na Wykresie 8 przedstawiam zależność gęstości i lepkości w funkcji temperatury dla wybranego układu dwuskładnikowego.



Wykres 8. Pomiary (a) gęstości (b) lepkości w układzie $\{[C_2OHPy][Br] (1) + \text{woda} (2)\}$ w funkcji składu i temperatury: \blacklozenge , 0,2608; \blacklozenge , 0,2261; \blacklozenge , 0,1949; \blacklozenge , 0,1519; \blacklozenge , 0,1143; \blacklozenge , 0,0853; \blacklozenge , 0,0657; \blacklozenge , 0,0455; \blacklozenge , 0,0218; \blacklozenge , 0,0000. Punkty – dane eksperymentalne, linia ciągła – równanie linii prostej (a) oraz korelacja równaniem VFT (b) [H19].

Z przeprowadzonej analizy danych wynika, że gęstość i lepkość czystych cieczy jonowych jest wyższa niż gęstość i lepkość wody. W przypadku większości zbadanych przeze mnie układów, wraz ze wzrostem ułamka molowego cieczy jonowej (x_1) zarówno gęstość jak i lepkość układu dwuskładnikowego rośnie. Ciekawą zależność gęstości w funkcji składu przedstawiłam w publikacji [H12]. Dla układu dwuskładnikowego z cieczą jonową [P_{2,4,4,4}][DEP] gęstość układu osiąga maksimum (w temperaturze $T = 298,15$ K, $\rho = 1.02603$ g·cm⁻³ dla składu $x_1 = 0,0579$), co związane jest z tworzeniem hydratu, obserwowanym w pomiarach równowag fazowych.

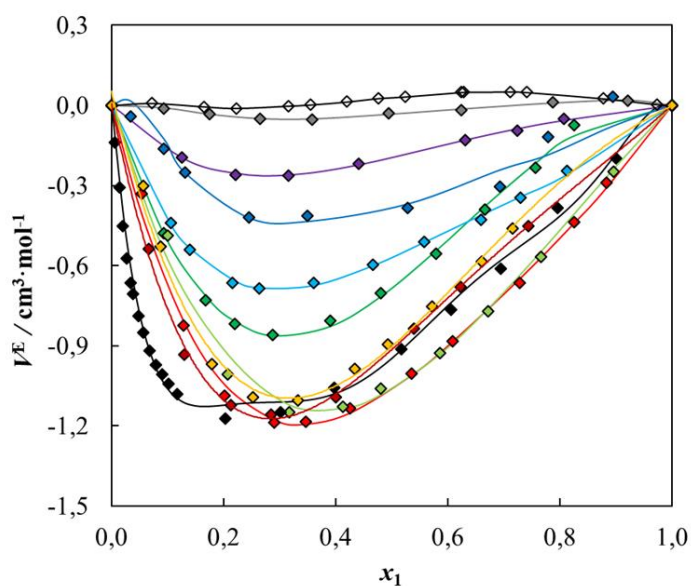
W przypadku układów dwuskładnikowych, w których wyznaczono gęstość i lepkość czystej cieczy jonowej, możliwe było wyznaczenie nadmiarowej objętości mieszania (V^E). W serii publikacji: [H5], [H7], [H11], [H12] i [H13] wielkości te przedstawiłam dla układów wodnych badanych cieczy jonowych z anionem dicyjanoamidkowym, etylosiarczanowym, anionami karboksylowymi i anionem dietylofosforanowym. W ww. publikacjach przedstawiłam zależność nadmiarowej objętości mieszania od struktury cieczy jonowych, a wartości V^E w funkcji temperatury i składu, które skorelowałam równaniem Redlicha – Kistera, co dla wybranego układu przedstawiam na Wykresie 9.



Wykres 9. Pomiary nadmiarowej objętości mieszania w układzie dwuskładnikowym {[C₁C₂PYR][Gly] (1) + woda (2)} w funkcji składu i temperatury: ◆, 298,15 K; ◆, 308,15 K; ◆, 318,15 K; ◆, 328,15 K; ◆, 338,15 K; ◆, 348,15 K [H11]. Punkty dane eksperymentalne; linia ciągła – korelacja równaniem Redlicha – Kistera.

Z przeprowadzonej analizy danych wynika, że większość zbadanych układów dwuskładnikowych wykazuje ujemne wartości V^E . W publikacjach z tego zakresu przedstawiłam, że wraz ze wzrostem temperatury minimum nadmiarowej objętości mieszania rośnie. Bardziej złożoną zależność V^E w funkcji składu wyznaczyłam dla wodnych układów następujących cieczy jonowych: [C₁C₄PYR][DCA], [C₁C₄PIP][DCA] oraz [C₁C₂PYR][C₂SO₄] dla których wyznaczona funkcja przyjmuje zarówno dodatnie jak i ujemne wartości.

Na wartość i znak nadmiarowej objętości mieszania ma wpływ wiele czynników, w tym przede wszystkim: tworzenie się i rozrywanie wiązań wodorowych pomiędzy cieczą jonową, a wodą (wiązania typu A – B) i cząsteczkami tego samego typu (wiązania typu A – A oraz B – B), a także wielkość i kształt cząsteczek i związany z tym efekt upakowania. Obszerne porównanie wartości nadmiarowej objętości mieszania we wszystkich zbadanych przeze mnie układach dwuskładnikowych przedstawiłam na Wykresie 10. W temperaturze $T = 298,15$ K minimum nadmiarowej objętości mieszania rośnie w następującym szeregu: $[C_1C_2PYR][Gly]$ ($V^E = -1,1874 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $x_1 = 0,2905$) < $[P_{2,4,4,4}][DEP]$ ($V^E = -1,1721 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $x_1 = 0,2038$) < $[C_1C_2MOR][PrO]$ ($V^E = -1,1569 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $x_1 = 0,2851$) < $[C_1C_2PYR][AcO]$ ($V^E = -1,1472 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $x_1 = 0,3171$) < $[C_1C_2MOR][AcO]$ ($V^E = -1,1033 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $x_1 = 0,3334$) < $[C_1C_2MOR][Gly]$ ($V^E = -0,8577 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $x_1 = 0,2880$) < $[C_1C_2PIP][C_2SO_4]$ ($V^E = -0,6862 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $x_1 = 0,2643$) < $[C_1C_2PYR][C_2SO_4]$ ($V^E = -0,4196 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $x_1 = 0,2458$, $T = 313,15$ K) < $[C_1C_2MOR][C_2SO_4]$ ($V^E = -0,2616 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $x_1 = 0,3165$) < $[C_1C_4PIP][DCA]$ ($V^E = -0,0532 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $x_1 = 0,3581$) < $[C_1C_4PYR][DCA]$ ($V^E = -0,0109 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $x_1 = 0,2234$).



Wykres 10. Wpływ struktury cieczy jonowej na wartość nadmiarowej objętości mieszania w układach dwuskładnikowych {IL (1) + woda (2)} w funkcji składu w temperaturze 298,15 K: \blacklozenge , $[C_1C_2PYR][Gly]$ [H11]; \blacklozenge , $[P_{2,4,4,4}][DEP]$ [H12]; \blacklozenge , $[C_1C_2MOR][Pro]$ [H13]; \blacklozenge , $[C_1C_2PYR][AcO]$ [H11]; \blacklozenge , $[C_1C_2MOR][AcO]$ [H13]; \blacklozenge , $[C_1C_2MOR][Gly]$ [H11]; \blacklozenge , $[C_1C_2PIP][C_2SO_4]$ [H7]; \blacklozenge , $[C_1C_2PYR][C_2SO_4]$ [H7]; \blacklozenge , $[C_1C_2MOR][C_2SO_4]$ [H7]; \blacklozenge , $[C_1C_4PIP][DCA]$ [H5]; \blacklozenge , $[C_1C_4PYR][DCA]$ [H5]. Punkty – dane eksperymentalne; linie ciągłe – korelacja równaniem Redlicha – Kistera.

Ponadto, z punktu widzenia procesu zachodzącego w desorberze, pożądane jest aby odparowanie czynnika chłodniczego możliwe było przy stosunkowo niewielkiej ilości dostarczonego ciepła. W związku z tym poszukuje się układów dwuskładnikowych wykazujących niskie wartości pojemności cieplnej. Tego typu pomiary zostały wykonane we współpracy z Wydziałem Fizyki Politechniki Warszawskiej. Wyznaczone zostały wartości pojemności cieplnej łącznie 5 czystych cieczy jonowych oraz 9 układów dwuskładnikowych cieczy jonowych z wodą. Metodyka pomiarów, wyniki uzyskane w tym obszarze oraz ich

analiza zostały przedstawione w publikacjach [H2, H3, H9 i H10]. Pomiary prowadzone były w szerokim zakresie temperatury, a z przeprowadzonej analizy wynika, że w temperaturze $T = 298,15$ K pojemność cieplna czystych cieczy jonowych rośnie w następującym szeregu: $[C_1C_2PYR][C_2SO_4]$ ($417 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $1,743 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) $<$ $[C_1C_2PIP][C_2SO_4]$ ($428 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $1,690 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) $<$ $[C_6iQuin][SCN]$ ($439 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $1,612 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) $<$ $[C_1C_2MOR][C_2SO_4]$ ($448 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $1,756 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) $<$ $[C_8iQuin][SCN]$ ($522 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $1,737 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Wyznaczone wartości pojemności cieplnej są porównywalne z danymi dostępnymi literaturowymi dla badanych przeze mnie grup cieczy jonowych; przykładowo pojemność cieplna etylosiarczanowych cieczy jonowych wynosi odpowiednio: $1,600 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dla $[C_1C_2IM][C_2SO_4]$ ($T = 298,11$ K) [113], $1,500 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dla $[C_1C_4IM][C_2SO_4]$ ($T = 303,2$ K) [114]; $1,573 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dla $[C_1C_2Py][C_2SO_4]$ ($T = 298,15$ K) [115] oraz $1,854 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ dla $[N_{1,1,2,2OH}][C_2SO_4]$ ($T = 300,15$ K) [116]. Ponadto w publikacjach wykazałam, że pojemność cieplna czystych cieczy jonowych jest zdecydowanie wyższa niż pojemność cieplna wody (w temperaturze $T = 298,15$ K wynosi: $75,7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). W przypadku czystych cieczy jonowych pojemność cieplna silniej zależy od temperatury niż pojemność cieplna roztworów wodnych. W obu przypadkach wzrost temperatury powoduje wzrost pojemności cieplnej, podczas gdy wielkość ta dla wody jest praktycznie stała w mierzonym zakresie temperatury.

