

Politechnika Warszawska
Wydział Chemiczny
Zakład Chemii Fizycznej

dr inż. Marek Królikowski

AUTOREFERAT

DO WNIOSKU O NADANIE STOPNIA DOKTORA HABILITOWANEGO

Warszawa, 2019

Spis treści

1. Dane personalne i kontaktowe	5
2. Wykształcenie i stopnie naukowe	5
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.....	6
4. Działalność naukowo-badawcza	6
4.1. Przed uzyskaniem stopnia doktora (lata 2007 – 2011)	6
4.2. Po uzyskaniu stopnia doktora (lata 2012 – 2018)	8
4.2.1. Tytuł osiągnięcia naukowego.....	8
4.2.2. Wykaz prac naukowych wchodzących w skład osiągnięcia naukowego ...	8
4.2.3. Wprowadzenie	12
4.2.3.1. Ciecze jonowe	17
4.2.3.2. Ciecze jonowe w procesach odsiarczania paliw (EDS i ODS)	19
4.2.4. Cel naukowy badań	40
4.2.5. Dyskusja wyników i wnioski.....	42
4.2.5.1. Wykaz substancji badanych	42
4.2.5.2. Pomiary współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim.....	45
4.2.5.3. Pomiary równowag fazowych w układach trójskładnikowych	48
4.2.5.4. Odsiarczanie modelowych paliw w środowisku utleniającym	60
4.2.5.5. Pomiary właściwości termofizycznych i fizykochemicznych	62
4.2.6. Wnioski końcowe.....	64
4.3. Podsumowanie działalności badawczej po uzyskaniu stopnia doktora	67
4.3.1. Publikacje naukowe.....	67
4.3.2. Projekty badawcze	72
4.3.3. Nagrody i wyróżnienia	73
4.4. Działalność dydaktyczna.....	74
4.5. Działalność organizacyjna i na rzecz środowiska naukowego.....	75
4.6. Współpraca z jednostkami naukowymi.....	75
5. Podsumowanie dorobku naukowego habilitanta.....	77

1. Dane personalne i kontaktowe

Imię i nazwisko: Marek Królikowski

Adres służbowy: Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Zakład Chemii Fizycznej, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Adres prywatny: ul. Kłobucka 23c m. 3; 02-699 Warszawa

Dane kontaktowe: ☎ +48 (22) 234 56 40; 667 505 544;
✉ mkrolikowski@ch.pw.edu.pl

ORCID: 0000-0002-5803-3484

Scopus ID: 22234943400

2. Wykształcenie i stopnie naukowe

Stopień doktora 2011, doktor nauk chemicznych w zakresie chemii (z wyróżnieniem)
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Rozprawa doktorska *Tosylanowe ciecze jonowe – nowe materiały w ekstrakcji węglowodorów aromatycznych*

Promotor: Prof. dr hab. inż. Urszula Domańska - Żelazna

Recenzenci: Prof. dr hab. inż. Wiesław Gawęł, Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu
Prof. dr hab. inż. Andrzej Lewandowski, Politechnika Poznańska

Stopień magistra 2007, magister inżynier technologii chemicznej z zakresie technologii tworzyw sztucznych
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Praca magisterska *Badanie właściwości fizykochemicznych soli tetraalkiloamoniowych*

Kierujący pracą: Prof. dr hab. inż. Urszula Domańska - Żelazna

Recenzent: Dr hab. inż. Aldona Zalewska

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- 01.05.2015 – Zatrudnienie na stanowisku adiunkta w Zakładzie Chemii Fizycznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej
- 01.05.2013 – 30.04.2015 Zatrudnienie na stanowisku Specjalista w Zakładzie Chemii Fizycznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej
- 01.10.2011 – 01.05.2013 Zatrudnienie na stanowisku Samodzielny Chemik w Zakładzie Chemii Fizycznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej
- 24.04.2009 – 01.10.2011 Zatrudnienie na stanowisku Samodzielny Chemik w Zakładzie Chemii Fizycznej na wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w wymiarze 0,5 etatu

4. Działalność naukowo-badawcza

4.1. Przed uzyskaniem stopnia doktora (lata 2007 – 2011)

Po ukończeniu studiów magisterskich w 2007 roku podjąłem studia doktoranckie w Zakładzie Chemii Fizycznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Prace badawcze realizowałem w Laboratorium Termodynamiki Stosowanej pod kierunkiem Pani prof. dr hab. inż. Urszuli Domańskiej - Żelaznej. Obiektem zainteresowań prowadzonych badań były ciecze jonowe oparte na anionie tosylianowym sprzężonym z kilkoma wybranymi kationami takimi jak: 1-butylo-4-metylopirydyniowym, [BM⁴Py][TOS], 1-butylo-3-metylopirydyniowym, [BM³Py][TOS], 1-heksylo-3-metylopirydyniowym, [HM³Py][TOS], 1-etylo-3-metyloimidazoliowym, [EMIM][TOS] oraz 1-butylo-3-metyliomidazoliowym, [BMIM][TOS], a także bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-4-metylopirydyniowy, [BM⁴Py][NTf₂]. Głównym celem prowadzonych prac było określenie wpływu struktury cieczy jonowych na zdolności ekstrakcyjne cieczy jonowych, zwłaszcza do rozdzielania węglowodorów alifatycznych od aromatycznych. W tym celu przeprowadzono obszerne badania równowag fazowych (ciecz + ciało stałe), (ciecz + ciecz) i (ciecz + para) w układach dwuskładnikowych cieczy jonowych z wybranymi rozpuszczalnikami organicznymi tj węglowodory alifatyczne i aromatyczne, alkohole i z wodą. Przeprowadzone badania umożliwiły określenie wpływu nie tylko struktury cieczy jonowej, ale również rozpuszczalnika

na wzajemną rozpuszczalność, wynikającą bezpośrednio z charakteru oddziaływań międzycząsteczkowych. Wyniki eksperymentalne skorelowano równaniami termodynamicznymi tj. NRTL, UNIQUAC i Wilsona.

Z punktu widzenia możliwości zastosowania cieczy jonowych w procesach ekstrakcyjnych, ważne jest wstępne oszacowanie zdolności ekstrakcyjnej cieczy jonowej, w oparciu o współczynnik selektywności i wydajności – wyznaczone z pomiarów współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim. W ramach realizacji pracy doktorskiej wykonano obszerne badania współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim *n*-alkanów, alkenów, alkinów, cykloalkanów, węglowodorów aromatycznych, alkoholi, eterów, ketonów, tiofenu i wody (łącznie około 40 związków organicznych) w tosyłanowych cieczach jonowych: [BM⁴Py][TOS], [HM³Py][TOS], [BMIM][TOS] w szerokim zakresie temperatury. Z danych eksperymentalnych wyznaczono nadmiarowe funkcje termodynamiczne w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, a przede wszystkim współczynniki selektywności i wydajności. Wyniki eksperymentalne zestawiono z danymi literaturowymi dotyczącymi innych cieczy jonowych i powszechnie stosowanych na skalę przemysłową w badanych procesach ekstrakcyjnych rozpuszczalników organicznych tj. NMP czy sulfolan. Uzyskane wysokie wartości współczynników selektywności w porównaniu z NMP i sulfolanem, dostarczyły obiecujących informacji z punktu widzenia zastosowania tosyłanowych cieczy jonowych jako rozpuszczalników w procesach rozdzielania węglowodorów alifatycznych od aromatycznych.

W recenzjach niniejszej pracy podkreślano, że ma ona wielkie znaczenie i wpływ na rozwój „chemii cieczy jonowych”, nowych rozpuszczalników oraz pogłębia wiedzę podstawową na temat wpływu wielkości, kształtu i polarności cząsteczek oraz oddziaływań międzycząsteczkowych na równowagi fazowe w układach z cieczami jonowymi i stanowi cenny wkład w podejmowaną dyscyplinę naukową.

Studium doktoranckie ukończyłem z wyróżnieniem w 2011 roku przedkładając pracę doktorską pt: "*Tosylanowe ciecze jonowe - nowe materiały w ekstrakcji węglowodorów aromatycznych*". Wyniki badań realizowane w ramach tematu rozprawy doktorskiej zostały opublikowane w 17 artykułach [A1–A17], w czasopismach z listy filadelfijskiej, o łącznym współczynniku Impact Factor: 42,796 oraz zostały zaprezentowane w formie 9 komunikatów na konferencjach o zasięgu międzynarodowym. Szczegółową listę publikacji i wystąpień konferencyjnych oraz innych osiągnięć naukowych (w tym projektów naukowych oraz nagród i wyróżnień) przedstawiono w **Załączniku 5** do przedłożonego wniosku.

4.2. Po uzyskaniu stopnia doktora (lata 2012 – 2018)

4.2.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Osiągnięciem naukowym jest cykl **12 publikacji** o wspólnej tematyce, zatytułowany: **"Badania fizykochemiczne i termodynamiczne cieczy jonowych do zastosowań w procesach odsiarczania paliw"**

4.2.2. Wykaz prac naukowych wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

Na jednotematyczny cykl publikacji naukowych stanowiących osiągnięcie naukowe składa się **12 artykułów**, wybranych spośród **59 prac**, w których habilitant jest autorem lub współautorem. Wybrane artykuły zostały opublikowane w latach: 2012–2018 w czasopismach z listy filadelfijskiej tj. *Journal of Chemical Thermodynamics*, *Chemical Engineering Journal*, *Journal of Molecular Liquids i Fluid Phase Equilibria*.

Sumaryczny współczynnik Impact Factor (IF): **37,124**

Liczba cytowań: **275**

Liczba cytowań niezależnych: **185**

Punktacja MNiSzW: **420**

dane wg. Scopus na dzień 09.11.2018

Oświadczenia współautorów, określające indywidualny wkład każdego z nich oraz wkład wniesiony przez mnie w publikacjach [H1–H12] umieściłem w **Załączniku 6** do wniosku.

Za osiągnięcie naukowe uznaje się oryginalne wyniki z badań eksperymentalnych, których tematyka jest spójna i związana z poszukiwaniem cieczy jonowych, najlepszych z punktu widzenia wydzielania związków siarki z paliw metodą ekstrakcyjną (EDS) [H1–H8] oraz w środowisku utleniającym (ODS). [H10–H12] Obok pomiarów umożliwiających określenie zdolności ekstrakcyjnych cieczy jonowych, wykonałem również charakterystykę termofizyczną i fizykochemiczną badanych związków, ważną z punktu widzenia zastosowania w przyszłościowych technologiach. Nowością naukową jest seria badań poświęcona określeniu efektywności zastosowania mieszanin eutektycznych w procesie odsiarczania w środowisku utleniającym. [H10–H12] Badania te poprzedziłem pomiarami równowag fazowych ciecz + ciało stałe. Miało to na celu określenie składu mieszanin eutektycznych użytych w procesach

ekstrakcji. [H9, H10] Przedłożona praca jest podsumowaniem mojej pracy w obszarze zainteresowań cieczami jonowymi w procesach wydzielania siarki z paliw ciekłych, a także uporządkowaniem stanu wiedzy w podejmowanej tematyce. Wyniki prezentowane jako seria publikacji uzyskane zostały z wykorzystaniem szeregu różnorodnych technik pomiarowych, w tym: różnicowej kalorymetrii skaningowej (pomiaru właściwości termofizycznych i równowag fazowych); techniki Karla-Fischer (pomiaru zawartości wody); chromatografii gazowo-cieczowej (pomiaru współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim), chromatografii gazowej (analiza jakościowa składu faz w układach trójskładnikowych), metody dynamicznej (pomiaru równowag fazowych ciecz + ciało stałe); rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej (pomiaru zawartości siarki); pomiaru gęstości metodą oscylacyjną oraz pomiaru lepkości metodą opadającej kulki. Prace przedstawione jako jednotematyczny ciąg publikacji realizowane były w ramach dwóch projektów [P2, P5] finansowanych ze środków Narodowego Centrum Nauki, wśród których jeden był [P2] realizowany pod moim kierownictwem.

Tabela 1. Wykaz prac naukowych wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

Artykuł	IF**	Ilość cytowań	Punktacja MNiSzW
[H1] U. Domańska*, M. Królikowski, Measurements of activity coefficients at infinite dilution for organic solutes and water in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate, <i>J. Chem. Thermodyn.</i> 54 (2012) 20–27.	2,631 (2,531)	24 (17)	35
[H2] U. Domańska*, E.V. Lukoshko, M. Królikowski, Measurements of activity coefficients at infinite dilution for organic solutes and water in the ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ([BMPYR][FAP]), <i>Chem. Eng. J.</i> 183 (2012) 261–270.	6,735 (6,496)	46 (34)	45
[H3] M. Królikowska*, M. Karpińska, M. Królikowski, Measurements of activity coefficients at infinite dilution for organic solutes and water in <i>N</i> -hexylisoquinolinium thiocyanate, [HiQuin][SCN] using GLC, <i>J. Chem. Thermodyn.</i> 62 (2013) 1–7.	2,631 (2,531)	11 (7)	35

Tabela 1 c.d. Artykuły stanowiące jednotematyczny ciąg publikacji naukowych

Artykuł	IF**	Ilość cytowań	Punktacja MNiSzW
[H4] M. Królikowski*, K. Walczak, U. Domańska, Solvent extraction of aromatic sulfur compounds from <i>n</i> -heptane using the 1-ethyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide ionic liquid, <i>J. Chem. Thermodyn.</i> 65 (2013) 168–173.	2,631 (2,531)	66 (45)	35
[H5] U. Domańska*, E.V. Lukoshko, M. Królikowski, Separation of thiophene from heptane with ionic liquids, <i>J. Chem. Thermodyn.</i> 61 (2013) 126–131.	2,631 (2,531)	65 (33)	35
[H6] U. Domańska*, K. Walczak, M. Królikowski, Extraction desulfurization process of fuels with ionic liquids, <i>J. Chem. Thermodyn.</i> 77 (2014) 40–45.	2,631 (2,531)	27 (20)	35
[H7] M. Królikowski*, M. Królikowska, The study of activity coefficients at infinite dilution for organic solutes and water in 1-butyl-4-methylpyridinium dicyanamide, [B ⁴ MPy][DCA] using GLC, <i>J. Chem. Thermodyn.</i> 68 (2014) 138–144.	2,631 (2,531)	25 (21)	35
[H8] M. Królikowski*, M. Królikowska, C. Wiśniewski, Separation of aliphatic from aromatic hydrocarbons and sulphur compounds from fuel based on measurements of activity coefficients at infinite dilution for organic solutes and water in the ionic liquid <i>N,N</i> -diethyl- <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -(2-methoxyethyl) ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, <i>J. Chem. Thermodyn.</i> 103 (2016) 115–124.	2,631 (2,531)	8 (7)	35
[H9] M. Królikowski*, A. Lipińska, M. Królikowska, Phase equilibria study on bromide-based ionic liquids with glycols and sulfolane. Experimental data and correlation, <i>J. Chem. Thermodyn.</i> 122 (2018) 142–153.	2,631 (2,531)	2 (0)	35

Tabela 1 c.d. Wykaz prac naukowych wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

Artykuł	IF**	Ilość cytowań	Punktacja MNiSzW
[H10] M. Królikowski*, K. Sankiewicz, New experimental data on (solid + liquid) phase equilibria of <i>N</i> -hexyl- <i>N</i> -methylmorpholinium bromide with glycols and sulfolane. The use of these binary systems in a sulfur extraction, <i>J. Mol. Liq.</i> 263 (2018) 366–374.	4,513 (3,929)	1 (1)	30
[H11] M. Królikowski*, Liquid – liquid extraction of sulphur compounds from heptane with tricyanomethanide based ionic liquids, <i>J. Chem. Thermodyn.</i> 131 (2019) 460–470.	2,631 (2,531)	0	35
[H12] M. Królikowski*, A. Lipińska, Separation of thiophene, or benzothiophene from model fuel using glycols. Liquid – liquid phase equilibria and oxidative desulphurization study, <i>Fluid Phase Equilib.</i> 482 (2019) 11–23.	2,197 (2,214)	0	30
suma	37,124	275 (185)	420

* autor korespondencyjny; ** w nawiasie podano 5-letni IF; ilość cytowań niezależnych

4.2.3. Wprowadzenie

Po ukończeniu studium doktoranckiego w 2011 roku kontynuowałem badania w obszarze zainteresowań cieczami jonowymi. Badania prowadzone w ramach realizacji tematu rozprawy doktorskiej stały się inspiracją do dalszych poszukiwań cieczy jonowych, najlepszych z punktu widzenia efektywnego wydzielania związków siarki z paliw. Związane jest to przede wszystkim z możliwością ekstrakcji takich związków jak: tiofen, benzotiofen, dibenzotiofen czy 4,6-dimetylodibenzotiofen, których efektywne usunięcie z wykorzystaniem klasycznych metod stosowanych na skalę przemysłową jest niemożliwe.¹ Podejmowana tematyka jest bardzo aktualna i ma ścisły związek z możliwościami nowych zastosowań technologicznych cieczy jonowych.

W ciągu ostatnich kilku dekad, zanieczyszczenie środowiska spowodowane przez spaliny samochodowe zawierające tlenki siarki staje się coraz bardziej poważne. Produkty spalania oleju napędowego z dużą zawartością siarki bogate są w ich tlenki, co w znacznym stopniu zanieczyszcza powietrze, a w konsekwencji wpływa szkodliwie na środowisko i zdrowie człowieka. Głębokie odsiarczanie paliw płynnych jest ważnym i trudnym problemem w światowym przemyśle rafineryjnym i stanowi wyzwanie wielu laboratoriów naukowych na świecie. Limity wydzielania tlenków siarki do atmosfery, wiążą się z wprowadzeniem nowych norm dotyczących zawartości siarki w paliwach; w USA od 2010 roku to maksymalnie 15 ppm natomiast w Europie to 10 ppm od 2009 roku.^{2,3} Odsiarczanie paliw jest problemem bardzo poważnym ponieważ specyfikacje prawne wprowadzają bardzo niskie limity zawartości związków siarki w gotowych do użycia benzynach i olejach napędowych, podczas gdy zawartości tego typu związków w "surowym oleju" są coraz wyższe. Przeprowadzone badania wskazują, że średnia zawartość siarki w surowym produkcie rafineryjnym w USA wzrosła z 0.89 % wagowych w 1981 roku do 1.42 % wagowych w 2011 roku.^{4,5} Zarówno benzyna, olej napędowy jak i paliwo lotnicze, trzy główne typy paliw płynnych, zawierają związki siarki tj. merkaptany, sulfidy, tiofen, alkilowe pochodne tiofenu, benzotiofen i dibenzotiofen.⁶

¹ P. S. Kulkarni, C. A. M. Afonso, *Green Chem.* 12 (2010) 1139–1149.

² Regulatory Impact Analysis of the United States Environmental Protection Agency EPA420-R00-026.

³ Directive of the European Parliament and of the Council, Brussels COM (11.05.2001) 241 final (BS EN 590-2004/DIN EN 590-2004), Automotive Fuels, Diesel, Requirements and Test Methods; and 2003/17/EC OJ L 76, 22.3.2003, 10.

⁴ E.J. Swain, US crude slate gets heavier, higher in sulfur, *Oil Gas J.* 89 (1991) 59–61.

⁵ E.J. Swain, *Oil Gas J.* 100 (2002) 40–45.

⁶ C. Song, *Catalysis Today* 86 (2003) 211–263.

W wyniku spalania paliwa zawierającego związki siarki, powstają tlenki (SO_x),⁷ które zanieczyszczają środowisko, prowadzą do powstania kwaśnego deszczu oraz w znacznym stopniu przyczyniają się do obniżenia zdolności katalitycznych katalizatorów samochodowych.^{8,9} Dodatkowo tlenki siarki stanowią inhibitory w katalizatorach odpowiedzialnych za redukcję tlenków węgla i azotu emitowanych do atmosfery.

Konwencjonalną metodą skutecznego usuwania związków siarki, w tym: tioli, tioeterów i disulfidów z paliw, stosowaną na skalę przemysłową jest hydroodsiarczanie (HDS). Polega ona na reakcji związków siarki z gazowym wodorem w warunkach wysokiego ciśnienia (20 – 100 atm H_2) i temperatury (300 – 400°C), przy użyciu katalizatorów.^{10,11} Obok rygorystycznych warunków prowadzenia procesu hydroodsiarczania, niewątpliwą wadą tej metody jest to, że powoduje zmniejszenie liczby oktanowej paliwa, wydziela się toksyczny siarkowodór,¹² a przede wszystkim, że jest nieskuteczna do usuwania aromatycznych związków siarki tj. tiofenu, benzotiofenu, dibenzotiofenu i ich pochodnych, a zwłaszcza 4,6-dimetylodibenzotiofen, który stanowi ponad 55% całkowitej zawartości siarki.^{1,13} Trudne warunki prowadzenia konwencjonalnego procesu hydroodsiarczania paliw, które generują wysokie koszty^{14,15} oraz niemożliwość usuwania szerokiej gamy organicznych związków siarki, przyczyniły się do poszukiwania alternatywnych metod głębokiego odsiarczania paliw. Metody te pozwoliłyby na efektywne wydzielanie związków siarki w umiarkowanych warunkach.¹⁶ Dlatego trwają intensywne badania nad możliwością zastosowania alternatywnych do HDS metod odsiarczania. Zbadano ich wiele, w tym między innymi z wykorzystaniem bakterii, mikrofal, ultradźwięków, elektryczności, adsorpcji i ekstrakcji.^{9,17-}

19

⁷ S. Zhang, Q. Zhang, Z. C. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 614–622.

⁸ B. K. Saikia, K. Khound, B. P. Baruah, *Energy Convers. Manag.* 81 (2014) 298–305.

⁹ D. Boniek, D. Figueiredo, A. dos Santos, M. de Resende Stoianoff, *Clean Technol.* 17 (2015) 29–37.

¹⁰ V. C. Srivastava, *RSC Adv.* 2 (2012) 759–783.

¹¹ H. Shang, W. Du, Z. Liu, H. Zhang, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 1061–1068.

¹² H. Zhao, G. A. Baker, *Front. Chem. Sci. Eng.* 9 (2015) 262–279.

¹³ J. J. Phillipson, Kinetics of hydrodesulfurization of light and middle distillates, in: Paper Presented at the American Institute of Chemical Engineers Meeting, Houston, TX, 1971

¹⁴ N. Jose, S. Sengupta, J. K. Basu, *Fuel* 90 (2011) 626–632.

¹⁵ H.S. Gao, M.F. Luo, J.M. Xing, Y. Wu, Y. G. Li, W. L. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 8384–8388.

¹⁶ M. Te, C. Fairbridge, Z. Ring, *Z. Appl. Catal. A: Gen.* 219 (2001) 267–280.

¹⁷ H. Mei, B. W. Mei, T. F. Yen, *Fuel* 82 (2003) 405–414.

¹⁸ Z. Alipoor, A. Behrouzifar, S. Rowshanzamir, M. Bazmi, *Energy Fuels* 29 (2015) 3292–3301.

¹⁹ A. J. Hernández-Maldonado, R. T. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 992–993.

Bioodsiarczanie (BDS, *ang. Biodesulfurization*) jest jedną z metod alternatywnych do metody HDS, w której do eliminacji związków siarki wykorzystywane są mikroorganizmy. Siarka jest niezbędnym składnikiem do ich przeżycia. Wyizolowano mikroorganizmy, które zdolne są do zmniejszenia poziomu siarki poprzez przetwarzanie jej w organiczne związki siarki.²⁰ Dotychczas stwierdzono, że BDS zachodzi według różnych mechanizmów.²¹ Warto wspomnieć, że metoda ta jako potencjalnie ekologiczna, przyciąga ostatnio coraz większą uwagę. Obecnie dostępnych jest kilka gatunków bakterii, zdolnych do odsiarczania paliwa tj. *Pseudomonas*, *Rhodococcus spp*, *Brevibacterium*, *Gordona*, and *Arthrobacter*. Potencjalnymi korzyściami metody BDS są niskie koszty kapitałowe i operacyjne, emisja znacznie mniejszej ilości gazów cieplarnianych, uzyskanie cennych produktów ubocznych, a także specyficzność enzymu, szczególnie dla dibenzotiofenu i jego alkilowych pochodnych.^{22,23} Mimo wymienionych korzyści, BDS ma jednak kilka wad, które niekorzystnie wpływają na komercjalizację metody. Należą do nich: stosunkowo długi czas procesu w porównaniu z reakcjami chemicznymi, wymagana duża ilość biomasy (zwykle 2,5 g biomasy na 1 g siarki), a także to, że wrażliwe mikroorganizmy nie są odporne na trudne warunki panujące w rafineriach, tj. jakość powietrza, wilgotność, temperatura.²³ Ponadto, szybkość odsiarczania zależy w znacznym stopniu od temperatury, pH, stężenia O₂, co stwarza konieczność ciągłego monitorowania tych parametrów. Jednym z głównych powodów niewdrożenia metody BDS jest wiele szlaków metabolicznych, z których korzystają mikroorganizmy do usuwania siarki z paliw.²⁴ Należy także pamiętać o degradujących szlakach węglowodorów, co prowadzi do niepożądanego zmniejszenia zawartości energetycznej paliwa.²⁵ W literaturze istnieje wiele danych na temat metody BDS, w których bakterie zdolne są do usuwania dibenzotiofenu i jego alkilowych pochodnych. Znacząco mniej liczna część publikacji identyfikuje bakterie, które usuwają benzotiofen, a jeszcze mniejsza na temat skutecznego usuwania tiofenu. Ogólnie rzecz ujmując, użycie metody BDS pozwala na zmniejszenie zawartości siarki w paliwach do poziomu 10 – 100 ppm. Jest to z pewnością związane z wyższą aktywnością bakterii w zakresie wyższych stężeń. Innym ważnym czynnikiem wymagającym uwagi są konkurencyjne reakcje z innymi bakteriami.⁹

²⁰ M. Soleimani, A. Bassi, A. Margaritis, *Biotechnol. Adv.* 25 (2007) 570–596.

²¹ R. Abro, A.A. Abdeltawab, S.S. Al-Deyab, G. Yu, A.B. Qazi, S. Gao, *RSC Adv.* 4 (2014) 35302–35317.

²² T.-C. Chen, Y.-H. Shen, W.-J. Lee, C.-C. Lin, M.-W. Wan, *J. Clean Prod.* 39 (2013) 129–136.

²³ V. C. Srivastava, *RSC Adv.* 2 (2012) 759–783.

²⁴ S. Aggarwal, I. A. Karimi, I. J. J. Kilbane, D. Y. Lee, *Mol. Biosyst.* 8 (2012) 2724–2732.

²⁵ M. Lee, J. Senius, M. Grossman, *Appl. Environ. Microbiol.* 61 (1995) 4362–4366.

Kolejną alternatywną metodą do HDS jest odsiarczanie adsorpcyjne, w którym związek siarki jest selektywnie adsorbowany poprzez adsorbenty bez jakiegokolwiek reakcji chemicznej (adsorpcja fizyczna). W celu zwiększenia powierzchni kontaktu, adsorbent umieszcza się na porowatym, niereaktywnym podłożu. Adsorpcję związków siarki badano z wykorzystaniem tlenku cynku, zeolitów, tlenku glinu, glinokrzemianów i węgla aktywnego jako adsorbentów.²³ Do potencjalnych korzyści zastosowania odsiarczania adsorpcyjnego należy zaliczyć: łagodne warunki prowadzenia procesu oraz stosunkowo niską zawartość siarki w paliwie.²⁶ Idealny adsorbent powinien szybko zaadsorbować związki siarki, wykazywać wysoką pojemność (duża ilość centrów aktywnych na powierzchni), a ponadto powinien być łatwy do regeneracji. Istotne jest także, aby adsorbent selektywnie adsorbował aromatyczne związki siarki bez adsorbowania aromatycznych węglowodorów z paliwa, co jest dużym wyzwaniem. Warto podkreślić, że chociaż sam proces adsorpcji może być bardzo wydajny, to etapem limitującym jest regeneracja adsorbentów, która często wymaga zastosowania dodatkowego rozpuszczalnika. W literaturze przedstawiono wiele adsorbentów, które wykazały niewielką pojemność adsorpcyjną, stąd trwają liczne badania nad poszukiwaniem tanich adsorbentów o dużej powierzchni adsorpcyjnej.

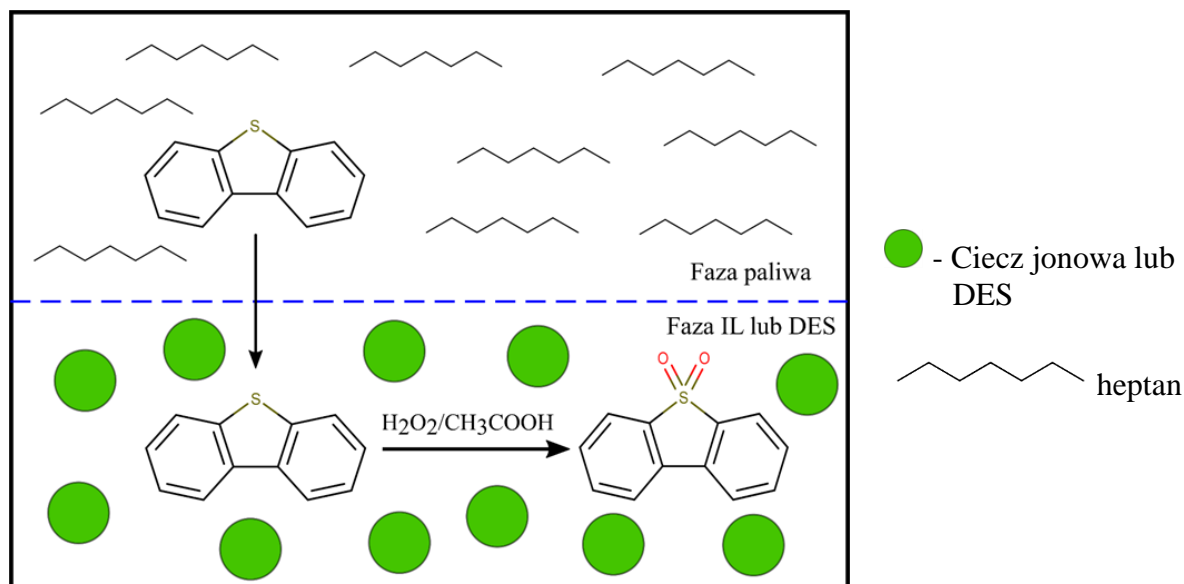
Odsiarczanie ekstrakcyjne (EDS) stanowi kolejną alternatywę dla hydroodsiarczania paliw. Metoda ta obejmuje wykorzystanie ekstrahenta do selektywnego usuwania związków siarki z paliw. Konwencjonalnymi ekstrahentami są takie rozpuszczalniki jak: *N*-metylopirolidon (NMP), acetonitryl, dimetyloforamid (DMF) i dimetylosulfotlenek (DMSO). Zaletą metody EDS jest to, że prowadzi się ją w łagodnych warunkach, bez obecności wodoru i katalizatorów.²⁷ Ponadto metoda pozwala na selektywne ekstrakowanie związków siarki z olejów napędowych bez reakcji z innymi pożądanymi węglowodorami, a co więcej, usuwane związki siarki mogą być wykorzystane jako surowce.²¹ Ponieważ aromatyczne związki siarki oraz zawarte w paliwie węglowodory aromatyczne mają zbliżoną polarność, ogromne znaczenie z punktu widzenia skutecznego usuwania związków siarki z paliwa ma selektywność ekstrahenta.²⁷ Obecnie największą uwagę przyciągają ciecze jonowe w zastosowaniu do ekstrakcji związków siarki. Obszerne badania w tym zakresie zostały podsumowane w Tabeli 2.

Odsiarczanie w środowisku utleniającym (ODS) jest kolejną alternatywną metodą dla konwencjonalnego HDS. Metoda ODS polega na utlenieniu związków siarki do odpowiednich

²⁶ F. S. Mjalli, O. U. Ahmed, T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi, I. M. AlNashef, *Rev. Chem. Eng* 30 (2014) 337.

²⁷ P. S. Kulkarni, C.A.M. Afonso, *Green Chem.* 12 (2010) 1139–1149.

sulfotlenków i/lub sulfidów. Takie działanie skutkuje zwiększeniem polarności i masy cząsteczkowej, co w znacznym stopniu ułatwia ich usuwanie takimi metodami jak odsiarczanie adsorpcyjne czy ekstrakcja. Proces ODS zachodzi w wyniku reakcji czynnika utleniającego z paliwem, która prowadzi do uzyskania utlenionych związków siarki. Reakcja ta zachodzi zanim inne, mniej reaktywne składniki paliwa zostaną zaatakowane przez utleniacz.



Rysunek 1. Schemat reakcji odsiarczania utleniającego

Jako czynnik utleniający stosuje się: ozon, wodoronadtlenki, sole nadtlenkowe i tlenki azotu.²⁸ We wczesnych próbach ODS jako czynnik utleniający wykorzystywano kwas azotowy lub tlenki azotu tj. HNO_3 lub $\text{NO}_{(g)}$ / $\text{NO}_{2(g)}$,²⁹ jednak tego typu związki powodowały powstawanie znacznej ilości odpadów.³⁰ W związku z zastrzeżeniem limitu na zawartość siarki w oleju napędowym, rozpoczęto badania nad zastosowaniem wodoronadtlenków tj. nadtlenek wodoru (H_2O_2), nadtlenek *tert*-butylu w połączeniu z wytworzonymi *in situ* nadkwasami lub katalizatorem. Te utleniacze mogą wydajnie wytwarzać sulfony z utleniania organicznych związków siarki bez wytwarzania dużych ilości resztkowego produktu.²⁹ Z punktu widzenia efektywnego wydzielania związków siarki w metodzie ODS ważnymi czynnikami są zarówno utleniacz jak i ekstrahent. Niektóre utleniacze mogą powodować niepożądane reakcje z węglowodorami wolnymi od siarki, co w znacznym stopniu obniża jakość paliwa. Niewłaściwie dobrany ekstrahent może również powodować niepożądaną ekstrakcję

²⁸ B. Pawelec, R. M. Navarro, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 23–42.

²⁹ B. H. Williams, *Trans. Faraday Soc.* 24 (1928) 245.

³⁰ P.S. Tam, J.R. Kittrell, J.W. Eldridge, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 321–324.

węglowodorów wolnych od siarki tj. związków aromatycznych i olefin z cieczy wraz z sulfonami.^{21,31} Niewątpliwymi zaletami metody ODS są łagodne warunki prowadzenia procesu, reakcje chemiczne komplementarne do HDS (HDS obejmuje redukcję z użyciem gazowego wodoru, natomiast ODS wymaga utlenienia związków siarki z użyciem czynnika utleniającego) oraz możliwość użycia konwencjonalnego sprzętu rafineryjnego.³² Niezwykle ważnym zagadnieniem jest regeneracja ekstrahenta i utylizacja odpadów.

Wśród różnego rodzaju czynników utleniających, najpopularniejszym jest H₂O₂ ze względu na to, że jest łagodny dla środowiska, a także umożliwia przeprowadzenie procesu utleniania i ekstrakcji jednoetapowo przy jednoczesnej wysokiej skuteczności. Pomimo tego, że procesy ODS z użyciem konwencjonalnych rozpuszczalników są skuteczne, jednym z kluczowych problemów jest konieczność zastosowania lotnych rozpuszczalników organicznych, które są łatwopalne i niekorzystnie wpływają na środowisko.³³ Z tego powodu prowadzone są badania nad możliwością zastosowania cieczy jonowych jako alternatywnych związków w ODS, które są atrakcyjne z tego punktu widzenia nie tylko ze względu na ekstremalnie niską lotność, ale także dlatego, że mają zdolność do działania zarówno jako ekstrahent jak i katalizator. Obszerny przegląd literatury dotyczący zastosowania cieczy jonowych w procesach odsiarczania utleniającego przedstawiono w Tabeli 3 i 4.