Współczynnik wydajności chłodniczej

Przedstawione dotychczas wyniki i ich dyskusja miały na celu wykonanie podstawowej charakterystyki termodynamicznej i fizykochemicznej cieczy jonowych i ich roztworów wodnych w szerokim zakresie temperatury i składu. Przeprowadzone przeze mnie badania i zgromadzona obszerna baza danych eksperymentalnych umożliwia określenie wpływu struktury cieczy jonowej i temperatury na mierzone właściwości tj. równowagi fazowe, nadmiarową entalpię mieszania, pojemność cieplną, gęstość, lepkość i właściwości termofizyczne czystych cieczy jonowych.

Bardzo istotnym podsumowaniem prowadzonych przeze mnie prac badawczych jest symulacja procesu chłodniczego i wyznaczenie wartości współczynnika wydajności chłodniczej modelowego urządzenia (COP) z użyciem zbadanych przeze mnie układów

[113] Z. – H. Zhang, Z. – C. Tan, L. – X. Sun, Y. Jia – Zhen, X. – C. Lv, Q. Shi, *Thermochim. Acta* 447 (2006) 141–146.

[114] Y. – H. Yu, A. N. Soriano, M. – H. Li, *Thermochim. Acta* 482 (2009) 42–48.

[115] J. M. Crostwaite, M. J. Muldoon, J. K. Dixon, J. L. Anderson, J. F. Brennecke, *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005) 559–568.

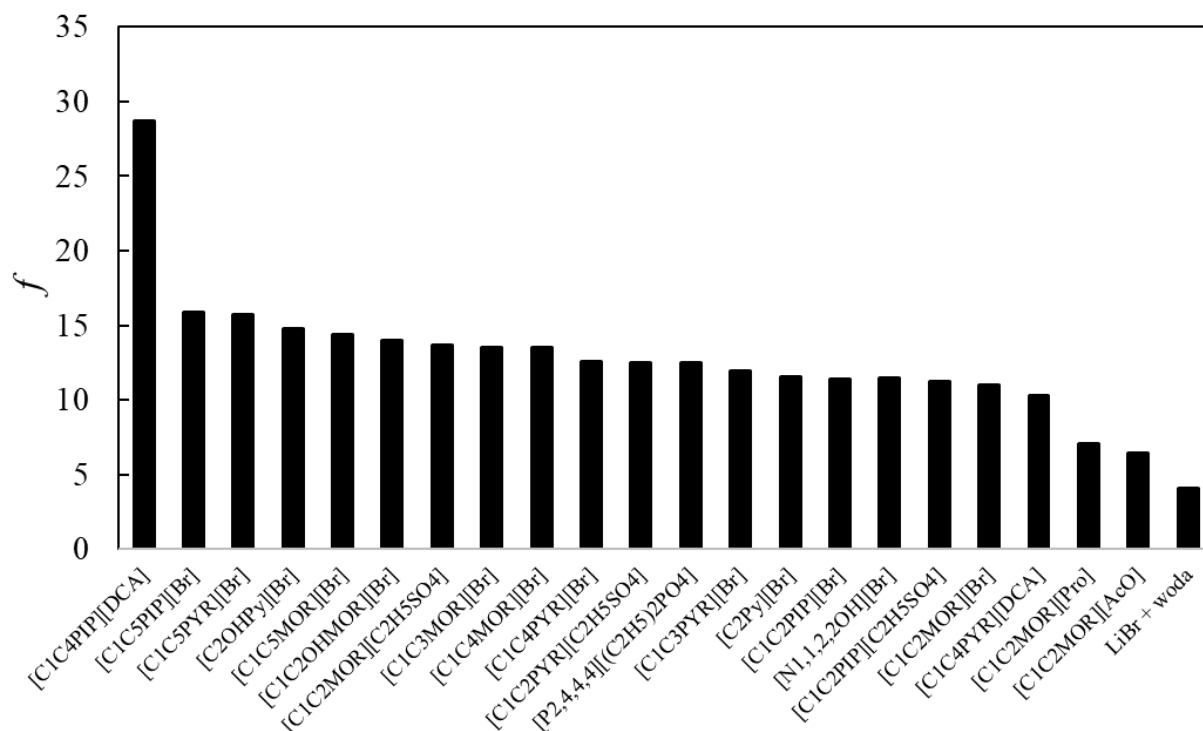
[116] M. Mahrova, M. Vilas, A. Dominguez, E. Gomez, N. Calvar, E. Tojo, *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 241–248.

dwuskładnikowych. Tego typu obliczenia zostały przeprowadzone we współpracy z dr inż. Kamilem Paduszyńskim z Zakładu Chemii Fizycznej. W oparciu o pomiary równowag fazowych (ciecz + para) oraz dostępne dane literaturowe z tego obszaru wykonaliśmy symulację modelowego cyklu chłodzenia, w zgodzie z zaproponowanym w literaturze podejściem Yokozeki i współpracowników [14, 117].

Z punktu widzenia efektywności i ekonomiki procesu, oprócz współczynnika wydajności chłodniczej (COP), kluczową rolę odgrywa wartość współczynnika f – określającego stosunek masowego natężenia przepływu roztworu ciekłego do gazowego czynnika chłodniczego. Wyższe wartości współczynnika natężenia przepływu powodują, że wymagane jest użycie większej mocy pompy w celu przetłoczenia fazy ciekłej, co z kolei wpływa na obniżenie wartości COP. Konsekwencją wysokich wartości współczynnika cyrkulacji jest konieczność stosowania pompy o większej mocy, co przyczynia się do generowania dodatkowych kosztów. Ze względu na ekonomikę procesu poszukuje się zatem układów wykazujących możliwie niskie wartości współczynnika f . Warto w tym miejscu dodać, że wartość współczynnika f dla {LiBr + woda}, komercyjnie stosowanego układu chłodniczego wynosi 4,1 [14]. W publikacji [H19] przedstawiłam wartości współczynnika cyrkulacji i współczynnika wydajności chłodniczej dla wszystkich układów zbadanych przeze mnie w ramach prowadzonej pracy badawczej. Uzyskane dane porównałam z układem {LiBr + woda} oraz z innymi cieczami jonowymi, określając w ten sposób wpływ struktury cieczy jonowej na wartość wyznaczonych parametrów.

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że spośród zbadanych przeze mnie układów najwyższą wartość współczynnika (f) wykazują układy wodne z następującymi cieczami jonowymi: [C₁C₄PIP][DCA] ($f = 28,7$), [C₁C₅PIP][Br] ($f = 15,9$) oraz [C₁C₅PYR][Br] ($f = 15,7$) a najniższa wartość, pożądana z punktu widzenia rozpatrywanego procesu, została wyznaczona dla wodnych roztworów cieczy jonowej [C₁C₂MOR][AcO] ($f = 6,4$) oraz [C₁C₂MOR][Pro] ($f = 7,1$). Obszerne porównanie wartości współczynnika cyrkulacji (f) dla wszystkich zbadanych przeze mnie układów w porównaniu z układem {LiBr + woda} zilustrowałam na Wykresie 11.

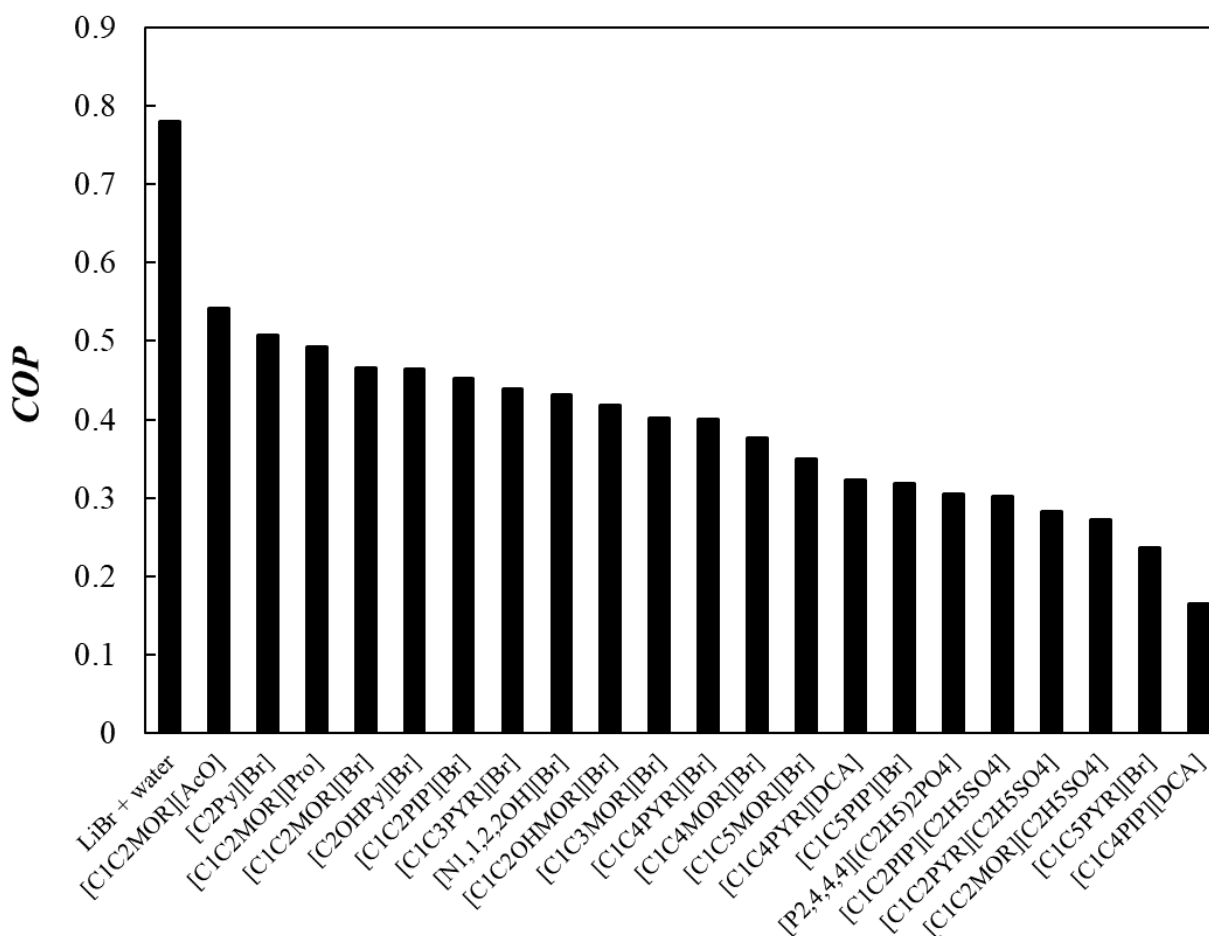
[117] A. Yokozeki, Appl. Energy 80 (2005) 383–399.