4.2.3.1. Ciecze jonowe

W ostatnim czasie, wyjątkowym zainteresowaniem z punktu widzenia badań aplikacyjnych cieszą się nowej generacji związki – ciecze jonowe (*ang. Ionic liquids, ILs*). Definiowane są one jako związki, które wykazują temperaturę topnienia poniżej 100°C.³⁴ Ciecze jonowe zbudowane są z dużego organicznego, często niesymetrycznego kationu i mniejszego organicznego lub nieorganicznego anionu.³⁵ Ekstremalnie niska lotność i szereg unikatowych właściwości cieczy jonowych tj. mała prężność pary, niepalność, wysoka stabilność termiczna i chemiczna, wysoka pojemność cieplna, szeroki zakres temperatury dla stanu ciepłego oraz całkowita lub częściowa mieszalność w wodzie i innych rozpuszczalnikach organicznych, czyni je niezwykle atrakcyjne z punktu widzenia badawczego i zastosowania

³¹ M.F. Ali, A. Al-Malki, B. El-Ali, G. Martinie, M. N. Siddiqui, *Fuel* 85 (2006) 1354–1363.

³² E. Ito, J. A. R. van Veen, *Catal. Today* 116 (2006) 446–460.

³³ W. H. Lo, H. Y. Yang, G. T. Wei, *Green Chem.* 5 (2003) 639–642.

³⁴ R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* 302 (2003) 792–793.

³⁵ E. Ruiz, V. R. Ferro, J. de Riva, D. Moreno, J. Palomar, *Appl. Energy* 123 (2014) 281–291.

w przyszłościowych technologiach. Dodatkowym atutem chemii cieczy jonowych jest możliwość sterowania i przewidywania właściwości fizycznych i chemicznych tego typu związków poprzez odpowiedni dobór struktury kationu i anionu cieczy jonowych. Działanie takie umożliwia projektowanie nowych, ukierunkowanych na określony cel mediów. Szczególnie niska lotność przemawia za wykorzystaniem cieczy jonowych jako alternatywnych rozpuszczalników w wielu gałęziach przemysłu chemicznego, w tym między innymi w syntezie chemicznej, w procesach ekstrakcji i rozdzielania, jako elektrolity w bateriach, środki smarne, związki bakterio- i grzybobójcze, nośniki leków, dodatki do pokarmów, środki do impregnacji drewna, w technikach separacyjnych na szeroką skalę przemysłową, a także w technologiach oczyszczania środowiska.³⁶⁻³⁹ Z doniesień literaturowych wynika, że ciecze jonowe wykazują wysokie wartości współczynników selektywności rozdziału aromatycznych związków siarki (tiofen) od węglowodorów alifatycznych (paliwa) w porównaniu z klasycznymi rozpuszczalnikami organicznymi stosowanymi na skalę przemysłową (NMP, czy sulfolan) co w połączeniu z pomijalnie niską prężnością par, stwarza możliwość zastosowania tego typu związków do wydzielania związków siarki z paliw na skalę przemysłową.

Aby możliwe było planowanie procesów technologicznych z użyciem cieczy jonowych, w tym procesów wydzielania związków siarki z paliw, będącego przedmiotem rozważań niniejszej pracy, konieczne jest stworzenie szerokiej bazy danych doświadczalnych. Ma to na celu dostarczenie informacji na temat właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych czystych cieczy jonowych, jak również ich dwu- i trójskładnikowych układów z powszechnie stosowanymi rozpuszczalnikami organicznymi (heptan, tiofen, benzotiofen). Podstawowymi badaniami z tego zakresu są pomiary współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, pomiary równowag fazowych w układach dwuskładnikowych i trójskładnikowych oraz pomiary gęstości, lepkości, ważne z punktu widzenia przyszłościowych zastosowań technologicznych.

Ciecze jonowe są przedmiotem intensywnych badań w wielu laboratoriach w kraju i na świecie. Zakład Chemii Fizycznej Politechniki Warszawskiej od lat prowadzi badania w dziedzinie równowag fazowych i właściwości fizykochemicznych różnego typu cieczy jonowych. Ukazuje się wiele publikacji, w których podejmowana jest dyskusja na temat niskotemperaturowych cieczy jonowych i przedstawiane są wyniki systematycznie

³⁶ Y. Xie, Y. Zhang, X. Lu, X. Ji, *Appl. Energy* 136 (2014) 325–335.

³⁷ A. H. Mohammad Fauzi, N. A. S. Amin, R. Mat, *Appl. Energy* 114 (2014) 809–818.

³⁸ D. S. Silvester, E. I. Rogers, L. E. Barrosse-Antle, T. L. Broder, *J. Braz. Chem. Soc.* 19 (2008) 611–620.

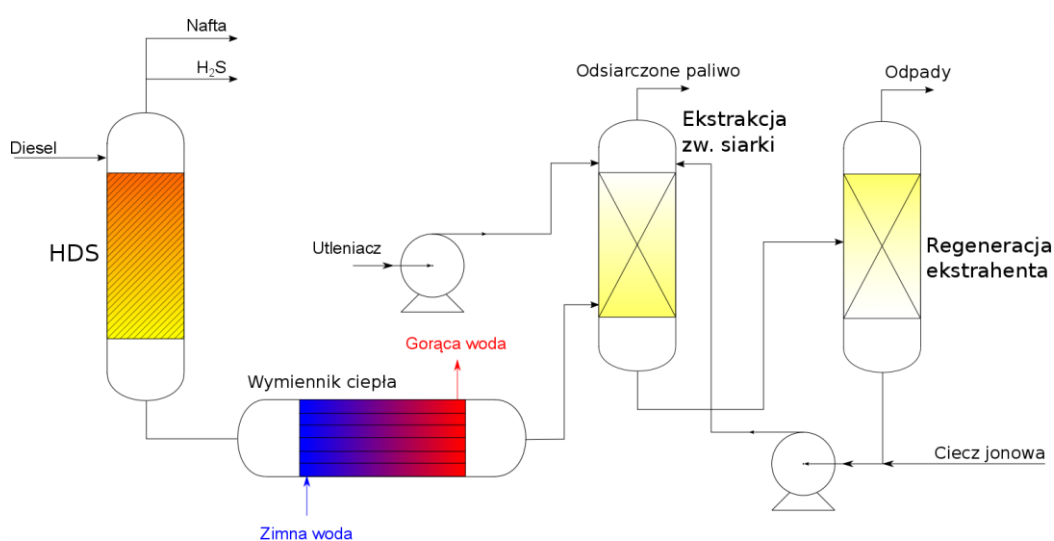
³⁹ J. Pernak, J. Zbielska-Matejuk, A. Kropacz, J. Foksowicz-Flaczyk, *Holzforchung* 58 (2004) 286.

dokonywanych pomiarów właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych, w tym zwłaszcza do zastosowań w różnego typu procesach ekstrakcyjnych. Efektem intensywnych badań nad cieczami jonowymi są nie tylko ukazujące się w liczne publikacje, czy komunikaty wygłaszane na prestiżowych konferencjach, ale także szereg prac dyplomowych i doktorskich. Niniejsza praca jest podsumowaniem poszukiwania cieczy jonowych najlepszych z punktu widzenia selektywnego odsiarczania paliw ciekłych, w tym także odsiarczania z dodatkiem czynnika utleniającego. Przedstawione badania wykonane zostały po uzyskaniu stopnia doktora i stanowią jednotematyczny cykl 12 publikacji, które są podstawą wniosku habilitacyjnego.

4.2.3.2. Ciecze jonowe w procesie odsiarczania paliw (EDS, ODS)

Skuteczne odsiarczanie paliw, zapewniające otrzymanie produktu o niskiej zawartości siarki jest niezwykle trudnym i ważnym do osiągnięcia problemem. Unikatowe właściwości cieczy jonowych, w połączeniu z optymistycznymi doniesieniami literaturowymi z tego zakresu stwarzają możliwość do zastosowania tych związków w procesie wydzielania związków siarki zarówno w procesach odsiarczania ekstrakcyjnego (EDS) jak i odsiarczania w środowisku utleniającym (ODS).

Proponowany w literaturze schemat układu technologicznego umożliwiającego skuteczne usuwanie związków siarki z paliw przedstawiono na Rysunku 2.



Rysunek 2. Schemat technologiczny procesu odsiarczania paliw.⁴⁰

⁴⁰ G. Yu, J. Zhao, D. Song, C. Asumana, X. Zhang, X. Chen., *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 11690–11697.

Obecnie uzyskuje się paliwa o zawartości siarki rzędu 15 ppm w samym procesie hydroodsiarczania. Jednak w produkcji paliw o tak niskim poziomie siarki, wymagane są znacznie trudniejsze warunki prowadzenia procesu, wyższa temperatura i ciśnienie wodoru, większa ilość katalizatora. Co więcej trudno jest całkowicie usunąć tiofenowe związki siarki, zwłaszcza dibenzotiofen i jego pochodne. Obliczenia równowagi termodynamicznej pokazują, że proces HDS można doprowadzić do 100% konwersji. Niemniej jednak, z ekonomicznego punktu widzenia jest to zupełnie nieopłacalne. Aby np. zredukować zawartość siarki od 200 do 50 ppm, koszty odsiarczania są czterokrotnie wyższe. Agencja Ochrony Środowiska USA (USA EP) szacuje, że do przetwarzania 25000 baryłek ropy na dzień, zmodyfikowana instalacja HDS do odsiarczania niepoddanego obróbce paliwa destylacyjnego spełniającego limit siarki 15 ppm, wymaga nakładu kapitałowego w wysokości 31-42 mln dolarów. Ponadto dochodzą koszty: katalizatora 0,3 - 0,8 dolara/baryłkę ropy, wodoru 6,8 - 31,15 m³/baryłkę, elektryczności 0,6 - 1,2 kWh/baryłkę. W przypadku hydroodsiarczania na poziomie 500 ppm koszty instalacji redukują się do 16 – 21 mln dolarów, katalizatora do 0,1 - 0,3 dolara na baryłkę ropy, zużycie wodoru do 4,6 – 20,90 m³/baryłkę, elektryczności do 0,2 – 0,4 kWh/baryłkę. Tak jak pokazano na rysunku 2 taki proces hydroodsiarczania wspomagany może być przez proces ekstrakcji, dodatkowo również z utlenianiem związków siarki. W procesie ekstrakcyjnym paliwo będzie dogłębnie odsiarczone szczególnie z trudno usuwalnego w procesie HDS tiofenu, dibenzotiofenu i jego pochodnych. Pozwoli to uzyskać paliwo, o zawartości siarki nawet < 10 ppm.

Klasycznymi rozpuszczalnikami stosowanymi w metodach ekstrakcyjnych na skalę przemysłową są: sulfolan,⁴¹ *N*-metylopirolidon (NMP)⁴² czy glikol etylenowy.⁴³ Zastosowanie tego typu rozpuszczalników pociąga za sobą duże koszty, wynikające z dodatkowych czynności mających na celu oddzielenie rozpuszczalnika z obu faz (ekstraktu i rafinatu) oraz jego oczyszczenie. Ponadto, związki te są szkodliwe dla środowiska ze względu na wysoką toksyczność, łatwopalność, a przede wszystkim dużą lotność. Szacuje się, że ponad dwadzieścia milionów ton lotnych związków organicznych odprowadzanych jest każdego roku do atmosfery w wyniku procesów związanych z przetwórstwem chemicznym.⁴⁴ Emisje te zostały powiązane z negatywnymi skutkami oddziaływania przemysłu chemicznego na

⁴¹ J. Chen, L.-P. Duan, J.-G. Mi, W.-Y. Fei, Z.-C. Li, *Fluid Phase Equilib.* 173 (2000) 109–119.

⁴² A. S. Al-Jimaz, M. S. Fandary, K. H. A. E. Alkhalidi, J. A. Al-Kandary, M. A. Fahim, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 5686–5696.

⁴³ T. A. Al-Sahhaf, E. Kapetanovic, *Fluid Phase Equilib.* 118 (1996) 271–285.

⁴⁴ J. F. Brennecke, E. J. Maggin, *AIChE J.* 47 (2001) 2384–2389.

środowisko naturalne, takimi jak globalne zmiany klimatyczne, zanieczyszczenia powietrza, a w konsekwencji tego choroby ludzkie.

Ciecze jonowe jako związki praktycznie nielotne postrzegane są jako idealne zamienniki klasycznych lotnych rozpuszczalników organicznych. Dodatkowym atutem tej klasy związków jest możliwość projektowania struktury, czyli taki dobór kationu i anionu, aby osiągnąć możliwie najwyższą selektywność ekstrakcji. Pierwsze badania nad możliwością zastosowania cieczy jonowych w procesie EDS zostały przedstawione w 2001 roku przez Bösmann et al.⁴⁵ Ogólnie rzecz biorąc, z punktu widzenia efektywnego odsiarczenia ekstrakcyjnego idealna ciecz jonowa powinna spełniać następujące wymagania:⁴⁶ (I) wysoki współczynnik podziału (definiowany jako stosunek stężenia związków siarki w cieczy jonowej do stężenia związków siarki w paliwie); (II) łatwa regeneracja; (III) nie mieszalność lub nieznaczna rozpuszczalność w paliwie; (IV) wysoka selektywność w ekstrakcji związków siarki; (V) wysoka stabilność termiczna i chemiczna; (VI) stosunkowo niska cena.

Istnieje obszerna baza cieczy jonowych zbadanych pod kątem możliwości ekstrakcji związków siarki z paliw, co przedstawiono w postaci Tabeli 2. Struktury kationów i anionów wymienionych cieczy jonowych przedstawiono w **Załączniku 4** do wniosku.

⁴⁵ A. Bösmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmitz, P. Wasserscheid, *Chem Commun.* (2001) 2494–2495.

⁴⁶ J. Eßer, P. Wasserscheid, A. Jess, *Chem. Eng. J.* 181–182 (2012) 63–71.

Tabela 2. Zestawienie cieczy jonowych badanych pod kątem możliwości zastosowania w procesie wydzielania związków siarki.

ciecz jonowa	Skrót	ekstrahowany związek siarki
metylosiarczan 1,3-dimetylimidazoliowy ^{47,48}	[MMIM][CH ₃ SO ₄]	dibenzotiofen
metylofosforan 1,3-dimetylimidazoliowy ^{49,50}	[MMIM][CH ₃ PO ₄]	tiofen
dimetylofosforan 1,1-dimetylimidazoliowy ⁵¹	[MMIM][(CH ₃) ₂ PO ₄]	benzyna
metylosiarczan 1-etylo-3-metylimidazoliowy ⁴⁸	[EMIM][CH ₃ SO ₄]	dibenzotiofen
etylosiarczan 1-etyl-3-metyloimidazoliowy ⁵²⁻⁵⁵	[EMIM][EtSO ₄]	tiofen
etylosiarczan 1-etyl-3-metyloimidazoliowy ^{56,57}	[EMIM][EtSO ₄]	benzotiofen
etylosiarczan 1-etyl-3-metyloimidazoliowy ^{48,58}	[EMIM][EtSO ₄]	dibenzotiofen
etylosiarczan 1-etyl-3-metyloimidazoliowy ⁵⁹	[EMIM][EtSO ₄]	4-metylodibenzotiofen
metylosulfonian 1-etylo-3-metylimidazoliowy ^{60,61}	[EMIM][CH ₃ SO ₃]	tiofen
trifluorometylosulfonian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ⁶²	[EMIM][CF ₃ SO ₃]	tiofen
octan 1-etylo-3-metylimidazoliowy ^{52,53,54}	[EMIM][CH ₃ COO]	tiofen
octan 1-etylo-3-metylimidazoliowy ⁵⁷	[EMIM][CH ₃ COO]	benzotiofen
trifluorooctan 1-etylo-1-metyloimidazoliowy ⁶²	[EMIM][CF ₃ COO]	tiofen

⁴⁷ R. Lü, J. Lin, Z. Qu, *Comput. Theor. Chem.* 1002 (2012) 49–58.

⁴⁸ Y. Mochizuki, K. Sugawara, *Energy Fuels* 22 (2008) 3303–3307.

⁴⁹ A.L. Revelli, F. Mutelet, J.N. Jaubert, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 4600–4608.

⁵⁰ K. Kędra-Królik, F. Mutelet, J.N. Jaubert, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 2296–2306.

⁵¹ Y. Nie, C. Li, A. Sun, H. Meng, Z. Wang, *Energy Fuels* 20 (2006) 2083–2087.

⁵² M.R. Shah, R. Anantharaj, T. Banerjee, G.D. Yadav, *J. Chem. Thermodyn.* 62 (2013) 142–150.

⁵³ R. Anantharaj, T. Banerjee, *J. Chem. Eng. Data* 58 (2013) 829–837.

⁵⁴ R. Anantharaj, T. Banerjee, *Fluid Phase Equilib.* 312 (2011) 20–30.

⁵⁵ L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto, *Fluid Phase Equilib.* 270 (2008) 97–102.

⁵⁶ B. Rodríguez-Cabo, A. Arce, A. Soto, *Fluid Phase Equilib.* 356 (2013) 126–135.

⁵⁷ N.R. Varma, A. Ramalingam, T. Banerjee, *Chem. Eng. J.* 166 (2011) 30–39.

⁵⁸ L.H. De Oliveira, M. Aznar, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 2289–2295.

⁵⁹ L.H. De Oliveira, M. Aznar, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 9462–9468.

⁶⁰ U. Domańska, M. Królikowski, *J. Chem. Thermodyn.* 54 (2012) 20–27.

⁶¹ A. Błahut, M. Sobota, V. Dohnal, P. Vrbka, *Fluid Phase Equilib.* 299 (2010) 198–206.

⁶² A. Marciniak, E. Karczemna, *Fluid Phase Equilib.* 307 (2011) 160–165.