Wykres 11. Współczynnik cyrkulacji dla układów dwuskładnikowych {IL + woda}. [H19]

W omawianej publikacji przedstawiłam wartości współczynnika COP dla modelowego obiegu chłodniczego z wykorzystaniem wodnych roztworów łącznie blisko pięćdziesięciu różnego typu cieczy jonowych w porównaniu z danymi dla układu {LiBr + woda}. Z przeprowadzonych obliczeń wyraźnie wynika, że najwyższe wartości COP wykazują wodne roztwory następujących cieczy jonowych: [C₁C₂IM][CH₃CO₂] (COP = 0,917; *f* = 10,2), [N_{0,1,2,2}][CH₃SO₃] (COP = 0,709; *f* = 7,2), [C₁C₄IM][Br] (COP = 0,666; *f* = 15,9) oraz [C₁C₁IM][(CH₃)₂PO₄] (COP = 0,645; *f* = 5,7) a najniższe dla [C₁C₂IM][BF₄] (COP = 0,095; *f* = 93,5), [C₁C₄PIP][DCA] (COP = 0,165; *f* = 28,7) oraz [C₁C₂OHIM][BF₄] (COP = 0,172; *f* = 8,2). Dla porównania wartość COP dla układu {LiBr + woda} wynosi 0,780, a współczynnik *f* jest równy 4,1. [14]. W publikacji podjęłam dyskusję wpływu struktury cieczy jonowych na wyznaczoną wartość współczynnika COP. Z przedstawionych danych wyraźnie wynika, że dla układów wodnych cieczy jonowych z krótkimi łańcuchami alkilowymi wyznaczone wartości współczynników COP są wyższe. Wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w kationie cieczy jonowej zaobserwowałam obniżenie wartości COP. Ponadto wykazałam, że wprowadzenie grupy hydroksylowej w kationie cieczy jonowej powoduje obniżenie wartości COP, co przedstawiłam na przykładzie zbadanych przeze mnie bromkowych cieczy jonowych oraz literaturowych danych dla układów z [N_{0,0,0,2OH}][HCOO] i [N_{0,0,2OH,2OH}][HCOO] dla których współczynniki COP wynoszą odpowiednio 0,406 i 0,372.

Ponadto przedstawiłam, że w wyniku zastąpienia atomu wodoru atomem fluoru w metylosulfonowym czy octanowym anionie cieczy jonowej, wartość COP maleje z 0,917 dla $[C_1C_2IM][CH_3CO_2]$ do 0,347 dla $[C_1C_2IM][CF_3CO_2]$ oraz z 0,709 (wyznaczonego dla $[N_{0,1,2,2}][CH_3SO_3]$) do 0,240 dla cieczy jonowej $[N_{0,1,2,2}][CF_3SO_3]$. Wykres 12, na którym przedstawiam wartość współczynnika wydajności dla zbadanych przeze mnie wodnych roztworów cieczy jonowych, stanowi podsumowanie mojej działalności w podejmowanym obszarze zainteresowania i umożliwia wytypowanie najlepszych układów do zastosowania w przyszłościowych procesach technologicznych. Najbardziej obiecujące wartości współczynnika COP wyznaczyłam dla wodnych roztworów następujących cieczy jonowych: $[C_1C_2MOR][AcO]$ (COP = 0,541; $f = 6,4$), $[C_2Py][Br]$ (COP = 0,507; $f = 11,6$) oraz $[C_1C_2MOR][Pro]$ (COP = 0,492, $f = 7,1$). Warto w tym miejscu podkreślić, że wymienione układy wykazują nie tylko wysokie wartości współczynnika COP, ale jednocześnie stosunkowo niskie (w porównaniu z innymi cieczami jonowymi) wartości współczynnika cyrkulacji, co jest pożądane w omawianym obszarze zastosowania.



Wykres 12. Współczynnik COP dla układów dwuskładnikowych {IL + woda} [H19].

Pomimo tego, że wytypowane układy nie wykazują tak wysokich wartości współczynnika COP jak układ {LiBr + woda} (0,780) to na podkreślenie zasługuje fakt, że w przypadku zastosowania układów cieczy jonowych, uzyskuje się zdecydowanie wyższe stężenie absorbenta w tzw. roztworze bogatym (w absorberze). Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że w przypadku użycia wodnych roztworów cieczy jonowych ułamek masowy cieczy jonowej dla większości zbadanych układów przekracza 0,8 i jest zdecydowanie wyższy w porównaniu ze stężeniem bromku litu, które w tych samych warunkach wynosi 0,5 [14]. Przypuszczalnie, wyższe stężenie cieczy jonowej może wpłynąć na intensyfikację procesu absorpcji, a co za tym idzie, usprawnienie procesu chłodzenia.

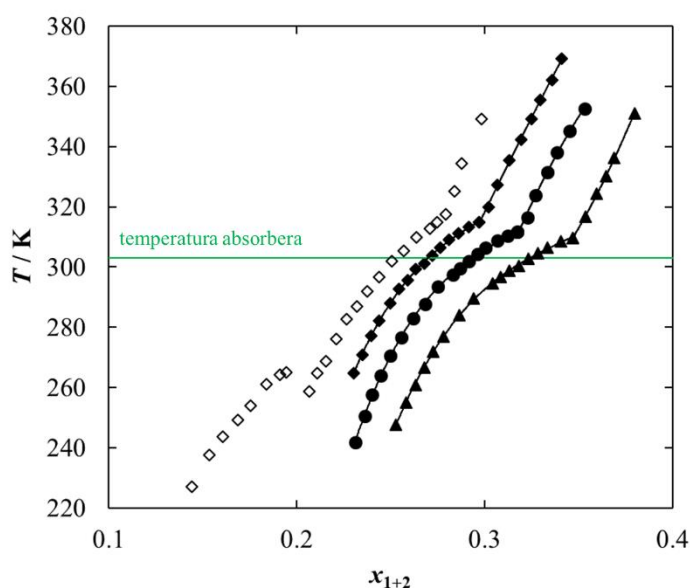
Reasumując, przeprowadzone przeze mnie badania stanowią nie tylko obszerną bazę danych na temat właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych układów dwuskładnikowych cieczy jonowych z wodą, ale w oparciu o wyznaczone wartości współczynników wydajności umożliwiają wytypowanie alternatywnych układów do zastosowania w technologii chłodnictwa absorpcyjnego.

Ciecze jonowe jako dodatki do układu {LiBr + woda}

Wady komercyjnie stosowanych płynów chłodniczych, o których mowa we wstępie, powodują, że bardzo ważnym staje się podjęcie próby ich ulepszenia. W ramach prowadzonych przeze mnie badań oprócz poszukiwania układów alternatywnych do {LiBr + woda}, podjęłam również badania nad poprawą właściwości układu {LiBr + woda}. Prace prowadzone w tym zakresie są próbą ograniczenia (lub wyeliminowania) problemu związanego z krystalizacją wodnego roztworu bromku litu. W oparciu o pomiary równowag fazowych (ciecz + ciało stałe) w układach {LiBr (1) + dodatek (2) + woda (3)} możliwe jest wytypowanie dodatków najbardziej efektywnie zwiększających rozpuszczalność, a tym samym, obniżających krystalizację układu {LiBr + woda}.

W ramach realizacji tego zadania przeprowadziłam badania rozpuszczalności bromku litu w wodzie w obecności łącznie 33 dodatków, co jest przedmiotem cyklu 4 publikacji: [H14, H15, H16 i H18]. Prace dotyczyły możliwości zastosowania głównie cieczy jonowych (łącznie 19 związków), a także jonów obojnaczych (łącznie 7 związków), eterów koronowych zdolnych do kompleksowania kationu litu (łącznie 3 związki) oraz glikoli i glicerolu jako dodatków obniżających krystaliczność układu {LiBr + woda}. W publikacji [H14] oprócz wpływu proponowanych dodatków na rozpuszczalność LiBr w wodzie, przedstawiam także pomiary równowag fazowych w układzie dwuskładnikowym {LiBr (1) + woda (2)}, które

dyskutuję porównując z dostępnymi danymi literaturowymi. Prace przeprowadzone w ramach poszukiwania cieczy jonowych jako najlepszych dodatków umożliwiły określenie wpływu struktury cieczy jonowej, w tym: długości łańcucha alkilowego w kationie cieczy jonowej, funkcjonalizacji podstawnika w kationie cieczy jonowej, a także struktury rdzenia kationu na rozpuszczalność w badanym układzie. Pomiary z różną zawartością dodatku (określoną jako w_2 – ułamek wagowy dodatku w mieszaninie LiBr + dodatek) wykonałam metodą dynamiczną, którą szczegółowo opisałam w każdej z publikacji w tym temacie. Dla przykładu, diagram fazowy równowagi (ciecz + ciało stałe) w układzie, gdzie jako dodatku użyto cieczy jonową $[N_{1,1,2OH,2OH}][Br]$ został przedstawiony na Wykresie 13.