Tabela 2 c.d. Zestawienie cieczy jonowych badanych pod kątem możliwości zastosowania w procesie wydzielania związków siarki.

ciecz jonowa	Skrót	ekstrahowany związek siarki
azotan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ⁶³	[EMIM][NO ₃]	tiofen
tiocyjanian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ^{50,64,65}	[EMIM][SCN]	tiofen
tricyjanometanek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ⁶⁶	[EMIM][TCM]	tiofen
tricyjanometanek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ⁶⁶	[EMIM][TCM]	benzotiofen
bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ^{67,68}	[EMIM][NTf ₂]	tiofen
dicyjanoamidek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ⁶⁹	[EMIM][DCA]	dibenzotiofen
trifluorotris(perfluoroetylo)fosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ⁷⁰	[EMIM][FAP]	tiofen
dietylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ^{51,58,71,72}	[EMIM][(C ₂ H ₅) ₂ PO ₄]	dibenzotiofen
dietylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ⁵¹	[EMIM][(C ₂ H ₅) ₂ PO ₄]	benzotiofen
dietylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ⁷⁰	[EMIM][(C ₂ H ₅) ₂ PO ₄]	disiarczek dimetylu
dietylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ⁵¹	[EMIM][(C ₂ H ₅) ₂ PO ₄]	3-metylotiofen
dietylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ⁵⁹	[EMIM][(C ₂ H ₅) ₂ PO ₄]	4-metylodibenzotiofen
tetrafluoroboran 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ⁷³	[EMIM][BF ₄]	Diesel
tetrafluoroboran 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ⁷²	[EMIM][BF ₄]	dibenzotiofen
<i>p</i> -toluenosulfonian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ⁷²	[EMIM][TOS]	dibenzotiofen
wodorosiarczan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ⁷²	[BMIM][HSO ₄]	dibenzotiofen
metylosiarczan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ^{48,72}	[BMIM][CH ₃ SO ₄]	dibenzotiofen

⁶³ M. Sobota, V. Dohnal, P. Vrbka, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 4323–4332.

⁶⁴ R. Anantharaj, T. Banerjee, *Int. J. Chem. Eng.* 2011 (2011) 1–13.

⁶⁵ U. Domańska, M. Królikowski, K. Ślesińska, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 1303–1311.

⁶⁶ M. Królikowski, K. Walczak, U. Domańska, *J. Chem. Thermodyn.* 65 (2013) 168–173.

⁶⁷ B. Rodríguez-Cabo, A. Soto, A. Arce, *J. Chem. Thermodyn.* 57 (2013) 248–255.

⁶⁸ H. Rodríguez, M. Francisco, A. Soto, A. Arce, *Fluid. Phase Equilib.* 298 (2010) 240–245.

⁶⁹ C. Asumana, G. Yu, X. Li, J. Zhao, G. Liu, X. Chen, *Green Chem.* 12 (2010) 2030–2037.

⁷⁰ A. Marciniak, M. Wlazło, *J. Chem. Thermodyn.* 86 (2015) 196–201.

⁷¹ Y. Nie, C. X. Li, Z. H. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 5108–5112.

⁷² C.D. Wilfred, C.F. Kiat, Z. Man, M.A. Bustam, I.I.M. Mutalib, C.Z. Phak, *Fuel Process Technol.* 93 (2012) 85–89.

⁷³ A. Bösmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmitz, P. Wasserscheid, *Chem. Commun.* (2001) 2494–2495.

Tabela 2 c.d. Zestawienie cieczy jonowych badanych pod kątem możliwości zastosowania w procesie wydzielania związków siarki.

ciecz jonowa	Skrót	ekstrahowany związek siarki
etylosiarczan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ⁴⁸	[BMIM][EtSO ₄]	dibenzotiofen
oktylosiarczan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ⁷⁴	[BMIM][OcSO ₄]	dibenzotiofen
oktylosiarczan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ^{73,75}	[BMIM][OcSO ₄]	Diesel
trifluorometylosulfonian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ^{62,75,76}	[BMIM][CF ₃ SO ₃]	tiofen
trifluorometylosulfonian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ⁷⁷	[BMIM][CF ₃ SO ₃]	benzotiofen
trifluorometylosulfonian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ^{72,74}	[BMIM][CF ₃ SO ₃]	dibenzotiofen
tiocyjanian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ⁷⁸⁻⁸⁰	[BMIM][SCN]	tiofen
tiocyjanian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ^{72,74}	[BMIM][SCN]	dibenzotiofen
dicyjanoimidek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ⁸¹	[BMIM][DCA]	tiofen
dicyjanoimidek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ^{72,86}	[BMIM][DCA]	dibenzotiofen
tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ^{79,82}	[BMIM][BF ₄]	tiofen
tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ⁸³	[BMIM][BF ₄]	benzotiofen
tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ^{72,74,77,84}	[BMIM][BF ₄]	dibenzotiofen
tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ^{73,85}	[BMIM][BF ₄]	Diesel
heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ⁸⁶	[BMIM][PF ₆]	tiofen
heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ⁷⁷	[BMIM][PF ₆]	benzotiofen

⁷⁴ J.D. Holbrey, I. López-Martin, G. Rothenberg, K.R. Seddon, G. Silvero, X. Zheng, *Green Chem.* 10 (2008) 87–92.

⁷⁵ K. Kędra - Królik, F. Mutelet, J. N. Jaubert, *Energy Fuels* 25 (2011) 1559–1565.

⁷⁶ U. Domańska, A. Marciniak, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 11100–11105.

⁷⁷ C.C. Cassol, A.P. Umpierre, G. Ebeling, B. Ferrera, S.S.X. Chiaro, J. Dupont, *Int. J. Mol. Sci.* 8 (2007) 593–605.

⁷⁸ M.L.S. Batista, L.I.N. Tome, C.M.S.S. Neves, E.M. Rocha, J.R.B. Gomes, J.A.P. Coutinho, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 5985–5992.

⁷⁹ A.L. Revelli, F. Mutelet, J. N. Jaubert, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 4600–4608.

⁸⁰ U. Domańska, M. Laskowska, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 645–650.

⁸¹ C. Asumana, G. Yu, X. Li, J. Zhao, G. Liu, X. Chen, *Green Chem.* 12 (2010) 2030–2037.

⁸² D. Liu, J. Gui, L. Song, X. Zhang, Z. Sun, *Pet. Sci. Technol.* 26 (2008) 973–982.

⁸³ M. Nefedieva, O. Lebedeva, D. Kultin, L. Kustov, S. Borisenkova, V. Krasovskiy, *Green Chem.* 12 (2010) 346–349.

⁸⁴ H. Gao, J. Xing, Y. Li, W. Li, Q. Liu, H. Liu, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 971–982.

⁸⁵ X. Chu, Y. Hu, J. Li, Q. Liang, Y. Liu, X. Zhang X, Chin, *J. Chem. Eng.* 16 (2008) 881–884.

Tabela 2 c.d. Zestawienie cieczy jonowych badanych pod kątem możliwości zastosowania w procesie wydzielania związków siarki.

ciecz jonowa	Skrót	ekstrahowany związek siarki
heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ^{72, 74, 77, 84}	[BMIM][PF ₆]	dibenzotiofen
heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ⁸⁶	[BMIM][PF ₆]	2-metylotiofen, 3-metylotiofen, 1-propanotiol, 1-butyliotiol
<i>p</i> -toluenosulfolan 1-butylo-3-metyliomidazoliowy ^{87,88}	[BMIM][TOS]	tiofen
dimetylofosforan 1-butylo-3-metyliomidazoliowy ⁸⁹	[BMIM][((CH ₃) ₂ PO ₄)]	tiofen, benzotiofen, dibenzotiofen
dibutylofosforan 1-butylo-3-metyliomidazoliowy ^{90,91}	[BMIM][(C ₄ H ₉) ₂ PO ₄]	benzotiofen, dibenzotiofen, 3-metylotiofen
dibutylofosforan 1-butylo-3-metyliomidazoliowy ⁹²	[BMIM][(C ₄ H ₉) ₂ PO ₄]	disiarczek dimetylu
octan 1-butylo-3-metyliomidazoliowy ^{72,77}	[BMIM][CH ₃ COO]	dibenzotiofen
tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ⁷²	[BMIM][FAP]	dibenzotiofen
bromek 1-butylo-3-metyliomidazoliowy ⁹³	[BMIM][Br]	dibenzotiofen
chlerek 1-butylo-3-metyliomidazoliowy ⁷²	[BMIM][Cl]	dibenzotiofen
palmitynian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ⁹⁴	[BMIM][C ₁₅ H ₃₁ COO]	tiofen
2-(2-metoksyetoksy)etylosiarczan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ⁶²	[BMIM][MDEGSO ₄]	tiofen
tiocyjanian 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy ^{65,95,96}	[HMIM][SCN]	tiofen
tetracyjanoboran 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy ⁹⁷	[HMIM][TCB]	tiofen
tetracyjanoboran 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy ⁹⁸	[HMIM][TCB]	benzotiofen
tetrafluoroboran 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy ⁷²	[HMIM][BF ₄]	dibenzotiofen
bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy ⁷²	[HMIM][NTf ₂]	dibenzotiofen

⁸⁶ N.F. Nejad, E. Shams, M. Adibi, A. A. Miran Beigi, S. K. Torkestani, *Pet. Sci. Technol.* 30 (2012) 1619–1628.

⁸⁷ U. Domańska, M. Królikowski, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 4817–4822.

⁸⁸ U. Domańska, M. Królikowski, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 355–362.

⁸⁹ Y. Nie, C. Li, H. Meng, Z. Wang, *Fuel Process Technol.* 89 (2008) 978–983.

⁹⁰ Y. Nie, C. X. Li, Z. H. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 5108–5112.

⁹¹ Y. Nie, C. Li, A. Sun, H. Meng, Z. Wang, *Energy Fuels* 20 (2006) 2083–2087.

⁹² Y. Tian, X. Meng, L. Shi, *Fuel* 129 (2014) 225–230.

⁹³ S.A. Dharaskar, K.L. Wasewar, M.N. Varma, D.Z. Shende, *Sep. Purif. Technol.* 155 (2015) 101–109.

⁹⁴ J. Zhang, Q. Zhang, B. Qiao, Y. Deng, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 2277–2283.

⁹⁵ M. Mafi, M. R. Dehghani, B. Mokhtarani, *Fluid Phase Equilib.* 412 (2016) 21–28.

⁹⁶ U. Domańska, A. Marciniak, M. Królikowska, M. Arasimowicz, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 2532–2536.

⁹⁷ U. Domańska, E. V. Lukoshko, M. Wlazło, *J. Chem. Thermodyn.* 47 (2012) 389–396.

⁹⁸ U. Domańska, K. Walczak, M. Królikowski, *J. Chem. Thermodyn.* 77 (2014) 40–45.

Tabela 2 c.d. Zestawienie cieczy jonowych badanych pod kątem możliwości zastosowania w procesie wydzielania związków siarki.

ciecz jonowa	Skrót	ekstrahowany związek siarki
tiocyjanian 1-oktylo-3-metylo-imidazoliowy ⁹⁵	[OMIM][SCN]	tiofen
tetrafluoroboran 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy ⁹⁹	[OMIM][BF ₄]	butanotiol, pentanotiol, 3-metylobenzotiofen
tetrafluoroboran 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy ¹⁰⁰⁻¹⁰³	[OMIM][BF ₄]	tiofen
tetrafluoroboran 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy ¹⁰²	[OMIM][BF ₄]	dibenzotiofen
tetrafluoroboran 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy ⁸⁶	[OMIM][BF ₄]	benzotiofen
tetrafluoroboran 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy ⁷³	[OMIM][BF ₄]	Diesel
bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy ^{104,105}	[OMIM][NTf ₂]	tiofen
tetracyjanoboran 1-decylo-3-metyloimidazoliowy ¹⁰⁶	[DMIM][TCB]	tiofen
tetrafluoroboran 1-benzylo-3-metyloimidazoliowy ¹⁰⁷	[BzMIM][BF ₄]	tiofen
bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-benzylo-3-metyloimidazoliowy ¹⁰⁸	[BzMIM][NTf ₂]	tiofen
bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-heksyloksymetylo-3-metyloimidazoliowy ^{62,109}	[C ₆ OCMIM][NTf ₂]	tiofen
bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1,3-diheksyloksymidazoliowy ^{62,109}	[(C ₆ OC) ₂ IM][NTf ₂]	tiofen
dicyjanoimidek 1-butyronitrylo-3-metyloimidazoliowy ⁹⁴	[C ₄ CNMIM][DCA]	tiofen
bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-butyronitrylo-2,3-dimetyloimidazoliowy ⁹⁴	[C ₄ CNMMIM][NTf ₂]	tiofen
dicyjanoimidek 1-butyronitrylo-2,3-dimetyloimidazoliowy ⁹⁴	[C ₄ CNMMIM][DCA]	tiofen
trifluorotris(perfluoroetylo)fosforan 1-(2-hydroksyetylo)-3-metyloimidazoliowy ¹¹⁰	[C ₂ OHMIM][FAP]	tiofen

⁹⁹ N. F. Nejad, A. M. Beigi, *Pet. Sci.* 12 (2015) 330–339.

¹⁰⁰ L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, O. Rodríguez, A. Soto, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 1729–1732.

¹⁰¹ L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 2409–2412.

¹⁰² L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, O. Rodríguez, A. Soto, *AIChE J.* 53 (2007) 3108–3115.

¹⁰³ L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 966–972.

¹⁰⁴ L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto, *Fluid Phase Equilib.* 263 (2008) 176–181.

¹⁰⁵ L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 265–270.

¹⁰⁶ U. Domańska, A. Marciniak, *J. Phys. Chem. B* 14 (2010) 16542–16457.

¹⁰⁷ R. Anantharaj, T. Banerjee, *AIChE J.* 57 (2011) 749–764.

¹⁰⁸ M. Rogośić, A. Sander, V. Kojić, J. P. Vuković, *Fluid Phase Equilib.* 412 (2016) 39–50.

¹⁰⁹ U. Domańska, A. Marciniak, *Fluid Phase Equilib.* 286 (2009) 154–161.

¹¹⁰ A. Marciniak, M. Wlazło, *J. Chem. Thermodyn.* 64 (2013) 114–119.

Tabela 2 c.d. Zestawienie cieczy jonowych badanych pod kątem możliwości zastosowania w procesie wydzielania związków siarki.

ciecz jonowa	Skrót	ekstrahowany związek siarki
tiocyjanian 1-butylo-1-metylopyrolidiniowy ¹¹¹	[BMPYR][SCN]	tiofen
tertacyjanoboran 1-butylo-1-metylopyrolidiniowy ¹¹²⁻¹¹⁴	[BMPYR][TCB]	tiofen
tetrafluoroboran 1-butylo-1-metylopyrolidiniowy ¹⁰⁷	[BMPYR][BF ₄]	tiofen
heksafluorofosforan 1-butylo-1-metylopyrolidiniowy ¹⁰⁷	[BMPYR][PF ₆]	tiofen
tricyjanometanek 1-butylo-1-metylopyrolidiniowy ¹¹²	[BMPYR][TCM]	tiofen
tricyjanometanek 1-butylo-1-metylopyrolidiniowy ⁹⁸	[BMPYR][TCM]	benzotiofen
dicyjanoamidek 1-butylo-1-metylopyrolidiniowy ¹¹⁵	[BMPYR][DCA]	tiofen
trifluorometylosulfonian 1-butylo-1-metylopyrolidiniowy ^{62,98,116}	[BMPYR][CF ₃ SO ₃]	tiofen
bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-1-metylo-pyrolidiniowy ¹¹⁷	[BMPYR][NTf ₂]	benzotiofen
trifluorotris(perfluoroetylo)fosforan 1-butylo-1-metylo-pyrolidiniowy ^{118,119}	[BMPYR][FAP]	tiofen
trifluorotris(perfluoroetylo)fosforan 1-(2-metoksyetylo)-1-metylopyrolidiniowy ^{120,121}	[COC ₂ MPYR][FAP]	tiofen
bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-(2-metoksyetylo)-1-metylopyrolidiniowy ^{122,123}	[COC ₂ MPYR][NTf ₂]	tiofen
bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-heksylo-1-metylo-pyrolidiniowy ¹¹⁷	[HMPYR][NTf ₂]	benzotiofen
p-toluenosulfonian 1,4-dimetylopirydyniowy ⁶⁵	[M ¹ M ⁴ Py][TOS]	tiofen
trifluorometylosulfonian 1-butylo-4-metylopirydyniowy ⁷⁴	[B ¹ M ⁴ Py][CF ₃ SO ₃]	dibenzotiofen
dicyjanoamidek 1-butylo-4-metylopirydyniowy ¹²⁴	[B ¹ M ⁴ Py][DCA]	tiofen

¹¹¹ U. Domańska, M. Królikowska, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 8460–8466.

¹¹² U. Domańska, E. V. Lukoshko, M. Królikowski, *J. Chem. Thermodyn.* 61 (2013) 126–131.

¹¹³ A. Blahut, V. Dohnal, *J. Chem. Thermodyn.* 57 (2013) 344–354.

¹¹⁴ U. Domańska, M. Królikowski, W. E. Acree Jr., *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 1810–1817.

¹¹⁵ A. Blahut, V. Dohnal, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 4909–4918.

¹¹⁶ U. Domańska, G. G. Redhi, A. Marciniak, *Fluid Phase Equilib.* 278 (2009) 97–102.

¹¹⁷ O. U. Ahmed, F. S. Mjalli, T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi, I. M. AlNashaf, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 6540–6550.

¹¹⁸ U. Domańska, E. V. Lukoshko, M. Królikowski, *Fluid Phase Equilib.* 345 (2013) 18–22.

¹¹⁹ U. Domańska, E. V. Lukoshko, M. Królikowski, *Chem. Eng. J.* 183 (2012) 261–270.

¹²⁰ A. Marciniak, M. Wlazło, *J. Chem. Thermodyn.* 60 (2013) 57–62.

¹²¹ A. Marciniak, M. Królikowski, *J. Chem. Thermodyn.* 49 (2012) 154–158.

¹²² A. Marciniak, M. Królikowski, *Fluid Phase Equilib.* 321 (2012) 59–63.

¹²³ A. Marciniak, M. Wlazło, *J. Chem. Thermodyn.* 54 (2012) 90–96.

¹²⁴ M. Królikowski, M. Królikowska, *J. Chem. Thermodyn.* 68 (2014) 138–144.