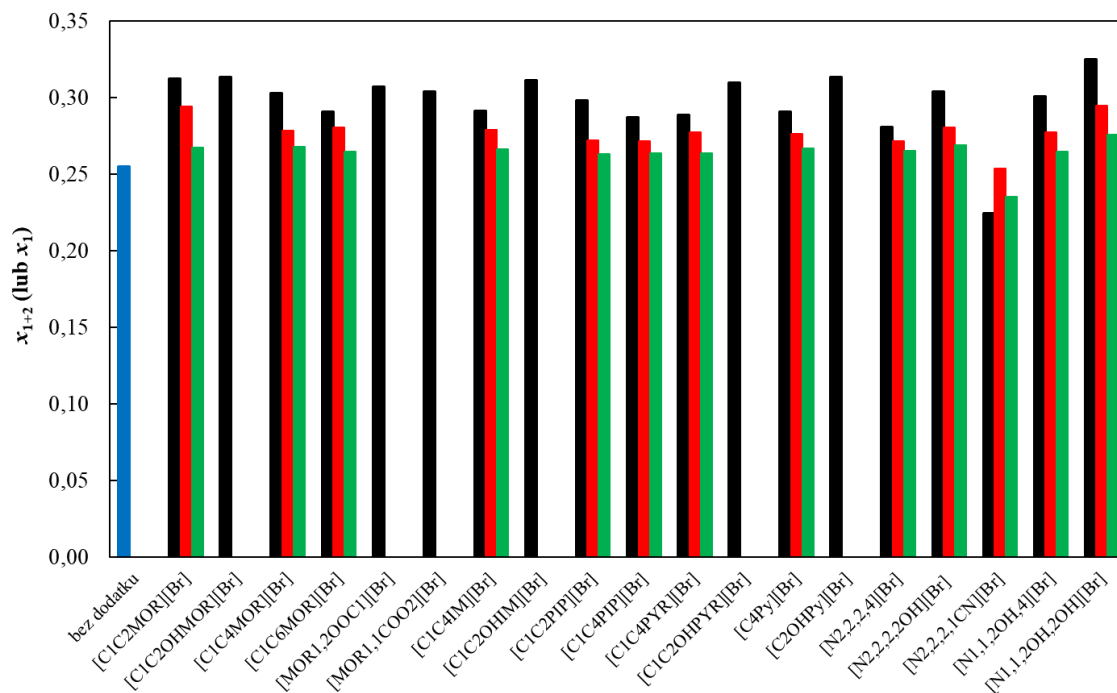
Wykres 13. Pomiary równowag fazowych (ciecz + ciało stałe), *SLE* w układzie {LiBr (1) + $[N_{1,1,2OH,2OH}][Br]$ (2) + woda (3)} dla różnych ilości dodatku (w_2): \blacklozenge , 0,1; \bullet , 0,2; \blacktriangle , 0,3; \diamond , dane dla układu dwuskładnikowego {LiBr + woda}; punkty – dane eksperymentalne, linia ciągła – krzywa dla poprowadzenia oka. [H14]

Miarą zdolności proponowanych dodatków do obniżania krystaliczności układu {LiBr + woda} jest skład fazy ciekłej badanego układu (x_{1+2}) w temperaturze pracy absorbera ($T = 303,15$ K), który w każdej z wymienionych publikacji porównuję z układem {LiBr + woda} bez użycia dodatku. Bardziej efektywny dodatek anty-krystalizacyjny, umożliwia pracę absorbera w szerszym zakresie składu. Oznacza to, że możliwe jest osiągnięcie wyższego stężenia LiBr w absorberze, co z kolei umożliwia uzyskanie silniejszych ujemnych odchyłeń układu od doskonałości (od prawa Raoult), pożądanych z punktu widzenia efektywności procesu chłodzenia. Na Wykresie 14 przedstawiłam obszerne porównanie wpływu struktury cieczy jonowych na zakres fazy ciekłej w temperaturze pracy absorbera. Dla przykładu, w przypadku użycia $[C_1C_2MOR][Br]$ jako dodatku, maksymalny zakres składu mieszaniny w fazie ciekłej w $T = 303,15$ K wzrasta od $x_{1+2} = 0,2675$ (dla $w_2 = 0,1$) do $0,3123$ (dla $w_2 = 0,3$), podczas gdy dla układu bez użycia dodatku wynosi $x_{1+2} = 0,2549$. Ponadto wykazałam, że wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w kationie cieczy jonowej maleje

rozpuszczalność bromku litu w wodzie, przykładowo w przypadku użycia morfolinowych cieczy jonowych w ilości ($w_2 = 0,3$) maksymalny zakres składu fazy ciekłej w temperaturze $T = 303,15$ K wynosi $x_{1+2} = 0,3123$ dla $[C_1C_2MOR][Br]$, $0,3031$ dla $[C_1C_4MOR][Br]$ i $0,2910$ dla $[C_1C_6MOR][Br]$. Z porównania wpływu rdzenia kationu cieczy jonowej jako dodatku wynika, że rozpuszczalność LiBr w wodzie maleje w obecności cieczy jonowych w następującym szeregu: $[C_1C_4MOR][Br]$ ($x_{1+2} = 0,3031$) > $[C_1C_4IM][Br]$ ($x_{1+2} = 0,2914$) ~ $[C_4Py][Br]$ ($x_{1+2} = 0,2908$) > $[C_1C_4PYR][Br]$ ($x_{1+2} = 0,2890$) > $[C_1C_4PIP][Br]$ ($x_{1+2} = 0,2872$) > $[N_{2,2,2,4}][Br]$ ($x_{1+2} = 0,2807$).

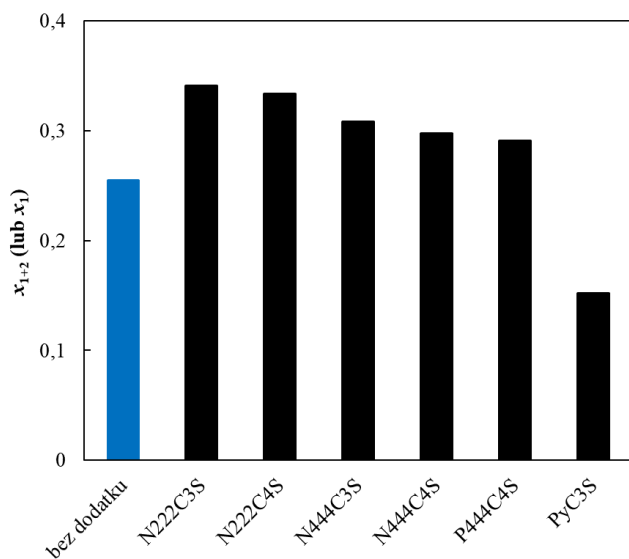
Ponadto z badań przeprowadzonych z użyciem cieczy jonowych z wprowadzonymi dodatkowymi grupami funkcyjnymi, które przedstawiłam w publikacji [H14], wynika, że dodatek tylko jednej z badanych cieczy jonowych: $[N_{2,2,2,1CN}][Br]$ nie powoduje poprawy rozpuszczalności w badanym układzie, w pozostałych przypadkach wykazano znaczącą poprawę rozpuszczalności. W pracy tej wykazałam, że najlepszy efekt uzyskuje się dla jonu obojnaczego $[MOR_1C_3S]$, dla którego badany układ nie krystalizuje, a ulega jedynie przechłodzeniu (dla $w_2 = 0,3$). Może to wynikać z tego, że ujemnie naładowana grupa sulfonowa ma możliwość utworzenia pary jonowej z kationem litu, tworząc w ten sposób w fazie ciekłej nowe ugrupowanie, $[MOR_1C_3SLi][Br]$, które zwiększa rozpuszczalność LiBr w wodzie. Ponadto z analizy wpływu cieczy jonowej na rozpuszczalność w badanym układzie wykazałam, że dla $w_2 = 0,3$ rozpuszczalność bromku litu w wodzie maleje w następującym szeregu: $[MOR_1C_3S]$ (przechłodzenie) > $[N_{1,1,2OH,2OH}][Br]$ ($x_{1+2} = 0,3251$) > $[C_{2OH}Py][Br]$ ($x_{1+2} = 0,3136$) ~ $[C_1C_{2OH}MOR][Br]$ ($x_{1+2} = 0,3135$) > $[C_1C_{2OH}IM][Br]$ ($x_{1+2} = 0,3114$) > $[C_1C_{2OH}PYR][Br]$ ($x_{1+2} = 0,3098$) > $[MOR_{1,2}(OOC)_1][Br]$ ($x_{1+2} = 0,3071$) > $[N_{2,2,2,2OH}][Br]$ ($x_{1+2} = 0,3043$) > $[MOR_{1,1}(COO)_2][Br]$ ($x_{1+2} = 0,3039$) > $[N_{1,1,2OH,4}][Br]$ ($x_{1+2} = 0,3012$).

Ponadto, z przeprowadzonych badań wynika, że obecność grupy hydroksylowej w kationie cieczy jonowej wpływa na zwiększenie rozpuszczalności w badanym układzie. Najlepsze wyniki zostały otrzymane w przypadku zastosowania cieczy jonowej $[N_{1,1,2OH,2OH}][Br]$ jako dodatku ($x_{1+2} = 0,3251$). Dodatkowo przedstawiłam, że im bardziej polarny charakter dodatku, tym możliwy jest do uzyskania lepszy efekt, co związane jest z możliwością tworzenia wiązania wodorowego pomiędzy dodatkiem a wodą, a także z efektem solwatowania jonu Li^+ .



Wykres 14. Wpływ struktury cieczy jonowej na zakres składu fazy ciekłej w temperaturze pracy absorbera ($T = 303,15$ K) [H14, H16].

W związku z tym, że w publikacji [H14] wykazałam, że jony obojnacze stosowane jako dodatki, mogą stanowić dobrą alternatywę dla cieczy jonowych, podjęłam dalszą pracę w tym temacie. Wyniki pomiarów przedstawiłam w publikacji [H15], w której określiłam wpływ ilości i struktury jonu obojnaczego na rozpuszczalność bromku litu w wodzie, a zestawienie wyników zilustrowałam na Wykresie 15.



Wykres 15. Wpływ struktury jonu obojnaczego na zakres składu płynu roboczego w temperaturze pracy absorbera ($T = 303,15$ K) [H15].

W pracy tej wykazałam, że w dodatek jonu obojnaczego, z wyłączeniem [PyC₃S] wpływa na zwiększenie rozpuszczalności LiBr w wodzie. Przedstawiłam, że rozpuszczalność

w badanym układzie zmniejsza się w zależności od użytego dodatku (dla $w_2 = 0,3$) w następującym szeregu: $[\text{MOR}_1\text{C}_3\text{S}]$ (przechłodzenie) $>$ $[\text{N}_{222}\text{C}_3\text{S}]$ ($x_{1+2} = 0,3406$) $>$ $[\text{N}_{222}\text{C}_4\text{S}]$ ($x_{1+2} = 0,3333$) $>$ $[\text{N}_{444}\text{C}_3\text{S}]$ ($x_{1+2} = 0,3081$) $>$ $[\text{N}_{444}\text{C}_4\text{S}]$ ($x_{1+2} = 0,2974$) $>$ $[\text{P}_{444}\text{C}_4\text{S}]$ ($x_{1+2} = 0,2911$) $>$ $[\text{PyC}_3\text{S}]$ ($x_{1+2} = 0,1521$). Warto także wspomnieć, że w przypadku $[\text{PyC}_3\text{S}]$ nie wyznaczyłam przejścia fazowego pomiędzy monohydratem, a dihydratem LiBr, obserwowanego dla pozostałych dodatków. $[\text{PyC}_3\text{S}]$ może sprzyjać tworzeniu się różnych międzycząsteczkowych kompleksów o wyższej entalpii topnienia. Oddziaływania π - π połączone z obecnością ujemnie naładowanej grupy sulfonowej, pozwalają na łatwiejsze upakowanie i tworzenie pary jonowej, co zwiększa stabilność fazy stałej. Ponadto, podobnie jak w przypadku badań and cieciami jonowymi w tym obszarze, w przypadku jonów obojnaczych wzrost długości łańcucha alifatycznego powoduje zmniejszenie rozpuszczalności w badanym układzie.