Tabela 2 c.d. Zestawienie cieczy jonowych badanych pod kątem możliwości zastosowania w procesie wydzielenia związków siarki.

ciecz jonowa	Skrót	ekstrahowany związek siarki
tiocyjanian 1-butylo-3-metylopirydyniowy ⁷⁴	[B ¹ M ³ Py][SCN]	dibenzotiofen
tiocyjanian 1-butylo-4-metylopirydyniowy ¹¹¹	[B ¹ M ⁴ Py][SCN]	tiofen
tiocyjanian 1-butylo-4-metylopirydyniowy ⁷⁴	[B ¹ M ⁴ Py][SCN]	dibenzotiofen
<i>p</i> -toluenosulfonian 1-butylo-3-metylopirydyniowy ⁶⁵	[B ¹ M ³ Py][TOS]	tiofen
<i>p</i> -toluenosulfonian 1-butylo-4-metylopirydyniowy ⁶⁵	[B ¹ M ⁴ Py][TOS]	tiofen
bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-3-metylo-pirydiniowy ⁷⁴	[B ¹ M ³ Py][NTf ₂]	dibenzotiofen
bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-4-metylo-pirydiniowy ¹²⁵	[B ¹ M ⁴ Py][NTf ₂]	tiofen
bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-4-metylo-pirydiniowy ⁷⁴	[B ¹ M ⁴ Py][NTf ₂]	dibenzotiofen
tetrafluoroboran 1-butylo-4-metylopirydyniowy ¹⁰⁷	[B ¹ M ⁴ Py][BF ₄]	tiofen
heksafluorofosforan 1-butylo-4-metylopirydyniowy ¹⁰⁷	[B ¹ M ⁴ Py][PF ₆]	tiofen
tetrafluoroboran <i>N</i> -butylopirydyniowy ¹⁵	[BPy][BF ₄]	tiofen
tetrafluoroboran <i>N</i> -butylopirydyniowy ¹²⁶	[BPy][BF ₄]	dibenzotiofen
azotan <i>N</i> -butylopirydyniowy ¹²⁷	[BPy][NO ₃]	tiofen
bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-heksylo-2,4-dimetylo-pirydiniowy ¹²⁸	[H ¹ M ² M ⁴ Py][NTf ₂]	tiofen
bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-heksylo-3,5-dimetylo-pirydiniowy ^{129,130}	[H ¹ M ³ M ⁵ Py][NTf ₂]	tiofen
tetrafluoroboran 1-heksylo-3,5-dimetylo-pirydiniowy ¹³¹	[H ¹ M ³ M ⁵ Py][BF ₄]	tiofen
tetrafluoroboran 1-heksylo-3-metylopirydyniowy ¹²⁷	[H ¹ M ³ Py][BF ₄]	tiofen
tetrafluoroboran <i>N</i> -heksylopirydyniowy ¹⁵	[HPy][BF ₄]	benzotiofen, dibenzotiofen
bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-(3-hydroksypropylo)pirydyniowy ^{62,132}	[<i>N</i> -C ₃ OHPy][NTf ₂]	tiofen

¹²⁵ U. Domańska, A. Marciniak, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 1350–1355.

¹²⁶ M. Enayati, H. Faghihian, *J. Fuel Chem. Technol.* 43 (2015) 195–201.

¹²⁷ W. Jian-long, D. Zhao, E. Zhou, Z. Dong, *J. Fuel Chem. Tech.* 35 (2007) 293–296.

¹²⁸ B. Rodríguez-Cabo, M. Francisco, A. Soto, A. Arce, *Fluid Phase Equilib.* 314 (2012) 107–112.

¹²⁹ A. Arce, M. Francisco, A. Soto, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 712–718.

¹³⁰ M. Francisco, A. Arce, A. Soto, *Fluid Phase Equilib.* 294 (2010) 39–48.

¹³¹ H. Gao, C. Guo, J. Xing, H. Liu, *Sep. Sci. Technol.* 47 (2012) 325–330.

¹³² A. Marciniak, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 1446–1452.

Tabela 2 c.d. Zestawienie cieczy jonowych badanych pod kątem możliwości zastosowania w procesie wydzielania związków siarki.

ciecz jonowa	Skrót	ekstrahowany związek siarki
trifluorotris(perfluoroetylo)fosforan 1-(3-hydroksypropylo)pirydyniowy ^{62,133}	[N-C ₃ OHPy][FAP]	tiofen
bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-1-metylopiperydyniowy ¹³⁴	[BMPIP][NTf ₂]	tiofen
tiocyjanian 1-butylo-1-metylopiperydyniowy ¹³⁵	[BMPIP][SCN]	tiofen
trifluorotris(perfluoroetylo)fosforan 1-(2-metoksyetylo)-1-metylopiperydyniowy ¹³⁶	[COC ₂ MPIP][FAP]	tiofen
bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-(2-metoksyetylo)-1-metylopiperydyniowy ^{137,138}	[COC ₂ MPIP][NTf ₂]	tiofen
bis(trifluorometylosulfonylo)imidek N-butylo-N,N,N-trimetyloamoniowy ¹³⁹	[N _{1,1,1,4}][NTf ₂]	tiofen
bis(trifluorometylosulfonylo)imidek N-heksylo-N,N,N-trimetyloamoniowy ¹⁴⁰	[N _{1,1,1,6}][NTf ₂]	tiofen
bis(trifluorometylosulfonylo)imidek N-metylo-N,N,N-trioktyloamoniowy ¹⁴¹	[N _{1,8,8,8}][NTf ₂]	tiofen
bis(trifluorometylosulfonylo)imidek N-oktylo-N,N,N-trietyloamoniowy ¹⁴²	[N _{2,2,2,8}][NTf ₂]	tiofen
bis(trifluorometylosulfonylo)imidek N-hydroksyetylo-N,N,N-trimetyloamoniowy ¹⁴³	[N _{1,1,1,2OH}][NTf ₂]	tiofen
bis(trifluorometylosulfonylo)imidek N,N-dietylo-N-metylo-N-(2-metoksyetylo)amoniowy ¹⁴⁴	[COC ₂ N _{1,2,2}][NTf ₂]	tiofen
trifluorotris(perfluoroetylo)fosforan N,N-dimetylo-N-etylo-N-(2-metoksyetylo)amoniowy ¹⁴⁵	[COC ₂ N _{1,1,2}][FAP]	tiofen

¹³³ A. Marciniak, M. Wlazło, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 6990 – 6994.

¹³⁴ K. Padaszyński, U. Domańska, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 8207–8215.

¹³⁵ U. Domańska, M. Królikowska, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 124–129.

¹³⁶ A. Marciniak, M. Wlazło, *J. Chem. Thermodyn.* 57 (2013) 197–202.

¹³⁷ A. Marciniak, M. Wlazło, *J. Chem. Thermodyn.* 49 (2012) 137–145.

¹³⁸ A. Marciniak, M. Królikowski, *Fluid Phase Equilib.* 321 (2012) 59–63.

¹³⁹ A. Heintz, T.V. Vasiltsova, J. Safarov, E. Bich, S.P. Verevkin, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 648–655.

¹⁴⁰ A. L. Revelli, F. Mutelet, J.-N. Jaubert, L.M. Sprunger, W.E. Acree Jr., G.A. Baker, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 2434–2443.

¹⁴¹ N. V. Gwala, N. Deenadayalu, K. Tumba, D. Ramjugernath, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 256–261.

¹⁴² M. Wlazło, U. Domańska, *Sep. Purif Techn.* 162 (2016) 162–170.

¹⁴³ U. Domańska, P. Papis, J. Szydłowski, *J. Chem. Thermodyn.* 77 (2014) 63–70.

¹⁴⁴ M. Królikowski, M. Królikowska, C. Wiśniewski, *J. Chem. Thermodyn.* 103 (2016) 115–124.

¹⁴⁵ A. Marciniak, M. Wlazło, *J. Chem. Thermodyn.* 89 (2015) 245–250.

Z doniesień literaturowych wynika, że ciecze jonowe wykazują wysokie wartości współczynników selektywności rozdziału aromatycznych związków siarki (tiofen) od węglowodorów alifatycznych (paliwa), co potwierdzają wartości współczynników selektywności z pomiarów zarówno współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim jak i równowag fazowych cieczer – cieczy w układach trój-składnikowych, w tym także tych prowadzonych przez habilitanta. Wysokie wartości współczynników selektywności, w połączeniu z pomijalnie małą prężnością par, stwarzają nadzieję na możliwość zastosowania cieczer jonowych do wydzielania związków siarki z paliw na skalę przemysłową w miejsce tradycyjnych lotnych rozpuszczalników organicznych.

W celu osiągnięcia wysokiego poziomu odsiarczania zaproponowana została technologia odsiarczania utleniającego (ODS), w której jako czynnik utleniający powszechnie stosowany jest nadtlenek wodoru, a ciecz jonowa pełni zarówno rolę ekstrahenta jak i medium reakcyjnego. W procesie tym związki siarki są w pierwszej kolejności ekstrahowane z paliwa do fazy cieczer jonowej, a następnie utleniane przez H_2O_2 w obecności katalizatora, co schematycznie przedstawiono na Rysunku 1. Wraz ze wzrostem czasu utleniania maleje stężenie związków zawierających siarkę (związki S) w paliwie. Następnie więcej związków S jest ekstrahowanych z fazy paliwa do fazy IL, co powoduje ciągły spadek zawartości siarki w paliwie i osiągnięcie głębokiego odsiarczania. Pomimo tego, że w literaturze dostępna jest imponująca ilość danych dotycząca procesu ODS z użyciem cieczer jonowych jako ekstrahentów, to uwaga skupia się raczej na modyfikacji struktury katalizatora, niż na określaniu wpływu struktury cieczer jonowej na efektywność wydzielania związków siarki. Stwierdzono, że ODS umożliwia usuwanie siarki ze zdecydowanie większą efektywnością (powyżej 90%). Przykładowo, usuwanie siarki może osiągnąć 98,6% w przypadku zastosowania $\{WO(O_2)_2 \cdot \text{Fenantrolina} \cdot H_2O\}$ jako katalizatora, H_2O_2 jako utleniacza oraz $[BMIM][BF_4]$ jako ekstrahenta. Obok katalizatorów wolframowych, obszernie badane są w tym obszarze katalizatory molibdenowe. W przypadku zastosowania $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, cieczer jonowej $[BMIM][BF_4]$ i nadtlenu wodoru jako utleniacza osiągnięto 99 % efektywność wydzielania dibenzotiofenu z modelowego paliwa, a w przypadku zastosowania $[C_{14}H_{29}N(CH_3)_3]\{PO_4[Mo(O_2)_2]_4\}$ dibenzotiofen usunięto z 97,3% wydajnością. Obszerny przegląd literatury dotyczący badań nad możliwością zastosowania cieczer jonowych w procesie ODS, z wykorzystaniem różnego typu katalizatorów i nadtlenu wodoru jako czynnika utleniającego przedstawiono w Tabeli 3.

Bardzo wysokie wydajności usuwania związków siarki z paliw w środowisku utleniającym, powodują że w dalszym ciągu poszukuje się optymalnych warunków

przewodzenia procesu. W związku z tym, że tylko nieliczna grupa cieczy jonowych została zbadana pod kątem możliwości zastosowania jako ekstrahenta w ODS, stwarza to szerokie pole do działania w tym obszarze i stało się inspiracją do dalszych poszukiwań, w tym moich. Prace badawcze prowadzone w tym zakresie uwzględniają określenie czasu ekstrakcji, temperatury, struktury cieczy jonowej, a także ilości stosowanego środka utleniającego na efektywność procesu odsiarczania. Nowością badawczą w niniejszej pracy są nie tylko badania nad serią cieczy jonowych, ale także próba użycia mieszanin o składzie eutektycznym w procesie odsiarczania paliw z użyciem czynnika utleniającego. Jak zostało wspomniane, dodatkowym atutem cieczy jonowych w procesach ODS jest to, że mogą być jednocześnie użyte zarówno w roli katalizatora jak i ekstrahenta, co zostało obszernie podsumowane w Tabeli 4 niniejszego wniosku. W cytowanych pracach badano wpływ wielu czynników na efektywność procesu ekstrakcji, a w Tabeli 4 przedstawiono wydajności maksymalne.

Tabela 3. Zestawienie cieczy jonowych badanych pod kątem możliwości zastosowania w procesie odsiarczania paliw w środowisku utleniającym.

ciecz jonowa	Skrót	ekstrahowany związek siarki	katalizator
<i>z użyciem katalizatorów molibdenowych</i>			
tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[BMIM][BF ₄]	Dibenzotiofen	[MoO(O ₂) ₂ ·Phen·H ₂ O] ¹⁴⁶ ; Na ₂ Mo ₄ ·2H ₂ O ¹⁴⁷ ; H ₂ Mo ₄ ¹⁴⁷ (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O ¹⁴⁸ ; H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ ·13H ₂ O ¹⁴⁸ (NH ₄) ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ ·7H ₂ O ¹⁴⁸ ; Na ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ ·7H ₂ O ¹⁴⁸ Na ₂ Mo ₄ ·2H ₂ O ¹⁴⁸ ; [(C ₄ H ₉) ₄ N] ₃ {PO ₄ [MoO(O ₂) ₂] ₄ } ¹⁴⁸ [C ₁₄ H ₂₉ N(CH ₃) ₃] ₃ {PO ₄ [MoO(O ₂) ₂] ₄ } ¹⁴⁹ [C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅] ₃ {PO ₄ [MoO(O ₂) ₂] ₄ } ¹⁴⁹ MoO(O ₂) ₂ ·C ₂ H ₅ NO ₂ ¹⁴⁹ ; MoO(O ₂) ₂ C ₃ H ₇ NO ₂ ·H ₂ O ¹⁵⁰ MoO(O ₂) ₂ C ₅ H ₉ NO ₄ ·H ₂ O ¹⁵⁰ ; H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ ·26H ₂ O ¹⁵⁰ [(C ₄ H ₉) ₄ N] ₆ [Mo ₇ O ₂₄] ¹⁵¹ ; [C ₄ H ₉ N] ₄ NiMo ₆ O ₂₄ H ₆ ¹⁴⁹ Na ₂ Mo ₄ ·2H ₂ O ¹⁴⁸ ; H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ ·26H ₂ O ¹⁵¹ [(C ₄ H ₉) ₄ N] ₃ {PO ₄ [MoO(O ₂) ₂] ₄ } ¹⁴⁹
		Benzotiofen	Na ₂ Mo ₄ ·2H ₂ O ¹⁴⁸ ; H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ ·26H ₂ O ¹⁵¹ [(C ₄ H ₉) ₄ N] ₃ {PO ₄ [MoO(O ₂) ₂] ₄ } ¹⁴⁹
		4,6-dimetylo-dibenzotiofen	Na ₂ Mo ₄ ·2H ₂ O ¹⁴⁸ ; H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ ·26H ₂ O ¹⁵¹ [(C ₄ H ₉) ₄ N] ₃ {PO ₄ [MoO(O ₂) ₂] ₄ } ¹⁴⁹
		Tiofen	H ₃ PMo ₁₂ O ₄ ¹⁵³ ; H ₃ PMo ₁₀ V ₂ O ₄₀ ¹⁵²
heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[BMIM][PF ₆]	Dibenzotiofen	[MoO(O ₂) ₂ ·Phen·H ₂ O] ¹⁴⁷ ; Na ₂ Mo ₄ ·2H ₂ O ¹⁴⁸ MoO(O ₂) ₂ ·C ₂ H ₅ NO ₂ ¹⁵⁰ ; MoO(O ₂) ₂ C ₃ H ₇ NO ₂ ·H ₂ O ¹⁵⁰ MoO(O ₂) ₂ C ₅ H ₉ NO ₄ ·H ₂ O ¹⁵⁰ ; [(C ₄ H ₉) ₄ N] ₆ [Mo ₇ O ₂₄] ¹⁵² [C ₄ H ₉ N] ₄ NiMo _{6-x} W _x O ₂₄ H ₆ ¹⁵³

¹⁴⁶ W. Zhu, H. Li, X. Jiang, Y. Yan, J. Lu, J. Xia, *Energy Fuels* 21 (2007) 2514–2516.

¹⁴⁷ W. Zhu, H. Li, X. Jiang, Y. Yan, J. Lu, L. He, J. Xia, *Green Chem.* 10 (2008) 641–646.

¹⁴⁸ L. He, H. Li, W. Zhu, J. Guo, X. Jiang, J. Lu, Y. Yan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 6890–6895.

¹⁴⁹ W.S. Zhu, H. Li, Q.Q. Gu, P. Wu, G. Zhu, Y. Yan, G. Chen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 336 (2011) 16–22.

¹⁵⁰ G. Zhu, W. Zhu, H. Li, W. Huang, Y. Jiang, Y. Ding, W. Jiang, *Pet. Sci. Technol.* 30 (2012) 2407–2416.

¹⁵¹ H. Lü, C. Deng, W. Ren, X. Yang, *Fuel Process. Technol.* 119 (2014) 87–91.

¹⁵² J. Xu, S. Zhao, W. Chen, M. Wang, Y.F. Song, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 4775–4780.