Ponadto, w publikacji [H18] przedstawiłam wyniki badań rozpuszczalności bromku litu w wodzie w obecności eterów koronowych, glikoli oraz glicerolu. Wykazałam, że (dla $w_2 = 0,3$) rozpuszczalność maleje w następującej kolejności: 12-korona-4 (przechłodzenie) $>$ glikol etylenowy ($x_{1+2} = 0,5223$) $>$ glicerol ($x_{1+2} = 0,4739$) $>$ glikol dietylenowy ($x_{1+2} = 0,4214$) $>$ glikol trietylenowy ($x_{1+2} = 0,3864$) $>$ 15-korona-5 ($x_{1+2} = 0,3206$) $>$ 18-korona-6 ($x_{1+2} = 0,1453$). Ciekawą zależność przedstawiłam dla 18-korona-6. W tym przypadku wzrost zawartości dodatku (wzrost w_2) powoduje obniżenie rozpuszczalności LiBr w wodzie. Ponadto wyznaczyłam maksimum na krzywej rozpuszczalności dla $x_{1+2} = 0,2437$, gdy $w_2 = 0,1$; $x_{1+2} = 0,2575$ gdy $w_2 = 0,2$ oraz $x_{1+2} = 0,2659$ gdy $w_2 = 0,3$, co sugeruje na tworzenie się związku międzycząsteczkowego topiącego się kongruentnie w temperaturze odpowiednio $T = 348,97$ K; $358,23$ K oraz $369,10$ K. Z porównania rozpuszczalności bromku litu w obecności zbadanych glikoli wynika, że najlepszy efekt zaobserwowano dla glikolu etylenowego. Ponadto wraz ze wzrostem masy molowej badanych glikoli, rozpuszczalność maleje, jednak w obecności glikolu trietylenowego uzyskany efekt jest nadal lepszy w porównaniu z układem bez żadnych dodatków.

Reasumując, przeprowadzone badania umożliwiły wybór dodatku najefektywniej zwiększającego rozpuszczalność bromku litu w wodzie. Spośród zbadanych dodatków wytypowano następujące związki: 12-korona-4, $[\text{MOR}_1\text{C}_3\text{S}]$, glikol etylenowy, glicerol, $[\text{N}_{1,1,2\text{OH},2\text{OH}}][\text{Br}]$ oraz $[\text{C}_{2\text{OH}}\text{Py}][\text{Br}]$. Ze względu na wysoką cenę eter koronowy 12-korona-4 z pewnością nie znajdzie zastosowania w przyszłościowym procesie technologicznym, dlatego nie będzie rozpatrywany w dalszych badaniach planowanych w tym obszarze.

Właściwości termofizyczne cieczy jonowych

Z punktu widzenia przyszłościowego zastosowania cieczy jonowych zarówno jako absorbentów jak również dodatków do układu {LiBr + woda} ważne jest także określenie stabilności termicznej proponowanych związków. W tym celu metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) i metoda termogravimetryczną (TG/DTA) wykonana została charakterystyka termofizyczna analizowanych związków. Analiza danych umożliwiła określenie temperatury zeszklenia (T_g), pojemności cieplnej w temperaturze zeszklenia ($\Delta C_{p(g)}$), temperatury topnienia (T_m), entalpii topnienia ($\Delta_m H$) oraz temperatury (T_{tr}) i entalpii ($\Delta_{tr} H$) ewentualnych przemian fazowych. Dodatkowo z pomiarów TG/DTA została wyznaczona temperatura rozkładu badanych związków. Szczegółowy opis metodyki badań oraz wyniki pomiarów opublikowano w cyklu publikacji: [H1, H3 – H8, H10, H11, H13, H14, H17]. Podsumowanie właściwości termofizycznych badanych cieczy jonowych przedstawiłam w Tabeli 4.

Tabela 4. Właściwości termofizyczne badanych substancji.

substancja badana	$T_g /$ (K)	$\Delta C_{p(g)} /$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	$T_{tr} /$ (K)	$\Delta_{tr} H /$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$T_m /$ (K)	$\Delta_m H /$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$T_d /$ (K)
[C ₆ iQuin][SCN] [118]	216,4	124,1	–	–	–	–	531
[C ₈ iQuin][SCN] [119]	216,1	136,8	–	–	–	–	528
[COC ₂ MOR][FAP] [120]	204,4	136,8	–	–	–	–	634
[COC ₂ MOR][NTf ₂] [121]	206,8	175,0	–	–	–	–	680
[COC ₂ PIP][FAP] [120]	189,3	134,2	–	–	–	–	643
[COC ₂ PIP][NTf ₂] [121]	192,2	153,1	–	–	–	–	702
[COC ₂ PYR][FAP] [120]	182,1	118,8	–	–	273,3	14,3	642
[COC ₂ PYR][NTf ₂] [121]	182,4	161,1	–	–	–	–	708
[C ₁ C ₄ PIP][DCA] [84]	180,3	122,3	–	–	–	–	571
[C ₁ C ₄ PYR][DCA] [84]	162,0	108,7	–	–	–	–	553
[C ₁ C ₄ Py][DCA] [84]	229,5	1496	–	–	300,3	19,5	540
[C ₁ C ₄ Py][SCN] [122]	199,9	210,0	–	–	–	–	546
[C ₁ C ₂ IM][TCM] [123]	181,5	103,6	237,8	1,04	263,9	9,02	628
[C ₁ C ₄ IM][TCM] [123]	187,6	135,2	–	–	–	–	632

Tabela 4. c.d. Właściwości termofizyczne badanych substancji.

- [118] M. Królikowska, M. Karpińska, M. Zawadzki, J. Phys. Chem. B 116 (2012) 4292–4299.
 [119] M. Królikowska, M. Padaszyński, M. Zawadzki, J. Chem. Eng. Data 58 (2013) 285–293.
 [120] A. Marciniak, M. Królikowski, J. Chem. Thermodyn. 49 (2012) 154–158.
 [121] A. Marciniak, M. Królikowski, Fluid Phase Equilib. 321 (2012) 59–63.
 [122] U. Domańska, M. Królikowska, J. Solution Chem. 41 (2012) 1422–1445.
 [123] M. Królikowska, Fluid Phase Equilib. 361 (2014) 273–281.

substancja badana	$T_g /$ (K)	$\Delta C_{p(g)} /$ ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$)	$T_{tr} /$ (K)	$\Delta_{tr}H /$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$T_m /$ (K)	$\Delta_m H /$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$T_d /$ (K)
[C ₁ C ₄ PYR][TCM] [123]	178,0	152,7	–	–	–	–	604
[C ₁ C ₄ PYR][TCB] [123]	–	–	–	–	292,8	20,58	656
[C ₁ C ₄ PYR][CF ₃ SO ₃] [124]	–	–	–	–	277,6	–	–
[C ₁ C ₄ MOR][TCM] [123]	210,3	123,9	–	–	–	–	590
[P _{6,6,6,14}][TCM] [123]	–	–	–	–	203,7	8,48	701
[C ₁ C ₂ PIP][C ₂ SO ₄] [80]	204,8	78,20	–	–	–	–	573
[C ₁ C ₂ MOR][C ₂ SO ₄] [80]	218,5	99,83	–	–	–	–	588
[C ₁ C ₂ PYR][C ₂ SO ₄] [80]	199,7	57,44	–	–	309,1	8,16	568
[C ₁ C ₃ PYR][Br] [86]	–	–	465,1	2,92	476,7	10,85	570
[C ₁ C ₄ PYR][Br] [86]	–	–	–	–	487,7	13,12	563
[C ₁ C ₅ PYR][Br] [86]	–	–	326,9	1,95	431,6	8,97	562
[C ₁ C ₃ MOR][Br] [85]	–	–	341,1	2,30	453,9	11,38	523
[C ₁ C ₄ MOR][Br] [85]	–	–	–	–	484,5	14,11	518
[C ₁ C ₅ MOR][Br] [85]	–	–	–	–	467,0	8,13	515
[C ₁ C _{2OH} MOR][Br] [108]	–	–	390,0	14,20	419,2	0,932	
[MOR _{1,2} (OOC) ₁][Br] [108]	–	–	–	–	406,4	19,77	
[MOR _{1,1} (COO) ₂][Br] [108]	–	–	–	–	424,7	23,80	
[MOR _{1C3} SO ₃] [108]	–	–	–	–	602,7	167,63	
[C ₁ C ₂ PIP][Br] [81]	–	–	–	–	382,4	16,50	
[C ₁ C ₄ PIP][Br] [81]	–	–	339,5	0,064	513,8	–	
[C ₁ C ₅ PIP][Br] [85]	–	–	–	–	446,8	8,82	553
[C ₁ C _{2OH} IM][Br] [108]	–	–	–	–	373,1	18,07	
[C ₁ C _{2OH} PYR][Br] [108]	–	–	–	–	527,1	7,74	
[C ₄ Py][Br] [81]	–	–	–	–	376,8	19,7	
[C _{2OH} Py][Br] [108]	–	–	–	–	379,0	18,25	
[N _{2,2,2,4}][Br] [81]	–	–	444,7	11,21	490,0	–	
[N _{2,2,2,2OH}][Br] [108]	–	–	394,3	18,13	538,8	79,30	
[N _{2,2,2,1CN}][Br] [108]	–	–	–	–	465,0	15,38	
[N _{1,1,2OH,4}][Br] [108]	–	–	371,5	4,95	385,1	15,98	
[N _{1,1,2OH,2OH}][Br] [108]	–	–	354,3	1,04	527,6	5,59	
[C ₁ C ₂ PYR][AcO] [87]	185	69,3	–	–	–	–	
[C ₁ C ₂ MOR][AcO] [88]	209,9	115,4	–	–	–	–	
[C ₁ C ₂ PYR][Gly] [87]	193	107,9	–	–	–	–	

[124] P. Wachter, C. Schreiner, H.-G. Schweiger, H.J. Gores, J. Chem. Thermodyn. 42 (2010) 900–903.