Tabela 3. c. d. Zestawienie cieczy jonowych badanych pod kątem możliwości zastosowania w procesie odsiarczania paliw w środowisku utleniającym.

ciecz jonowa	Skrót	ekstrahowany związek siarki	Katalizator
<i>z użyciem katalizatorów molibdenowych</i>			
heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[BMIM][PF ₆]	benzotiofen 4,6-dimetylo-dibenzotiofen 4-metylo-dibutylotiofen 5-MBT Diesel	MoO(O ₂) ₂ ·C ₂ H ₅ NO ₂ ¹⁵⁰ ; [C ₄ H ₉ N] ₄ NiMo ₆ O ₂₄ H ₆ ¹⁵³ [(C ₄ H ₉) ₄ N] ₆ [Mo ₇ O ₂₄] ¹⁵² MoO(O ₂) ₂ ·C ₂ H ₅ NO ₂ ¹⁵⁰ ; [(C ₄ H ₉) ₄ N] ₆ [Mo ₇ O ₂₄] ¹⁵² [C ₄ H ₉ N] ₄ NiMo ₆ O ₂₄ H ₆ ¹⁵³ [(C ₄ H ₉) ₄ N] ₆ [Mo ₇ O ₂₄] ¹⁵² ; [C ₄ H ₉ N] ₄ NiMo ₆ O ₂₄ H ₆ ¹⁵³ [C ₄ H ₉ N] ₄ NiMo ₆ O ₂₄ H ₆ ¹⁵³ [C ₄ H ₉ N] ₄ NiMo ₆ O ₂₄ H ₆ ¹⁵³
tetrafluoroboran 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy	[OMIM][BF ₄]	dibenzotiofen	[MoO(O ₂) ₂ ·Phen·H ₂ O] ¹⁴⁷ ; Na ₂ Mo ₄ ·2H ₂ O ¹⁴⁸ MoO(O ₂) ₂ ·C ₂ H ₅ NO ₂ ¹⁵⁰
heksafluorofosforan 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy	[OMIM][PF ₆]	dibenzotiofen	[MoO(O ₂) ₂ ·Phen·H ₂ O] ¹⁴⁷ ; Na ₂ Mo ₄ ·2H ₂ O ¹⁴⁸ MoO(O ₂) ₂ ·C ₂ H ₅ NO ₂ ¹⁵⁰ ; [(C ₄ H ₉) ₄ N] ₆ [Mo ₇ O ₂₄] ¹⁵² [C ₄ H ₉ N] ₄ NiMo ₆ O ₂₄ H ₆ ¹⁵³
tetrafluoroboran 3-metylo-1-(3-sylfonylopropylo)imidazoliowy	[(CH ₂) ₃ SO ₃ HMIM][BF ₄]	dibenzotiofen	[(C ₄ H ₉) ₄ N] ₄ [Mo ₈ O ₂₆] ¹⁵³ [(C ₁₂ H ₂₅)N(CH ₃) ₃] ₄ [Mo ₈ O ₂₆] ¹⁵⁴ [(C ₁₄ H ₂₉)N(CH ₃) ₃] ₄ [Mo ₈ O ₂₆] ¹⁵⁴
tetrafluoroboran 1-(3-sylfonylopropylo)pirydyniowy	[(CH ₂) ₃ SO ₃ HPY][BF ₄]	dibenzotiofen	[(C ₁₂ H ₂₅)N(CH ₃) ₃] ₄ [Mo ₈ O ₂₆] ¹⁵⁴
tetrafluoroboran 1-(3-sylfonylopropylo)trietyloamoniowy	[(CH ₂) ₃ SO ₃ HTEA][BF ₄]	dibenzotiofen	[(C ₁₂ H ₂₅)N(CH ₃) ₃] ₄ [Mo ₈ O ₂₆] ¹⁵⁴
dimetylofosforan 1,3-dimetyloimidazoliowy	[MMIM][DMP]	4,6-dimetylo-dibenzotiofen	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O ¹⁵⁴
dietylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy	[EMIM][DEP]	4,6-dimetylo-dibenzotiofen	NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O ¹⁵⁵
dibutylofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[BMIM][DBP]	4,6-dimetylo-dibenzotiofen	NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O ¹⁵⁵

¹⁵³ J. Ge, Y. Zhou, Y. Yang, M. Xu, *Pet. Sci. Technol.* 32 (2014) 116–123.

¹⁵⁴ B. Shao, L. Shi, X. Meng, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 6655–6663.

Tabela 3. c. d. Zestawienie cieczy jonowych badanych pod kątem możliwości zastosowania w procesie odsiarczania paliw w środowisku utleniającym.

ciecz jonowa	Skrót	ekstrahowany związek siarki	katalizator
<i>z użyciem katalizatorów wolframowych</i>			
tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[BMIM][BF ₄]	dibenzotiofen	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O ¹⁵⁵ ; H ₂ WO ₄ ¹⁵⁶ ; WO ₃ ¹⁵⁶ ; (NH ₄) ₃ PWO ₁₂ O ₄₀ ·3H ₂ O ¹⁵⁶ ; H ₄ SiWO ₁₂ O ₄₀ ¹⁵⁶ ; [(C ₈ H ₁₇) ₃ NCH ₃] ₂ W ₆ O ₁₉ ¹⁵⁶ ; WC ¹⁵⁷ ; LaW ₁₀ ¹⁵³ (DODA) ₉ LaW ₁₀ ¹⁵⁸ ; SiO ₂ /NH ₃ ⁺ /LaW ₁₀ ¹⁵⁹
		benzotiofen	LaW ₁₀ ¹⁵³
		tiofen	(NH ₄) ₁₀ H ₂ (W ₂ O ₇) ₆ ·H ₂ O ¹⁶⁰
		4,6-dimetylo-dibenzotiofen	LaW ₁₀ ¹⁵⁹
heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[BMIM][PF ₆]	dibenzotiofen	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O ¹⁵⁶ ; [(C ₄ H ₉) ₄ N] ₄ W ₁₀ O ₃₂ ¹⁶¹ ; WC ¹⁵⁸ [(CH ₃) ₄ N] ₄ W ₁₀ O ₃₂ ¹⁶² ; [(C ₂ H ₅) ₄ NC ₇ H ₇] ₄ W ₁₀ O ₃₂ ¹⁶² EuW ₁₀ ¹⁵³ ; LaW ₁₀ ¹⁵³ ; CeW ₁₀ ¹⁵³ ; YW ₁₀ ¹⁵³ ; NdW ₁₀ ¹⁵³ ; GdW ₁₀ ¹⁵³ ; SmW ₁₀ ¹⁵³ ; TbW ₁₀ ¹⁵³ ; (DODA) ₉ LaW ₁₀ ¹⁵⁹
tetrafluoroboran 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy	[HMIM][BF ₄]	tiofen	(NH ₄) ₁₀ H ₂ (W ₂ O ₇) ₆ ·H ₂ O ¹⁶¹
wodorosiarczan 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy	[HMIM][HSO ₄]	tiofen	(NH ₄) ₁₀ H ₂ (W ₂ O ₇) ₆ ·H ₂ O ¹⁶¹
wodorosiarczan 1-metylo-2-pirolidoniowy	[Hnmp][HSO ₄]	tiofen	(NH ₄) ₁₀ H ₂ (W ₂ O ₇) ₆ ·H ₂ O ¹⁶¹
tetrafluoroboran 1-metylo-2-pirolidoniowy	[Hnmp][BF ₄]	tiofen	(NH ₄) ₁₀ H ₂ (W ₂ O ₇) ₆ ·H ₂ O ¹⁶¹ ; H ₂ WO ₄ ¹⁶¹ ; Na ₂ WO ₄ ·H ₂ O ¹⁶¹ WO ₃ ¹⁶¹ ; H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ·xH ₂ O ¹⁶¹ ; (NH ₄) ₁₀ H ₂ (W ₂ O ₇) ₆ ·H ₂ O ¹⁶¹
		benzotiofen	(NH ₄) ₁₀ H ₂ (W ₂ O ₇) ₆ ·H ₂ O ¹⁶¹

¹⁵⁵ Y. Chao, H. Li, W. Zhu, G. Zhu, Y. Yan, *Pet. Sci. Technol.* 28 (2010) 1242–1249

¹⁵⁶ Y. Ding, W. Zhu, H. Li, W. Jiang, M. Zhang, Y. Duan, Y. Chang, *Green Chem.* 13 (2011) 1210–1216.

¹⁵⁷ Y. Xu, J. Zhou, T. Zhou, Y. Chao, S. Yan, X. Jiang, X. Chen, W. Zhu, H. Li, *Key Eng. Mater.* 575-576 (2014) 539–542.

¹⁵⁸ J. Xu, S. Zhao, Y. Ji, Y. Song, *Chem. Eur. J.* 19 (2013) 709–715.

¹⁵⁹ Y. Chen, S. Zhao, Y.F. Song, *Appl. Catal., A* 466 (2013) 307–314

¹⁶⁰ Zhang, B.; Jiang, Z.; Li, J.; Zhang, Y.; Lin, F.; Liu, Y.; Li, C., *J. Catal.* 287 (2012) 5–12.

¹⁶¹ H. Li, X. Jiang, W. Zhu, J. Lu, H. Shu, Y. Yan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 9034–9039.

Tabela 3. c.d. Zestawienie cieczy jonowych badanych pod kątem możliwości zastosowania w procesie odsiarczania paliw w środowisku utleniającym

ciecz jonowa	Skrót	ekstrahowany związek siarki	Katalizator
<i>z użyciem katalizatorów wolframowych</i>			
tetrafluoroboran 1-metylo-2-pirolidoniowy	[Hnmp][BF ₄]	2,3,5-3MT 2,5-2MT 3-MT 2-MT	(NH ₄) ₁₀ H ₂ (W ₂ O ₇) ₆ ·H ₂ O ¹⁶¹
tetrafluoroboran 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy	[OMIM][BF ₄]	dibenzotiofen	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O ¹⁵⁶ ; [WO(O ₂) ₂ ·phenantroline·H ₂ O] ¹⁴⁷ ; WC ¹⁵⁸ ; SiO ₂ /NH ₃ ⁺ /LaW ₁₀ ¹⁶⁰ ; [(C ₈ H ₁₇) ₃ NCH ₃] ₂ W ₆ O ₁₉ ¹⁵⁷ ; LaW ₁₀ ¹⁵³
heksafluorofosforan 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy	[OMIM][PF ₆]	dibenzotiofen 4,6-dimetylo-dibenzotiofen benzotiofen	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O ¹⁵⁶ ; [(C ₈ H ₁₇) ₃ NCH ₃] ₂ W ₆ O ₁₉ ¹⁵⁷ ; SiO ₂ /NH ₃ ⁺ /LaW ₁₀ ¹⁶⁰ ; (DODA) ₉ LaW ₁₀ ¹⁵⁸ ; EuW ₁₀ ¹⁵⁹ ; LaW ₁₀ ¹⁵⁹ WC ¹⁵⁸ ; (DODA) ₉ LaW ₁₀ ¹⁵⁸ ; (TSA) ₉ LaW ₁₀ ¹⁵⁸ [(C ₈ H ₁₇) ₃ NCH ₃] ₂ W ₆ O ₁₉ ¹⁵⁷ ; WC ¹⁵⁹ ; (DODA) ₉ LaW ₁₀ ¹⁵⁸ ; (TSA) ₉ LaW ₁₀ ¹⁵⁸
tetrafluoroboran 3-metylo-1-(3-sylfonylopropylo)-imidazoliowy	[(CH ₂) ₃ SO ₃ HMIM][BF ₄]	dibenzotiofen	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O ¹⁶² ; Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O + TBAB ¹⁶² ; Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O + DDTMAB ¹⁶² ; Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O + TDTMAB ¹⁶² ; Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O + CTMAB ¹⁶²
tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[BMIM][BF ₄]	dibenzotiofen	FeCl ₃ ^{163,164} ; CuCl ₂ ·2H ₂ O ¹⁶⁹ ; NiCl ₂ ·2H ₂ O ¹⁶³ ; CoCl ₂ ·6H ₂ O ¹⁶⁹ ; CuCl ₂ ·2H ₂ O ¹⁶⁹ ; NiCl ₂ ·2H ₂ O ¹⁶³ ; VO(Cl-acac) ₂ ¹⁶⁵ ; MnCl ₂ ·2H ₂ O ¹⁶³ ; CrCl ₃ ·6H ₂ O ¹⁶⁹ ; FeCl ₂ ·4H ₂ O ¹⁶⁹ ; [PSPy] ₃ PW ¹⁶⁶

¹⁶² J. Ge, Y. Zhou, Y. Yang, Q. Gao, X. Wu, Q. Sun, *Pet. Sci. Technol.* 31 (2013) 2280–2286.

¹⁶³ J. Zhang, W. Zhu, H. Li, W. Jiang, Y. Jiang, W. Huang, Y. Yan, *Green Chem.* 11 (2009) 1801–1807.

¹⁶⁴ W. Jiang, W. Zhu, H. Li, J. Xiong, S. Xun, Z. Zhao, Q. Wang, *RSC Adv.* 3 (2013) 2355–2360.

¹⁶⁵ A. Mota, N. Butenko, J.P. Hallett, I. Correia, *Catal. Today* 196 (2012) 119–125.

¹⁶⁶ W. Huang, W. Zhu, H. Li, H. Shi, G. Zhu, H. Liu, G. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 8998–9003.

Tabela 3. c.d. Zestawienie cieczy jonowych badanych pod kątem możliwości zastosowania w procesie odsiarczania paliw w środowisku utleniającym

ciecz jonowa	Skrót	ekstrahowany związek siarki	Katalizator
<i>inne katalizatory</i>			
tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[BMIM][BF ₄]	dibenzotiofen benzotiofen 4,6-dimetylodibenzotiofen	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O ¹⁶⁹ ; Fe ₂ (SO ₄) ₃ ¹⁶⁹ ; [(CH ₃) ₄ N]FeCl ₄ ¹⁶⁴ [C ₁₄ H ₂₉ N(CH ₃) ₃ FeCl ₄] ¹⁷⁰ ; [BMPIP]FeCl ₄ ¹⁶⁷ ; [EMIM] ₃ Fe(CN) ₆ ¹⁶⁸ FeCl ₃ ¹⁶³ ; [(CH ₃) ₄ N]FeCl ₄ ¹⁶⁴ ; VO(Me-acac) ₂ ¹⁶⁵ FeCl ₃ ¹⁶³ ; [(CH ₃) ₄ N]FeCl ₄ ¹⁶⁴ ; VO(Me-acac) ₂ ¹⁶⁵
heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[BMIM][PF ₆]	dibenzotiofen benzotiofen tiofen 4,6-dimetylodibenzotiofen	FeCl ₃ ¹⁶³ ; [(CH ₃) ₄ N]FeCl ₄ ¹⁶⁴ ; [BMPIP]FeCl ₄ ¹⁶⁷ VO(Me-acac) ₂ ¹⁶⁵ ; [PSPy] ₃ PW ¹⁷³ VO(acac) ₂ ¹⁶⁵ MTO ¹⁶⁹ VO(acac) ₂ ¹⁶⁵
bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[BMIM][NTf ₂]	dibenzotiofen	VO(acac) ₂ ¹⁶⁵ VO(acac) ₂ ¹⁷¹
trifluorometylosulfonian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[BMIM][TfO]	benzotiofen dibenzotiofen	VO(Cl-acac) ₂ ¹⁶⁵
octan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	[BMIM][CH ₃ COO]	4,6-dimetylo-dibenzotiofen dibenzotiofen, tiofen, benzotiofen	VO(Me-acac) ₂ ¹⁶⁵ MnO ₂ ¹⁷⁰
bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-butylo-4-metylopirdyniowy	[BMPy][NTf ₂]	dibenzotiofen	VO(Me-acac) ₂ ¹⁶⁵ ; VO(acac) ₂ ¹⁶⁵

¹⁶⁷ W. Jiang, W. Zhu, Y. Chang, Y. Chao, S. Yin, H. Liu, F. Zhu, H. Li, *Chem. Eng. J.* 250 (2014) 48–54.

¹⁶⁸ W. Jiang, W. Zhu, Y. Chang, H. Li, Y. Chao, J. Xiong, H. Liu, S. Yin, *Energy Fuels* 28 (2014) 2754–2760.

¹⁶⁹ M. Zhou, W. Meng, Y. Li, Q. Wang, X. Li, S. Zang, *Energy Fuels* 28 (2014) 516–521.

¹⁷⁰ C. Ma, B. Dai, C. Xu, P. Liu, L. Qi, L. Ban, *Catal. Today* 211 (2013) 84–89.

Tabela 4. Zestawienie cieczy jonowych badanych pod kątem możliwości zastosowania jako ekstrahenta i katalizatora w procesie odsiarczania paliw w środowisku utleniającym.

ekstrahowany związek siarki	ciecz jonowa	efektywność odsiarczania / %
dibenzotiofen	[BMIM][HSO ₄] ¹⁷¹	100
	[BMIM][Cl]/FeCl ₃ ¹⁷²	99,2
	[BMIM][Cl] / FeCl ₂	35,5
	[BMIM][Cl] / ZnCl ₂ ^{173,174}	48,6
	[BMIM][Cl]/3ZnCl ₂ ¹⁷⁴	99,9
	[BMIM][Cl]/2ZnCl ₂ ¹⁷⁴	96,9
	[BMIM][Cl] / ½ ZnCl ₂ ¹⁷⁴	12,8
	[BMIM][Cl] / 1/3 ZnCl ₂ ¹⁷⁴	22,1
	[BMIM][Cl] / CoCl ₂ ¹⁷⁴	27,0
	[BMIM][Cl] / MgCl ₂ ¹⁸⁰	19,0
	[BMIM][Cl] / CuCl ₂ ¹⁸⁰	17,0
	[BMIM][Cl] / SnCl ₂ ¹⁸⁰	14,0
	[HMIM][Cl] / FeCl ₃ ¹⁷⁵	80,0
	[OMIM][Cl] / FeCl ₃ ^{172,179}	87,0
	[AMIM][Cl] / FeCl ₃ ¹⁷³	97,0
	[BPy][FeCl ₄] ¹⁷⁶	95,3
	[BPy][FeCl ₄] / ½ FeCl ₃ ¹⁸²	68,9
	[BMPy][FeCl ₄] ¹⁷⁷	100
	[BMPy][Cl] / 3ZnCl ₂ ¹⁷⁸	100
	[BPy][HSO ₄] ¹⁷⁹	32,8
	[BPy][Cl] ¹⁸²	1,4
	[MPy][Cl] / ZnCl ₂ ¹⁸⁰	99,9
	[HMPy][Cl]/FeCl ₃ ¹⁸¹	100
	[HMPy][Cl]/ 2FeCl ₃ ¹⁸¹	59,5
	[HMPy][Cl]/ 3FeCl ₃ ¹⁸¹	50,9
	[HMPy][Cl]/ ½ FeCl ₃ ¹⁸¹	81,0
	[OMPy][FeCl ₄] ¹⁷⁷	100
	[N _{1,2,2,2}][Cl] / ½ FeCl ₃ ¹⁸¹	71,6
	[N _{1,2,2,2}][Cl] / FeCl ₃ ¹⁸⁷	97,1
	[N _{1,2,2,2}][Cl] / 1,5 FeCl ₃ ¹⁸⁷	64,2

¹⁷¹ W. Zhang, K. Xu, Q. Zhang, D. Liu, S. Wu, F. Verpoort, X. Song, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 11760–11763

¹⁷² H.M. Li, W.S. Zhu, Y. Wang, J.T. Zhang, J.D. Lu, Y.S. Yan, *Green Chem.* 11 (2009) 810–815.

¹⁷³ Y. Nie, X. Gong, H. Gao, X. Zhang, S. Zhang, *Sci. China: Chem.* 57 (2014) 1766–1773.

¹⁷⁴ X. Chen, D. Song, C. Asumana, G. Yu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 359 (2012) 8–13.

¹⁷⁵ Y. Dong, Y. Nie, Q. Zhou, *Chem. Eng. Technol.* 36 (2013) 435–442.

¹⁷⁶ W. Zhu, P. Wu, L. Yang, Y. Chang, Y. Chao, H. Li, Y. Jiang, W. Jiang, S. Xun, *Chem. Eng. J.* 229 (2013) 250–256.

¹⁷⁷ Y. Nie, Y. Dong, L. Bai, H. Dong, X. Zhang, *Fuel* 103 (2013) 997–1002.

¹⁷⁸ Y. Nie, Y. Dong, H. Gao, X. Zhang, S. Zhang, *Sci. China: Chem.* 59 (2016) 526–531.

¹⁷⁹ H. Gao, C. Guo, J. Xing, J. Zhao, H. Liu, *Green Chem.* 12 (2010) 1220–1224.

¹⁸⁰ X. Chen, H. Guo, A.A. Abdeltawab, Y. Guan, S. Salem, S.S. AlDeyab, G. Yu, L. Yu, *Energy Fuels* 29 (2015) 2998–3003.

¹⁸¹ W. Zhu, J. Zhang, H. Li, Y. Chao, W. Jiang, S. Yin, H. Liu, *RSC Adv.* 2 (2012) 658–664.

Tabela 4 c.d. Zestawienie cieczy jonowych badanych pod kątem możliwości zastosowania jako ekstrahenta i katalizatora w procesie odsiarczania paliw w środowisku utleniającym.

ekstrahowany związek siarki	ciecz jonowa	efektywność odsiarczania / %
dibenzotiofen	[N _{1,4,4,4}][Cl]/ FeCl ₃ ¹⁸²	95,8
	[N _{1,8,8,8}][Cl] / ½ FeCl ₃ ¹⁸⁸	98,3
	[N _{1,8,8,8}][Cl] / FeCl ₃ ¹⁸⁸	97,9
	[N _{1,8,8,8}][Cl] / 1,5 FeCl ₃ ¹⁸⁸	97,9
	[N _{1,8,8,8}][Cl] / CuCl ₂ ¹⁸⁸	26,2
	[N _{1,8,8,8}][Cl] / SnCl ₂ ¹⁸⁸	25,8
	[N _{1,8,8,8}][Cl] / ZnCl ₂ ¹⁸⁸	19,8
	[N _{1,8,8,8}][Cl] ¹⁸⁸	20,1
	[N _{1,10,10,10}][Cl] / FeCl ₃ ¹⁸⁸	93,4
	[N _{1,1,10,10}][Cl] / FeCl ₃ ¹⁸⁸	98,7
	[N _{4,4,4,4}][Br]·2C ₆ H ₁₁ NO ¹⁸³	98,6
	[Hnmp][H ₂ PO ₄] ¹⁸⁴	99,8
	[HDMF][BF ₄] ¹⁸⁵	81,1
	[HDMF][TFA] ¹⁹¹	99,2
	[HDMAC][TFA] ¹⁹¹	99,3
	[HNMP][TFA] ¹⁹¹	99,4
	[HCPL][TFA] ¹⁹¹	100
	[HCPL][NO ₃] ¹⁹¹	99,6
	[HCPL][HSO ₄] ¹⁹¹	73,3
	tiofen	[BMIM][HSO ₄] ¹⁷⁹
[BMIM][CF ₃ SO ₃] ¹⁸⁶		100
[C ₅ BIM][CH ₃ COO] ¹⁸⁷		85,6
[C ₆ BIM][CH ₃ COO] ¹⁸⁷		83,9
[C ₇ BIM][CH ₃ COO] ¹⁸⁷		87,1
[C ₈ BIM][CH ₃ COO] ¹⁸⁷		87,5
[BMPy][Cl] / 3ZnCl ₂ ¹⁷⁸		35,2
[AMIM][Cl] / FeCl ₃ ¹⁷³		36,9
benzotiofen	[BMIM][Cl] / FeCl ₃ ¹⁷²	75,9
	[BMIM][HSO ₄] ¹⁷⁹	94,2
	[AMIM][Cl] / FeCl ₃ ¹⁷³	92,0
	[BMPy][Cl] / 3ZnCl ₂ ¹⁷⁸	60,1
	[BPy][FeCl ₄] ¹⁷⁶	75,0
	[HDMF][BF ₄] ¹⁸⁸	69,8
	[HDMF][CF ₃ SO ₃] ¹⁸⁸	80,1
[HDMAC][CF ₃ SO ₃] ¹⁸⁸	86,5	

¹⁸² Y. Jiang, W. Zhu, H. Li, S. Yin, H. Liu, Q. Xie, *Chem. Sus. Chem.* 4 (2011) 399–403.

¹⁸³ D. Zhao, Z. Sun, F. Li, H. Shan, *Pet. Sci. Technol.* 27 (2009) 1907–1918.

¹⁸⁴ D. Zhao, Z. Sun, F. Li, H. Shan, *J. Fuel Chem. Technol.* 37 (2009) 194–198

¹⁸⁵ B. Jiang, H. Yang, L. Zhang, R. Zhang, Y. Sun, Y. Huang, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 89–96.

¹⁸⁶ D. Fang, Q. Wang, Y. Liu, L. Xia, S. Zang, *Energy Fuels* 28 (2014) 6677–6682.

¹⁸⁷ W. Liang, S. Zhang, H. Li, G. Zhang, *Fuel Process. Technol.* 109 (2013) 27–31.

¹⁸⁸ B. Jiang, H. Yang, L. Zhang, R. Zhang, Y. Sun, Y. Huang, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 89–96.

Tabela 4 c.d. Zestawienie cieczy jonowych badanych pod kątem możliwości zastosowania jako ekstrahenta i katalizatora w procesie odsiarczania paliw w środowisku utleniającym.

ekstrahowany związek siarki	ciecz jonowa	efektywność odsiarczania / %
benzotiofen	[HNMP][CF ₃ SO ₃] ¹⁸⁸	92,2
	[HCPL][CF ₃ SO ₃] ¹⁸⁸	100
	[HCPL][NO ₃] ¹⁸⁸	94,5
	[HCPL][HSO ₄] ¹⁸⁸	56,5
4,6-dimetylo-dibenzotiofen	[BMIM][Cl] / FeCl ₃ ¹⁷²	90,3
	[BMIM][HSO ₄] ¹⁷⁹	85,2
	[BPy][FeCl ₄] ¹⁷⁶	54,8
Diesel	[BMIM][Cl] / FeCl ₃ ¹⁷²	71,3
	[BMIM][Cl] / 2ZnCl ₂ ⁴⁰	87,7

4.2.4. Cel naukowy badań

Głównym celem prowadzonych badań jest szukanie możliwości zastosowania cieczy jonowych w ekstrakcji związków siarki, szczególnie tych niewielkich pozostałości po procesie hydroodsiarczania, takich jak tiofen i jego pochodne, w realnych procesach technologicznych odsiarczania. Badania podstawowe oraz opis termodynamiczny w układach dwu- i trójskładnikowych oraz w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim pozwolą na wybranie odpowiednich cieczy jonowych o maksymalnych w badanych warunkach współczynnikach selektywności i wydajności ekstrakcji związków siarki z mieszanin modelowych paliw.

W oparciu o przeprowadzone uprzednio badania właściwości termodynamicznych dwuskładnikowych układów zawierających cieczy jonowe uzyskano podstawowe informacje na temat oddziaływań międzycząsteczkowych i możliwości zastosowań tych związków w rozpatrywanym procesie ekstrakcyjnym. Na tej podstawie dokonano wyboru cieczy jonowych, będących przedmiotem prowadzonych prac badawczych. W celu określenia zdolności ekstrakcyjnej cieczy jonowych wykonano pomiary współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim oraz pomiary równowag fazowych cieczy - cieczy w układach trójskładnikowych.

Celem zwiększenia skuteczności usuwania związków siarki z paliw prowadzono badania procesu odsiarczania w środowisku utleniającym, z użyciem następujących czynników utleniających: mieszanina nadtlenu wodoru z kwasem octowym oraz mieszanina aldehydu izobutyloвого z tlenem) katalizowana promieniami UV. Nowością naukową prowadzonych prac jest seria badań poświęconych możliwości zastosowania układów eutektycznych w procesach głębokiego odsiarczania w środowisku utleniającym.

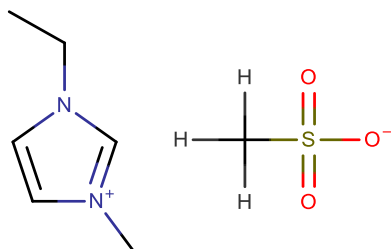
Wnikliwa analiza pomiarów współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, równowag fazowych w układach dwu- i trójskładnikowych wzbogacona o pomiary właściwości fizykochemicznych i termofizycznych czystych cieczy jonowych pozwoli na ukierunkowanie przyszłych badań w kierunku technologicznym doboru cieczy jonowej i układu eutektycznego najlepszych z punktu widzenia odsiarczania paliw. Ponadto prowadzone badania pozwolą na wytypowanie najlepszego czynnika utleniającego do bardziej efektywnego wydzielania aromatycznych związków siarki z paliw.

Prowadzona praca badawcza obejmuje następujące zagadnienia:

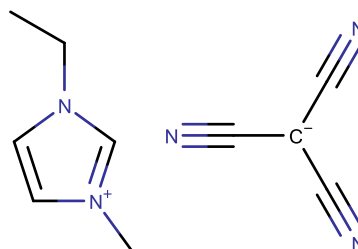
1. Analiza pomiarów współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim w celu określenia współczynników selektywności i wydajności [H1, H2, H3, H7, H8].
2. Pomiary i analiza danych równowag fazowych w układach trójskładnikowych {ciecz jonowa (1) + *n*-heptan (2) + organiczny związek siarki (3)} oraz {glikol (1) + *n*-heptan (2) + organiczny związek siarki (3)} w celu określenia współczynników selektywności i wydajności oraz opis otrzymanych wyników równaniem NRTL [H4, H5, H6, H11, H12].
3. Pomiary i analiza danych równowag fazowych w układach dwuskładnikowych {ciecz jonowa (1) + glikol lub sulfolan (2)} w celu określenia składu układów eutektycznych oraz opis uzyskanych wyników przy użyciu równań korelacyjnych NRTL, Wilson i UNIQUAC [H9, H10].
4. Ekstrakcję związków siarki (tiofen / benzotiofen) z modelowego paliwa, z użyciem cieczy jonowych, mieszanin eutektycznych i glikoli, której celem jest określenie wpływu takich czynników jak: rodzaj ekstrahenta, temperatura, ilość i rodzaj środka utleniającego, czas ekstrakcji oraz ilość cykli ekstrakcyjnych na zdolności ekstrakcyjne i efektywność procesu odsiarczania. [H10, H11, H12]
5. Analiza możliwości poprawienia efektywności usuwania siarki w wyniku zastosowanie czynników utleniających. [H10, H11, H12]
6. Charakterystyka termofizyczna i fizykochemiczna czystych cieczy jonowych.
7. Analiza uzyskanych wyników pod kątem wpływu budowy kationu i anionu cieczy jonowej na zdolności ekstrakcyjne badanych związków. Oszacowanie możliwości zastosowania badanych cieczy jonowych w przyszłościowych procesach technologicznych.

4.2.5. Dyskusja wyników i wnioski

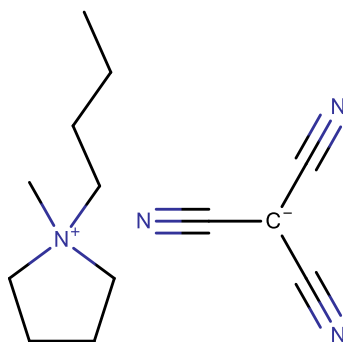
4.2.5.1. Wykaz substancji badanych



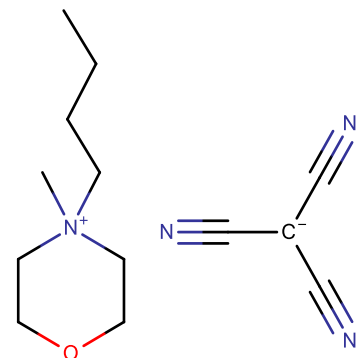
metylosulfonian 1-etylo-3-metylo-
imidazoliowy, [EMIM][CH₃SO₃]



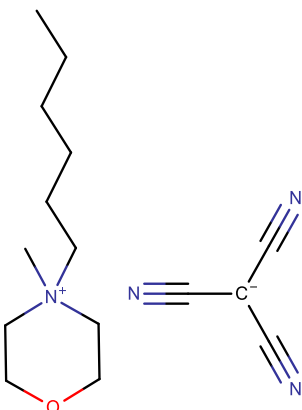
tricyjanometanek 1-etylo-3-metylo-
imidazoliowy, [EMIM][TCM]



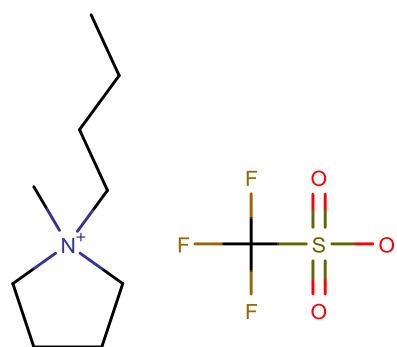
tricyjanometanek 1-butylo-1-metylo-
pyrrolidyniowy, [BMPYR][TCM]



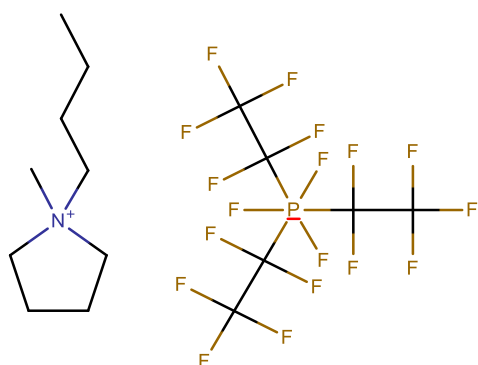
tricyjanometanek 1-butylo-1-metylo-
morfoliniowy, [BMMOR][TCM]



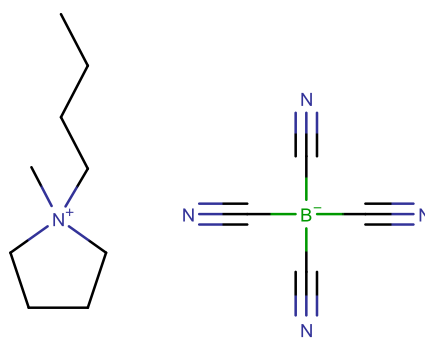
tricyjanometanek 1-heksylo-1-metylo-
morfoliniowy, [HMMOR][TCM]



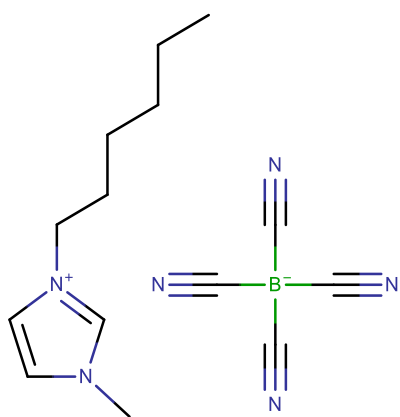
trifluorometylosulfonian 1-butylo-1-metylo-
pyrrolidyniowy, [BMPYR][CF₃SO₃]



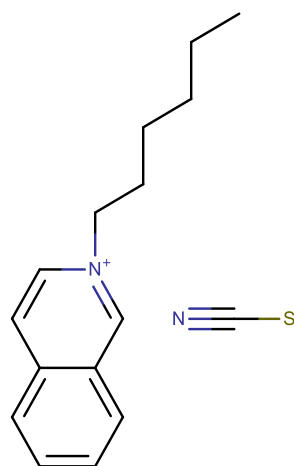
trifluorotris(perfluoroetylo)fosforan 1-butyl-1-metylopyrolidyniowy, [BMPYR][FAP]



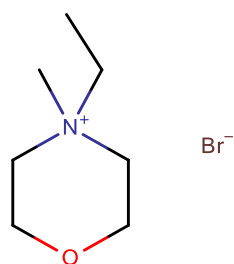
tetracyjanoboran 1-butyl-1-metylopyrolidyniowy, [BMPYR][TCB]



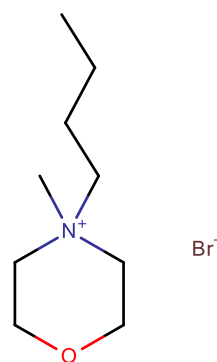
tetracyjanoboran 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy, [HMIM][TCB]



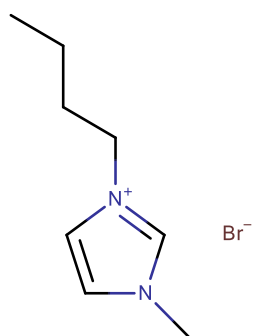
tiocyjanian *N*-heksylo-izo-chinolinowy, [HiQuin][SCN]



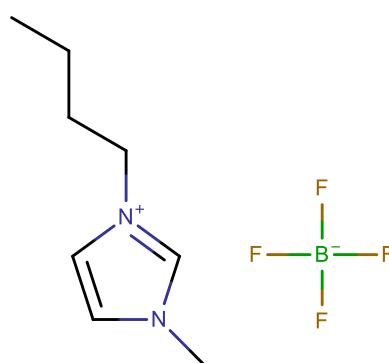
bromek 1-etylo-1-metylomorfoliniowy, [EMMOR][Br]



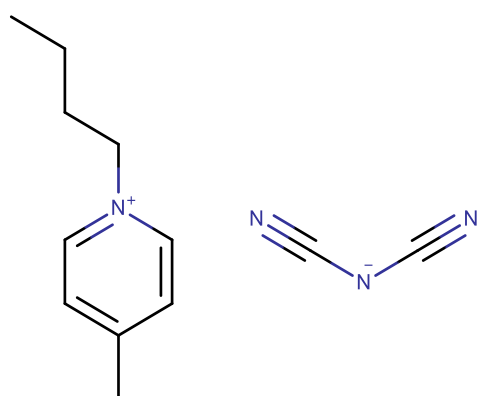
bromek 1-butyl-1-metylomorfoliniowy, [BMMOR][Br]