Tabela 4. c.d. Właściwości termofizyczne badanych substancji.

substancja badana	$T_g /$ (K)	$\Delta C_{p(g)} /$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	$T_{tr} /$ (K)	$\Delta_{tr}H /$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$T_m /$ (K)	$\Delta_m H /$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$T_d /$ (K)
[C ₁ C ₂ MOR][Gly] [87]	214	164,2	–	–	–	–	–
[C ₁ C ₂ MOR][Pro] [88]	218,0	106,7	–	–	–	–	–
[P _{2,4,4,4}][DEP] [125]	201,8	184,6	–	–	–	–	–
[MOR ₁ C ₃ S] [108]	–	–	–	–	602,7	167,63	–
[N ₂₂₂ C ₃ S] [126]	–	–	360,2	9,67	446,0	15,30	–
[N ₂₂₂ C ₄ S] [126]	–	–	432,3	1,47	447,2	0,904	–
[N ₄₄₄ C ₃ S] [126]	–	–	449,9	14,92	497,8	12,96	–
[N ₄₄₄ C ₄ S] [126]	–	–	431,5	10,47	492,8	23,59	–
[P ₄₄₄ C ₄ S] [126]	–	–	–	–	446,7	19,72	–
[PyC ₃ S] [126]	–	–	–	–	547,0	39,50	–

[125] M. Królikowska, M. Orawiec, J. Chem. Eng. Data 61 (2016) 1793–1802.

[126] M. Zawadzki, M. Królikowska, Fluid Phase Equilib. 475 (2018) 1–9.

5.6. Podsumowanie

Głównym tematem podejmowanej przeze mnie działalności badawczej jest poszukiwanie cieczy jonowych do przyszłościowych zastosowań, zarówno jako absorbenty jak i dodatki, w technologii chłodnictwa absorpcyjnego. Pracę w tym obszarze zainteresowań prowadziłam w ramach realizacji dwóch projektów badawczych: SONATA 1, finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki oraz Iuventus Plus finansowanego ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, których byłam kierownikiem.

Prowadzona przeze mnie praca badawcza obejmująca analizę właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych wodnych roztworów cieczy jonowych oraz korelację danych z użyciem modeli termodynamicznych umożliwia określenie wpływu struktury cieczy jonowej na mierzone właściwości. Rezultatem poszukiwania cieczy jonowych jako absorbentów w podejmowanym obszarze jest wytypowanie najlepszych związków, wykazujących najwyższe wartości współczynnika wydajności chłodniczej (COP). Na podstawie analizy przeprowadzonych badań wytypowano następujące ciecze jonowe: **[C₁C₂MOR][AcO]**, **[C₂Py][Br]** oraz **[C₁C₂MOR][Pro]**.

Z punktu widzenia poszukiwania najlepszego dodatku poprawiającego rozpuszczalność bromku litu w wodzie. Analiza wyników pozwala na określenie wpływu struktury kationu cieczy jonowej, a także struktury pozostałych związków stosowanych w badaniach, na rozpuszczalność w badanym układzie. Najlepsze wyniki w tym obszarze uzyskano dla następujących dodatków: **12-korona-4**, **[MOR₁C₃S]**, **glikol etylenowy**, **glicerol**, **[N_{1,1,2OH,2OH}][Br]** i **[C_{2OH}Py][Br]**.

Prowadzone w ramach mojej działalności naukowej badania o charakterze podstawowym mają ścisły związek z możliwościami nowych zastosowań technologicznych cieczy jonowych zarówno jako absorbentów jak i dodatków w technologiach chłodzenia. Ciecze jonowe będące przedmiotem moich rozważań, a także ich wodne roztwory nie były dotychczas analizowane pod kątem możliwości zastosowania w podejmowanym obszarze. Ponadto, obliczenia współczynnika wydajności chłodniczej zaprezentowane w niniejszej pracy stanowią nie tylko podsumowanie mojej działalności naukowej, ale także są jednolitym narzędziem pozwalającym na porównanie wartości COP dla wszystkich dotychczas zbadanych w literaturze układów {IL + woda}.

Wyniki i wnioski z prowadzonej przeze mnie pracy naukowej stanowią liczący się wkład w podejmowanej tematyce badawczej. Analizie poddano niezbadaną dotychczas serię cieczy jonowych, przedstawiono jednolite podejście pozwalające na wyznaczenie współczynnika wydajności chłodniczej ponadto zaproponowano dodatki umożliwiające poprawę właściwości komercyjnie stosowanego układu. Wierzę, że uzyskane wyniki, prezentowane w postaci monotematycznego cyklu publikacji będą pomocne w projektowaniu przyszłościowych chłodziarek absorpcyjnych o większej efektywności, dzięki czemu możliwe będzie ograniczenie użycia lub całkowite wyeliminowanie chłodziarek sprężarkowych.

Za najważniejsze osiągnięcia naukowe uważam:

1. Wykonanie obszernej analizy właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych wodnych roztworów dotychczas niezbadanych na świecie cieczy jonowych.
2. Określenie wpływu struktury cieczy jonowej na właściwości układów dwuskładnikowych z wodą, co w konsekwencji wskazuje na przyszłe kierunki syntezy nowych związków przeznaczonych do zastosowania w podejmowanym obszarze.
3. Wyznaczenie wartości współczynnika wydajności chłodniczej (COP) dla analizowanych układów oraz obszerne porównanie z dostępnymi danymi literaturowymi, analiza uzyskanych danych pod kątem określenia wpływu struktury cieczy jonowej na wartości COP modelowego układu chłodniczego.
4. Wytypowanie cieczy jonowych najlepszych do zastosowania jako absorbenty w technologii chłodnictwa absorpcyjnego.
5. Zaproponowanie cieczy jonowych jako dodatków efektywnie obniżających krystaliczność układu {LiBr + woda}. Tego typu badania są nowością naukową na arenie międzynarodowej.
6. Określenie wpływu struktury kationu cieczy jonowej na rozpuszczalność bromku litu w wodzie, co wskazuje przyszłościowe kierunki syntezy nowych dodatków.
7. Wytypowanie dodatków, które uniemożliwiają krystalizację układu {LiBr + woda}.

5.7. Przyszłe cele badawcze

Moje najbliższe cele badawcze obejmują m.in.

1. Pomiary rozpuszczalności bromku litu w wodzie w obecności związków $[\text{Li}^+][\text{A}^-]$. Badania umożliwią określenie wpływu struktury anionu na równowagę (ciecz + ciało stałe) w układzie {LiBr (1) + dodatek (2) + woda (3)}.
2. Pomiary i analiza równowag fazowych (ciecz + para) w układach {LiBr (1) + dodatek (2) + woda (3)} z użyciem wytypowanych dodatków.
3. Pomiary właściwości fizykochemicznych układu {LiBr + dodatek + woda} w szerokim zakresie temperatury.
4. Syntezę cieczy jonowych, zbudowanej z kombinacji najlepszego kationu i anionu, wybranych z przeprowadzonych badań równowag fazowych (ciecz + ciało stałe) w układach {LiBr + dodatek + woda}.
5. Pomiary właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych układów {LiBr (1) + IL (2) + woda (3)} w funkcji temperatury i składu.
6. Opracowanie zgłoszenia patentowego w omawianym zakresie badań.

6. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej

Prowadzona przeze mnie działalność naukowo – badawcza związana jest z dwoma ośrodkami: Wydziałem Chemicznym Politechniki Warszawskiej oraz Wydziałem Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu KwaZulu Natal w Durbanie (Republika Południowej Afryki). W ramach współpracy naukowej dwukrotnie odbyłam staż naukowy w następującym okresie:

01.10–31.12.2007: Staż naukowy w ramach współpracy polsko – afrykańskiej na Wydziale Inżynierii Chemicznej na Uniwersytecie Kwa-Zulu Natal w Durbanie, Republika Południowej Afryki (Thermodynamic Research Unit pod kierunkiem prof. Deresha Ramjugernath). W tym czasie nawiązałam współpracę nie tylko z prof. D. Ramjugernath, ale także prof. Trevorem M. Letcherem i prof. Paramespri Naidoo). W ramach współpracy realizowane były pomiary współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, co pozwoliło na wyznaczenie współczynników selektywności i jednocześnie na

określenie możliwości zastosowania cieczy jonowych w procesach ekstrakcyjnych. Efektem prowadzonych prac są następujące publikacje naukowe:

T.M. Letcher, D. Ramjugernath, **M. Laskowska**, M. Królikowski, P. Naidoo, U. Domańska[✉], Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes in the ionic liquid trihexyltetradecylphosphonium bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate using GLC at $T = (303.15, 308.15, 313.15, \text{ and } 318.15) \text{ K}$, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 1243–1247.

T.M. Letcher, D. Ramjugernath, **M. Laskowska**, M. Królikowski, P. Naidoo, U. Domańska[✉], Determination of activity coefficients at infinite dilution of solutes in the ionic liquid trihexyltetradecylphosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, using gas-liquid chromatography at $T = (303.15, 308.15, 313.15, \text{ and } 318.15) \text{ K}$, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 2044–2049.

T.M. Letcher, D. Ramjugernath, **M. Laskowska**, M. Królikowski, P. Naidoo, U. Domańska[✉], Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes in the ionic liquid *N*-butyl-4-methylpyridinium tosylate using GLC at $T = (328.15, 333.15, 338.15, \text{ and } 343.15) \text{ K}$, *Fluid Phase Equilib.* 276 (2009) 31–36.

01.06–31.08.2018: Staż naukowy w ramach współpracy polsko – afrykańskiej na Wydziale Inżynierii Chemicznej na Uniwersytecie Kwa-Zulu Natal w Durbanie, Republika Południowej Afryki (Thermodynamic Research Unit – współpraca z prof. D. Ramjugernath, prof. P. Naidoo oraz dr. H. Hashemi). Praca badawcza w tym okresie dotyczyła procesu pochłaniania dwutlenku węgla w wyniku tworzenia hydratów (woda + CO₂ + ciecz jonowa). Efektem prowadzonych prac badawczych jest następująca publikacja:

M. Królikowski[✉], **M. Królikowska**, H. Hashemi, P. Naidoo, D. Ramjugernath, U. Domańska, Experimental study of carbon dioxide gas hydrate formation in presence of zwitterionic compounds, *J. Chem. Thermodyn.* 137 (2019) 94–100. (Special Issue)

Długoletnia współpraca z ww. ośrodkiem obejmuje nie tylko badania eksperymentalne w ramach ww. staży, ale także badania prowadzone w Katedrze Chemii Fizycznej przez studentów z ww. ośrodka. Współpraca ta zaowocowała publikacjami:

U. Domańska[✉], M. Zawadzki, **M. Królikowska**, M.M. Tshibangu, D. Ramjugernath, T.M. Letcher, Measurements of activity coefficients at infinite dilution of organic compounds and water in isoquinolinium-based ionic liquid [C₈Quin][NTf₂] using GLC, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 499–504.

M. Królikowska[✉], M. Zawadzki, U. Domańska, D. Ramjugernath, P. Naidoo, The density, viscosity and excess properties of aqueous mixtures of carboxylic-based ionic liquids. The influence of temperature and composition, *J. Chem. Thermodyn.* 109 (2017) 71–81. (Special Issue)

Obecnie pod kierownictwem Pani Prof. U. Domańskiej – Żelaznej realizowany jest projekt badawczy Nr. 2016/23/B/ST5/00145: *Podstawowe badania właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych układów z cieczami jonowymi do zastosowań ekstrakcyjnych i rozdzielania* finansowany przez Narodowe Centrum Nauki w latach 2017 – 2020, w którym pełnię rolę wykonawcy.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że od 2016 roku jestem Honorowym Pracownikiem Naukowym na Wydziale Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu KwaZulu – Natal w Durbanie. Od tego momentu w publikacjach naukowych wykazuję podwójną afiliację.

7. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę

Informacja o osiągnięciach dydaktycznych

Działalność dydaktyczną wiążę z Wydziałem Chemicznym Politechniki Warszawskiej, gdzie w Zakładzie Chemii Fizycznej prowadzę następujące zajęcia:

1. Chemia fizyczna, CH.TIK403 (ćwiczenia rachunkowe dla studentów kierunku Technologia Chemiczna. I stopień);
2. Fizykochemiczne podstawy procesów biotechnologicznych - Laboratorium, CH.BIK304 (laboratorium dla studentów kierunku Biotechnologia, I stopień);
3. Chemia fizyczna - Ćwiczenia, CH.BIK203 (ćwiczenia rachunkowe dla studentów kierunku Biotechnologia, I stopień);
4. Laboratorium termodynamiki i chemii fizycznej, CH.TIK406 (laboratorium dla studentów kierunku Technologia Chemiczna, I stopień);
5. Chemia fizyczna, CH.BIK202 (wykład dla studentów kierunku Biotechnologia, I stopień).

Jestem kierującym i opiekunem merytorycznym prac inżynierskich i magisterskich realizowanych przez studentów kierunku Technologia Chemiczna i Biotechnologia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej oraz we współpracy w jednostkami zewnętrznymi. Dotychczas zrealizowano następujące prace dyplomowe:

1. Monika Karpińska, praca inżynierska, kierunek Technologia Chemiczna, *Tiocyanianowe ciecze jonowe w procesach ekstrakcji – badania fizykochemiczne i termodynamiczne*. Warszawa 2013. (kierujący pracą)
2. Paweł Lipiński, praca inżynierska, kierunek: Technologia Chemiczna, *Ciecze jonowe w chłodnictwie absorpcyjnym*. Warszawa 2013. (kierujący pracą)
3. Krzysztof Przytocki, praca inżynierska, kierunek Technologia Chemiczna, *Właściwości złożonych mieszanin cieczy jonowych*. Warszawa 2014. (opiekun naukowy)
4. Daria Maik, praca inżynierska, kierunek Technologia Chemiczna, *Właściwości fizykochemiczne i termodynamiczne cieczy jonowych w układach dwuskładnikowych z wodą*. Warszawa 2014. (kierujący pracą)
5. Monika Karpińska, praca magisterska, kierunek Technologia Chemiczna, *Synteza i badanie możliwości zastosowania cieczy jonowych w procesach wydzielenia związków azotu z paliw*. Warszawa 2014. (kierujący pracą)
6. Paweł Lipiński, praca magisterska, kierunek Technologia Chemiczna, *Synteza i pomiary właściwości fizykochemicznych i termodynamicznych układów dwuskładnikowych cieczy jonowych do zastosowań w chłodnictwie absorpcyjnym*. Warszawa 2015. (kierujący pracą)
7. Marcin Orawiec, praca inżynierska, kierunek Technologia Chemiczna, *Układy dwuskładnikowe fosfoniowych cieczy jonowych z wodą jako płyny robocze w chłodnictwie absorpcyjnym – badania fizykochemiczne i termodynamiczne*. Warszawa 2016. (kierujący pracą)
8. Michał Skonieczny, praca inżynierska, kierunek Technologia Chemiczna, *Ciecze jonowe jako nowej generacji dodatki do płynów chłodniczych w technologii chłodnictwa absorpcyjnego*. Warszawa 2018. (kierujący pracą)
9. Katarzyna Romańska, praca inżynierska, kierunek Technologia Chemiczna, *Badania nad możliwością zastosowania eterów koronowych do obniżenia krystaliczności układu LiBr - woda*. Warszawa 2018. (kierujący pracą)
10. Tomasz Kuna, praca magisterska, kierunek Technologia Chemiczna, *Badanie wpływu struktury cieczy jonowych na właściwości układów dwuskładnikowych z wodą*. Warszawa 2018. (kierujący pracą)
11. Karolina Downar, praca magisterska realizowana we współpracy z Instytutem Chemii Przemysłowej, kierunek Biotechnologia, *Otrzymywanie i charakterystyka substancji aktywnych z surowców naturalnych do zastosowań kosmetycznych*. Warszawa 2018. (kierujący pracą)

Załącznik nr 2 do wniosku o nadanie stopnia doktora habilitowanego, dr inż. Marta Królikowska

12. Zofia Fryza, praca inżynierska, kierunek Technologia Chemiczna, *Pomiary właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych układów dwuskładnikowych cieczy jonowych z wodą*. Warszawa 2019. (kierujący pracą)
13. Filip Nędzi, praca inżynierska, kierunek Technologia Chemiczna, *Określenie możliwości zastosowania soli litowych jako dodatków zwiększających rozpuszczalność bromku litu w wodzie*. Warszawa 2019. (kierujący pracą)
14. Katarzyna Romańska, praca magisterska, kierunek Technologia Chemiczna, *Badania nad możliwością obniżenia prężności pary układu (LiBr + woda) z użyciem związków organicznych*. Warszawa 2019. (kierujący pracą)
15. Michał Skonieczny, praca magisterska, kierunek Technologia Chemiczna, *Badanie możliwości zastosowania cieczy jonowej jako dodatku obniżającego prężność pary układu (bromek litu + woda)*. Warszawa 2019. (kierujący pracą)
16. Katarzyna Grzeszyk, praca inżynierska, kierunek: Technologia Chemiczna, *Ciecze jonowe jako absorbenty w technologii chłodnictwa absorpcyjnego*. Warszawa 2020, praca w trakcie realizacji. (kierujący pracą)
17. Maria Żochowska, praca inżynierska, kierunek: Technologia Chemiczna, *Ciecze jonowe jako dodatki umożliwiające zwiększenie rozpuszczalności bromku litu w wodzie*. Warszawa 2020, praca w trakcie realizacji. (kierujący pracą)
18. Filip Nędzi, praca magisterska, kierunek Technologia Chemiczna, *Badanie możliwości zastosowania soli litowych jako dodatków obniżających prężność pary układu (LiBr + woda)*. Warszawa 2020, praca w trakcie realizacji. (kierujący pracą)

Informacja o osiągnięciach organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę

Udział w komitetach organizacyjnych konferencji naukowych

1. Członek lokalnego komitetu organizacyjnego konferencji „*Medicina-Scientia-Cultura*” z okazji obchodów 150-tych urodzin Marii Skłodowskiej-Curie organizowanej w Warszawie w dniach 06–09.11.2017. (Organizacja konferencji uzyskała nagrodę zespołową II stopnia JM Rektora PW za osiągnięcie organizacyjne w roku akademickim 2017 /2018).

2. Członek lokalnego komitetu organizacyjnego 62. Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego połączonego z obchodami 100-lecia Towarzystwa organizowanego w Warszawie w dniach 02–06.09.2019.

Wygłoszenie referatów na międzynarodowych i krajowych konferencjach tematycznych z uwzględnieniem rodzaju wystąpienia

Prezentowanych przed uzyskaniem stopnia doktora (lata 2007–2011)

* – osoba prezentująca

1. U. Domańska*, **M. Laskowska**, M. Królikowski, Phase equilibria and volumetric properties of (1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate + hydrocarbon, ketone, ether and alcohols) binary systems, ESAT 2008, 23rd European Symposium on Applied Thermodynamics, Cannes, Francja, 29.05–01.06.2008.
2. U. Domańska*, **M. Laskowska**, A. Marciniak, Z. Żołek-Tryznowska, Extraction processes with ionic liquids and hyperbranched polymers, 20th International Conference on Chemical Thermodynamics, Warszawa, Polska, 03–08.08.2008.
3. **M. Laskowska***, A. Marciniak, U. Domańska, Thermodynamics and volumetric properties of imidazolium thiocyanate ionic liquids, 17th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder Colorado, USA, 21.06–26.06.2009.
4. U. Domańska*, **M. Laskowska**, M. Królikowski, Thermodynamic and volumetric properties of ionic liquids, Thermodynamics 2009, Londyn, Wielka Brytania, 23–25.09.2009.
5. U. Domańska*, **M. Królikowska**, M. Królikowski, Phase behaviour of physico-chemical properties of the binary systems {1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate, or 1-ethyl-3-methylimidazolium tosylate + water, or an alcohol} 21st International Conference on Chemical Thermodynamics, Tsukuba Science City, Ibaraki, Japonia, 01–06.08.2010.
6. **M. Królikowska***, U. Domańska, Activity coefficients at infinite dilution for organic solute in thiocyanate ionic liquids, 2nd Asia Pacific Conference on Ionic Liquids and Green Processes, Dalian, Chiny, 07–10.09.2010.
7. **M. Królikowska***, U. Domańska, T. Hofman, Thermodynamic and volumetric properties of thiocyanate ionic liquids, 2nd Asia Pacific Conference on Ionic Liquids and Green Processes, Dalian, Chiny, 07–10.09.2010.

Prezentowanych po uzyskaniu stopnia doktora (lata 2011–2019)

1. U. Domańska – Żelazna*, A. Marciniak, **M. Królikowska**, Activity coefficients at infinite dilution for organic solute in tetracyanoborate – based ionic liquids, 25th European Symposium on Applied Thermodynamics, St. Petersburg, Rosja, 24–27.06.2011.
2. K. Padaszyński*, **M. Królikowska**, U. M. Domańska - Żelazna, Physico-chemical properties of piperidinium-based ionic liquids, 25th European Symposium on Applied Thermodynamics, St. Petersburg, Rosja, 24–27.06.2011.
3. **M. Królikowska**, U. Domańska*, K. Padaszyński, Activity coefficients at infinity dilution for organic solutes and water in piperidinium-based ionic liquids, 2nd Iberian Meeting on Ionic Liquids, Santiago de Compostela i A Coruña, Hiszpania 20–22.07.2011.
4. M. Zawadzki*, U. Domańska, **M. Królikowska**, M.M. Tshibangu, D. Ramjugernath, T.M. Letcher, Measurements of activity coefficients at infinite dilution of organic compounds and water in isoquinolinium-based ionic liquid, [OiQuin][NTf₂] using GLC, Faraday Discussion 154: Ionic Liquids, Belfast, Wielka Brytania, 22–24.08.2011.
5. A. Marciniak*, **M. Królikowska**, K. Padaszyński, U. Domańska, Activity coefficients at infinite dilution for organic solutes and water in piperidinium-based ionic liquids, 1st International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technology, Sitges, Hiszpania, 04–07.09.2011.
6. U. Domańska–Żelazna*, **M. Królikowska**, A. Marciniak, Liquid – Liquid Phase Equilibrium of Ionic Liquids, International Conference on Chemical Thermodynamics, Samara, Rosja, 03–07.10.2011.
7. U. Domańska*, **M. Królikowska**, M. Królikowski, J. Antonowicz, Thermodynamic properties of new heat pump working pair: *N*-Hexylisoquinolinium Thiocyanate and water, International Conference on Chemical Thermodynamics and the 67th Calorimetry Conference, Búzios RJ, Brazylia, 05–10.08.2012
8. **M. Królikowska***, M. Karpińska, M. Zawadzki, Phase Equilibria Study and Physico-chemical Properties of the Binary Systems (*N*-Hexylisoquinolinium Thiocyanate Ionic Liquid + Organic Solvent), 26th European Symposium on Applied Thermodynamics, Potsdam, Niemcy, 06–10.10.2012
9. **M. Królikowska***, M. Królikowski, J. Antonowicz, Heat capacities and excess enthalpies of the {*N*-Octylisoquinolinium thiocyanate ionic liquid + water} binary

- systems, 26th European Symposium on Applied Thermodynamics, Potsdam, Niemcy, 06–10.10.2012
10. **M. Królikowska***, M. Karpińska, Phase equilibria study of (ionic liquid + water) binary mixtures, 5th Congress on Ionic Liquids, Algarve, Portugalia, 21–25.04.2013.
 11. **M. Królikowska***, Physicochemical and Excess Properties of {Dicyanamide - based Ionic Liquid (1) + Water (2)} Binary System, 5th Congress on Ionic Liquids, Algarve, Portugalia, 21–25.04.2013.
 12. M. Królikowski, **M. Królikowska***, Activity coefficients at infinite dilution for organic solutes and water in 1-butyl-4-methylpyridinium dicyanamide, [BMPy][N(CN)₂], 5th Congress on Ionic Liquids, Algarve, Portugalia, 21–25.04.2013.
 13. M. Królikowski*, **M. Królikowska**, U. Domańska, Physicochemical and thermodynamic study on aqueous solutions of dicyanamide - based ionic liquids, International Conference on Chemical Thermodynamics, Durban, RPA, 27.07–01.08.2014.
 14. M. Królikowski*, **M. Królikowska**, U. Domańska, P. Lipiński, Density, viscosity, excess enthalpy and phase equilibria study of {[EMPYR][EtSO₄], or [EMMOR][EtSO₄], or [EMPIP][EtSO₄] + water} binary systems as a function of temperature and composition, International Conference on Chemical Thermodynamics, Durban, RPA, 7.07–01.08.2014.
 15. P. Papis*, **M. Królikowska**, M. Królikowski, J. Szydłowski, U. Domańska, Densities, viscosities and excess enthalpy of mixing of binary mixtures containing ammonium-based ionic liquids with diols, EuChem 2014, Molten Salts and Ionic Liquids XXV, Tallinn, Estonia, 06–11.07.2014.
 16. U. Domańska*, **M. Królikowska**, P. Lipiński, Transport properties and thermodynamic characterization of bromide-based ionic liquids and its aqueous solutions, 28th European Symposium on Applied Thermodynamics, ESAT 2015, Ateny, Grecja, 11–14.06.2015.
 17. **M. Królikowska***, Solubilities for {LiBr (1) + water (2) + IL (3)} ternary systems at various temperatures and compositions, 29th European Symposium on Applied Thermodynamics, ESAT 2017, Bukareszt, Rumunia, 18–21.05.2017.
 18. **M. Królikowska***, M. Zawadzki, Thermodynamic and transport properties of aqueous mixtures of carboxylic-based ionic liquids, 29th European Symposium on Applied Thermodynamics, ESAT 2017, Bukareszt, Rumunia, 18–21.05.2017.
 19. U. Domańska*, M. Królikowski, **M. Królikowska**, Thermal effects of mixing of binary systems (ionic liquid + water), The Seventy Second Calorimetry Conference (CALCON 2017) Colorado Springs, USA, 30.07–03.08.2017.

20. **M. Królikowska**, M. Zawadzki*, The influence of zwitterions on solubility of {LiBr (1) + water (2)} system. Experimental (solid + liquid) phase equilibrium data, 30th European Symposium on Applied Thermodynamics, Praga, Czechy, 10–13.06.2018.
21. M. Zawadzki*, **M. Królikowska**, New experimental data on solubility measurements of zwitter-ions with water, 30th European Symposium on Applied Thermodynamics, Praga, Czechy, 10–13.06.2018.
22. **M. Królikowska***, M. Zawadzki, M. Skonieczny, The influence of bromide-based ionic liquids on solubility of {LiBr (1) + water (2)} system. Experimental (solid + liquid) phase equilibrium data, XI Iberioamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design, Córdoba, Argentyna, 22.10–25.10.2018.
23. M. Królikowski*, **M. Królikowska**, M. Zawadzki, Physicochemical and thermodynamic properties of the {1-alkyl-1-methylpiperidinium bromide [C₁C_{n=2,4}PIP][Br], or 1-butylpyridinium bromide, [C₄Py][Br], or tri(ethyl)-butylammonium bromide [N_{2,2,2,4}][Br] + water} binary systems, Frank Warren Conference, Drakensberg, RPA, 07–11.07.2019.
24. U. Domańska, **M. Królikowska***, A. Pobudkowska – Mirecka, M. Królikowski, M. Więtkowski, Physico-chemical Properties of Ionic Liquids: Density, Density at High Pressure, Viscosity, Surface Tension, Octanol/Water Partition Coefficients and Thermodynamic Models, 4th International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technology, 08–11.09.2019, Sitges, Hiszpania.
25. **M. Królikowska***, K. Paduszyński, M. Zawadzki, (Vapor + liquid) phase equilibria of an aqueous solution of bromide – based ionic liquids – measurements, correlations and application to absorption cycles, 4th International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technology, 08–11.09.2019, Sitges, Hiszpania.

Członkostwo w międzynarodowych i krajowych organizacjach oraz towarzystwach naukowych

Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego, sekcja Termodynamiki, od 2018 roku.

8. Wykaz międzynarodowych i krajowych nagród przyznanych za działalność naukową

1. Stypendium naukowe, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, 2006–2011.
2. Stypendium naukowe „Programu Rozwojowego Politechniki Warszawskiej” przyznane w ramach konkursu CAS/1/POKL, Warszawa 2008.
3. Wyróżnienie rozprawy doktorskiej zatytułowanej „Tiocyjanianowe ciecze jonowe – właściwości fizykochemiczne i termodynamiczne w układach dwuskładnikowych”, Warszawa 2011.
4. Stypendium dla młodych uczonych programu START Fundacji na rzecz Nauki Polskiej, Warszawa 2011.
5. Nagroda indywidualna II stopnia JM Rektora Politechniki Warszawskiej za osiągnięcia naukowe w roku akademickim 2009/2010, Warszawa 2011.
6. Stypendium naukowe „Programu Rozwojowego Politechniki Warszawskiej” przyznane w ramach konkursu CAS/28/POKL, Warszawa 2012.
7. Stypendium naukowe dla wybitnych młodych naukowców finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Warszawa 2012.
8. Nagroda im. Wojciecha Świątosławskiego za wybitne osiągnięcia naukowe w dziedzinie chemii, technologii chemicznej i nauk pokrewnych przyznawana przez Warszawski Oddział Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warszawa 2013.
9. Nagroda indywidualna III stopnia JM Rektora PW za osiągnięcia naukowe w roku 2011/12. Warszawa 2013.
10. Nagroda indywidualna III stopnia JM Rektora PW za osiągnięcia naukowe w roku 2012/13, Warszawa 2014.
11. Nagroda indywidualna II stopnia JM Rektora PW za osiągnięcia naukowe w roku 2013/14, Warszawa 2015.
12. Nagroda indywidualna II stopnia JM Rektora PW za osiągnięcia naukowe w roku 2017/18, Warszawa 2019.

9. Podsumowanie dorobku naukowego i wskaźniki bibliometryczne

(dane z dnia 27.09.2019 wg. Web of Science)

Całkowity dorobek naukowy (obejmujący lata 2007–2019)

♦ ilość publikacji (z listy filadelfijskiej)	59
♦ sumaryczny IF	153,821
♦ inne publikacje	–
♦ ilość cytowań (bez autocytowań)	1282
♦ ilość cytowań (z autocytowaniami)	1543
♦ indeks Hirscha	25
♦ ilość wystąpień konferencyjnych	32
♦ ilość projektów badawczych	9

Dorobek naukowy przed uzyskaniem stopnia doktora (lata 2007–2011)

♦ ilość publikacji (z listy filadelfijskiej)	19
♦ sumaryczny IF	47,034
♦ inne publikacje	–
♦ ilość cytowań (bez autocytowań)	805
♦ ilość cytowań (z autocytowaniami)	927
♦ indeks Hirscha	18
♦ ilość wystąpień konferencyjnych	7 (w tym czynny udział w 4)
♦ ilość projektów badawczych	1

Dorobek naukowy po uzyskaniu stopnia doktora (lata 2011–2019)

♦ ilość publikacji (z listy filadelfijskiej)	40
♦ sumaryczny IF	106,787
♦ inne publikacje	–
♦ ilość cytowań (bez autocytowań)	477
♦ ilość cytowań (z autocytowaniami)	616
♦ indeks Hirscha	16
♦ ilość wystąpień konferencyjnych	25 (w tym czynny udział w 10)
♦ ilość projektów badawczych	8

Marta Królikowska