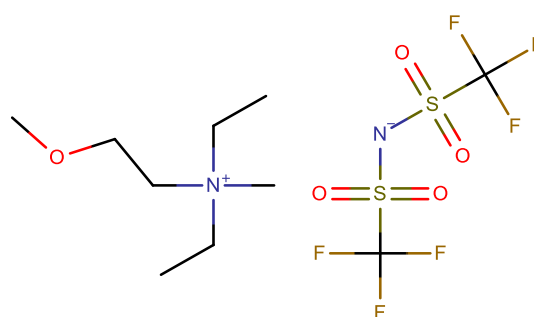
bromek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, [BMIM][Br]



tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, [BMIM][BF₄]



dicyjanoimidek 1-butylo-4-metylo-pirydyniowy, [BMPy][DCA]



bis(trifluorometylosulfonylo)imidek *N,N*-dietylo-*N*-metylo-*N*-(2-metoksyetylo)-amoniowy, [COC₂N₁,₂,₂][NTf₂]

4.2.5.2. Pomiary współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim

Znajomość współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim jest pierwszym krokiem w poszukiwaniu cieczy jonowych, najlepszych z punktu widzenia rozdzielania różnego typu mieszanin, stąd także w szacowaniu zdolności ekstrakcyjnej cieczy jonowej. Na podstawie pomiarów współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim wyznacza się współczynniki selektywności i wydajności, które służą do określenia potencjalnej zdolności cieczy jonowych jako rozpuszczalników w procesach ekstrakcyjnych (EDS). Cykl pięciu prac [H1, H2, H3, H7 i H8] poświęcony jest temu zagadnieniu. Metodą chromatografii gazowo-cieczowej wyznaczono współczynniki aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim szerokiej gamy rozpuszczalników organicznych, w tym przede wszystkim tiofenu jako modelowego związku siarki i heptanu, jako modelowego paliwa w następujących cieczach jonowych: [EMIM][CH₃SO₃] [H1], [BMPYR][FAP] [H2], [HiQuin][SCN] [H3], [BMPy][DCA] [H7] oraz [COC₂N_{1,2,2}][NTf₂] [H8] w szerokim zakresie temperatury. Każda z wymienionych publikacji zawiera nie tylko obszerną ilość punktów eksperymentalnych – wartości współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim dużej ilości związków organicznych w badanych cieczach jonowych, w funkcji temperatury, ale także wyznaczone i przedyskutowane wartości nadmiarowych funkcji termodynamicznych w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim (entalpia, entropia i energia Gibbsa). Przykładowo, z eksperymentu przeprowadzonego dla [EMIM][CH₃SO₃] wynika, że: (1) wraz ze wzrostem temperatury wartości współczynników aktywności: alkanów, cykloalkanów, alkenów, węglowodorów aromatycznych, alkinów, alkoholi i większości eterów maleją liniowo. Dla pozostałych związków organicznych obserwowano odwrotną zależność; (2) wzrost długości łańcucha alkilowego w szeregu alkanów, cykloalkanów, alkenów, alkinów, węglowodorów aromatycznych, alkoholi, eterów i ketonów skutkuje wzrostem wartości współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim; (3) nieporównywalnie wyższe wartości współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim wyznaczono dla alkanów w porównaniu z węglowodorami aromatycznymi czy tiofenem. Oddziaływania pomiędzy wiązaniami wielokrotnymi w alkenach, alkinach i tiofenie oraz oddziaływania pomiędzy chmurą elektronów π węglowodorów aromatycznych, a pierścieniem imidazoliowym, cieczy jonowej mają fundamentalne znaczenie. Najsilniejsze oddziaływania,

związane z najmniejszymi wartościami współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim zaobserwowano między wiązaniem wielokrotnym w pierścieniu tiofenu, a pierścieniem imidazoliowym cieczy jonowej. Słabsze oddziaływania występują kolejno pomiędzy wiązaniem podwójnym w alkenach, potrójnym w alkinach, a cieczą jonową. Najwyższe wartości współczynników γ_{13}^{∞} , zatem najslabsze oddziaływania występują pomiędzy cieczą jonową, a *n*-alkanami. Warto w tym miejscu wspomnieć, że z punktu widzenia efektywnego wydzielenia związków siarki z paliw, możliwie najwyższa różnica w wartościach współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim jest pożądana i przekłada się bezpośrednio na wysokie wartości współczynników selektywności; **(4)** wartości współczynników aktywności związków polarnych są nieporównywalnie niższe niż te dla związków niepolarnych, co jest skutkiem silnych oddziaływań pomiędzy polarnym anionem cieczy jonowej, a polarną substancją rozpuszczoną. Wyznaczone eksperymentalnie wartości selektywności i pojemności porównano z dostępnymi danymi literaturowymi dla innych cieczy jonowych z kationem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym. Wyniki przedstawiono w Tabeli 5. Warto nadmienić, że wyznaczona wartość selektywności w układzie heptan / tiofen ($S_{12}^{\infty} = 139$ w temperaturze $T = 328,15$ K) jest obiecująca, w porównaniu z wartościami literaturowymi dla [EMIM][DCA] ($S_{12}^{\infty} = 109$), czy [EMIM][TCB] ($S_{12}^{\infty} = 41.3$), natomiast zdecydowanie niższa niż selektywność wyznaczona dla [EMIM][NO₃] ($S_{12}^{\infty} = 301$). Podsumowując, w pracy [H1] wykazano, że [EMIM][CH₃SO₃] wykazuje wysoką wartość selektywności rozdziału w układzie heptan/tiofen, w porównaniu z innymi cieczami jonowymi z kationem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym. Ponadto, wartości selektywności dla innych procesów ekstrakcyjnych tj. heptan / toluen czy cykloheksan / benzen dla prezentowanych cieczy jonowych są nieporównywalnie wyższe niż te dla NMP, czy sulfolanu – rozpuszczalników stosowanych w procesach ekstrakcyjnych na skalę przemysłową.

W pozostałych publikacjach z tego obszaru, dokonano analogicznej analizy otrzymanych wartości. Określono zatem wpływ temperatury, rodzaju substancji rozpuszczonej, a także w oparciu o dane literaturowe, wpływ struktury cieczy jonowej na wartości współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, a docelowo na wartości współczynników selektywności rozdziału w układzie heptan / tiofen.

Najważniejszą częścią każdej z publikacji jest dyskusja wartości współczynników selektywności i wydajności, parametrów umożliwiających wstępne oszacowanie przydatności cieczy jonowych w procesach ekstrakcyjnych. Obszerne podsumowanie tych wielkości dla

cieczy jonowych badanych w ramach zainteresowań habilitanta, na tle dostępnych danych literaturowych przedstawiono w Tabeli 5 niniejszego wniosku. Dane uzyskane w ramach pracy habilitanta zaznaczono pogrubioną czcionką.

Tabela 5. Wartości współczynników selektywności (S_{12}^{∞}) oraz współczynników wydajności (β) w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim w układzie heptan / tiofen w temperaturze $T = 328,15$ K.

Ciecz jonowa	S_{12}^{∞}	β	Ciecz jonowa	S_{12}^{∞}	β
[EMIM][CH₃SO₃]⁶⁰	139	0,51	[COC ₂ MPYR][NTf ₂] ¹²³	28,87	1,11
[EMIM][TCB] ¹⁸⁹	41,3	1,04	[COC ₂ MPYR][FAP] ¹²⁰	21,40	1,46
[EMIM][NO ₃] ⁶³	298	0,70	[COC ₂ MPIP][NTf ₂] ¹³⁹	28,70	1,25
[BMIM][SCN] ⁸⁰	144	0,79	[COC ₂ MPIP][FAP] ¹³⁷	21,82	1,65
[BMIM][TOS] ⁸⁸	48,1	0,92	[BMPIP][SCN] ¹³⁶	125,66	0,88
[HMIM][SCN] ⁹⁶	51,0	0,75	[BMPIP][NTf ₂] ¹³⁵	19,83	1,38
[HMIM][TCB] ⁹⁷	23,8	1,55	[B ¹ M ³ Py][CF ₃ SO ₃] ¹²⁴	33,51	1,09
[C ₂ OC ₁ MIM][NTf ₂] ¹⁴¹	29,8	0,99	[B¹M⁴Py][DCA]⁸⁶	80,53	1,15
[C ₆ OC ₁ MIM][NTf ₂] ¹⁰⁹	12,2	1,34	[B ¹ M ⁴ Py][SCN] ¹¹¹	105,88	0,98
[(C ₆ OC ₁) ₂ IM][NTf ₂] ¹⁰⁹	6,29	1,76	[B ¹ M ⁴ Py][NTf ₂] ¹²⁶	25,58	1,54
[C ₂ OHMIM][FAP] ¹¹⁰	40,9	0,88	[N-C ₃ OHPy][NTf ₂] ¹³³	51,72	0,78
[C ₂ OHMIM][NTf ₂] ¹⁴¹	39,3	0,57	[N-C ₃ OHPy][FAP] ¹³⁴	48,35	1,10
[(OC ₁) ₂ MIM][NTf ₂] ¹⁴¹	22,9	0,56	[COC₂N_{1,2,2}][NTf₂]¹⁴⁶	26,75	1,10
[C ₃ CN-MIM][DCA] ¹⁴¹	141	0,41	[COC ₂ N _{1,1,2}][FAP] ¹⁴⁷	23,97	1,18
[HiQuin][SCN]¹⁹⁰	46,1	1,09	[N _{1,1,1,4}][NTf ₂] ¹⁴³	10,11	1,15
[BMPYR][FAP]¹¹⁹	21,1	1,55	[N _{1,1,1,8}][NTf ₂] ¹⁹¹	11,58	1,45
[BMPYR][CF ₃ SO ₃] ¹¹⁶	50,2	0,93	[N _{2,2,2,8}][NTf ₂] ¹⁴⁴	11,03	1,59
[BMPYR][SCN] ¹¹¹	117	0,90	[N _{1,1,1,10}][NTf ₂] ¹⁹²	7,73	1,49
[BMPYR][TCB] ¹¹⁴	32,4	1,51	[N _{8,8,8,8}][NTf ₂] ¹⁹²	3,73	2,50
[BMPYR][DCA] ¹¹⁵	80,9	1,14			

¹⁸⁹ U. Domańska, M. Królikowska, W.E. Acree Jr., G.A. Baker, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 1050–1057.

¹⁹⁰ M. Królikowska, M. Królikowski, M. Karpińska, *J. Chem. Thermodyn.* 62 (2013) 1–7.

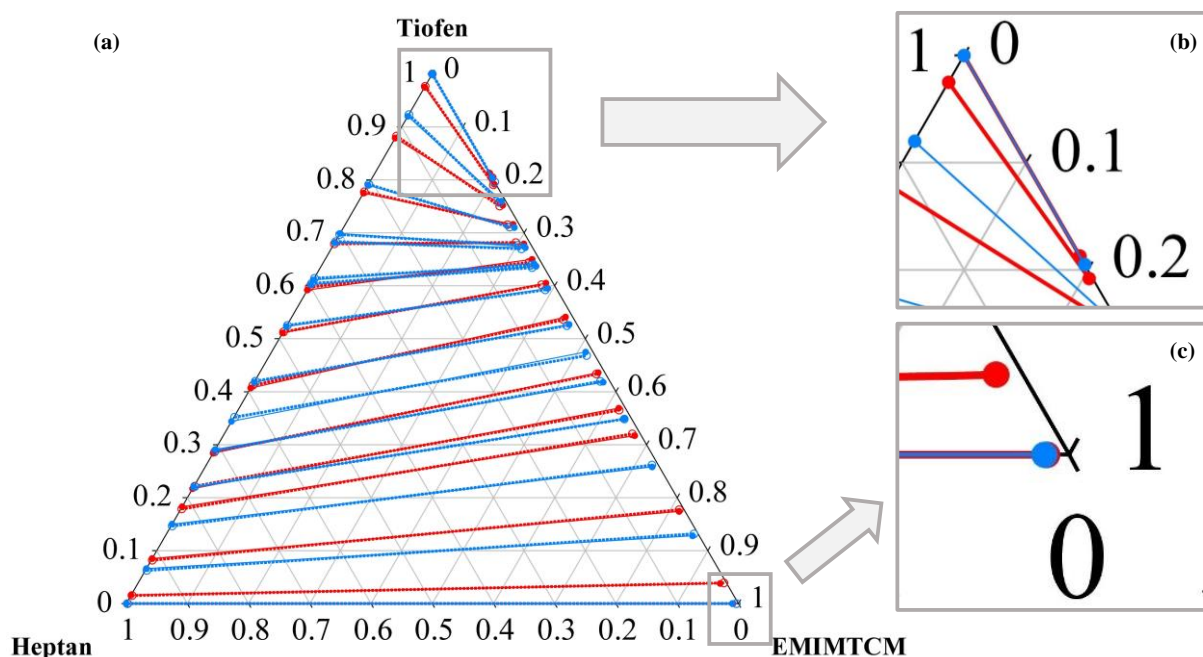
¹⁹¹ W.E. Acree, Jr., G.A. Baker, F. Mutelet, J.-C. Moise, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 3688–3697.

4.2.5.3. Pomiary równowag fazowych ciecz - ciecz w układach trójskładnikowych

W oparciu o pomiary równowag fazowych ciecz - ciecz w układach trójskładnikowych cieczy jonowych możliwe jest wyznaczenie współczynników selektywności i wydajności - parametrów istotnych z punktu widzenia określenia zdolności badanej cieczy jonowej do selektywnego rozdziału, w podejmowanym procesie ekstrakcyjnym.

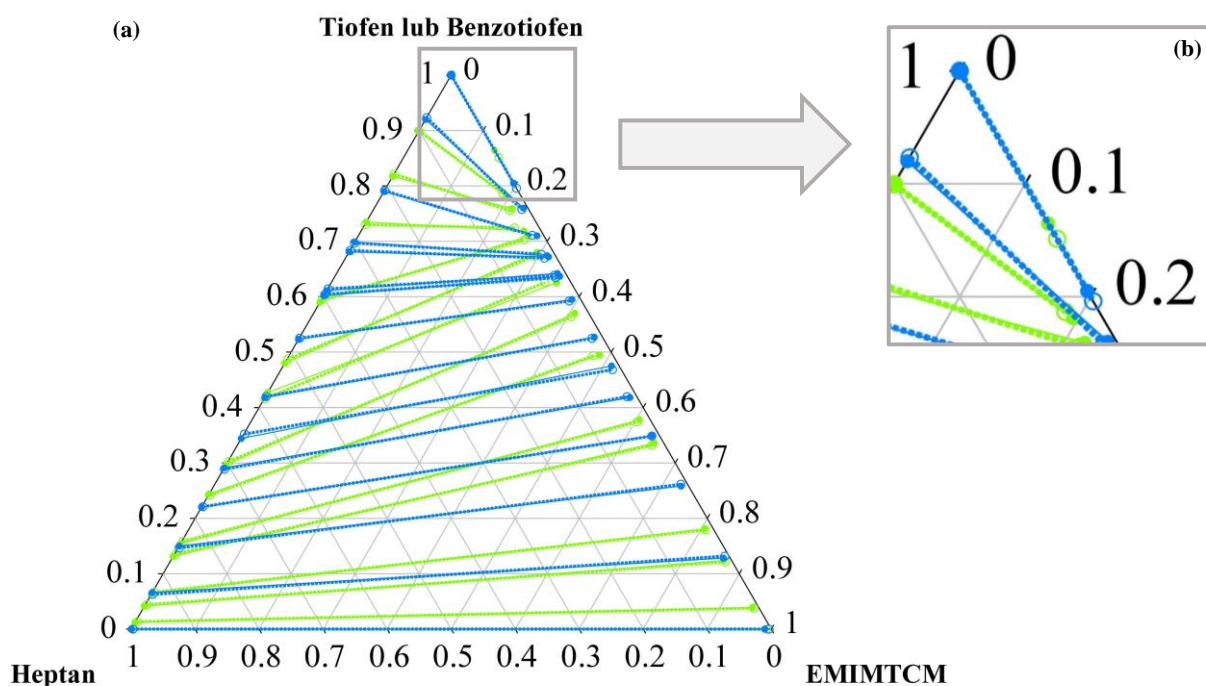
W ramach pracy habilitacyjnej wyznaczono równowagi fazowe ciecz - ciecz w układach trójskładnikowych następujących cieczy jonowych: [EMIM][TCM] [H4], [BMPYR][TCM], [BMPYR][FAP], [BMPYR][TCB] [H5], [BMPYR][CF₃SO₃], [HMIM][TCB] [H6], [BMMOR][TCM], [HMMOR][TCM] [H10] w układach z heptanem i tiofenem lub benzotiofenem w stałej temperaturze. Substancje zostały dobrane w ten sposób, aby możliwe było określenie wpływu struktury zarówno kationu jak i anionu cieczy jonowej na zdolności ekstrakcyjne cieczy jonowych w podejmowanym procesie ekstrakcyjnym. Ponadto podjęto się określenia wpływu temperatury na zdolność ekstrakcyjną badanych cieczy prowadząc pomiary równowag fazowych w temperaturze $T = 298,15$ K i $308,15$ K [H4, H6, H10]. W każdej pracy heptan traktowany jest jako modelowe paliwo natomiast tiofen lub benzotiofen jako modelowy związek siarki. W ramach pracy eksperymentalnej metodą chromatografii gazowej z użyciem chromatografu Clarus580 firmy Perkin Elmer z detektorem płomieniowo - jonizacyjnym oznaczono składy faz w stanie równowagi i wyznaczono serię krzywych binodalnych. Sporządzono diagramy fazowe, w postaci trójkątów Gibbsa. Dla przykładu na Wykresie 1 przedstawiono eksperymentalnie wyznaczone cięciwy równowagi w układzie trójskładnikowym: {[EMIM][TCM] (1) + tiofen (2) + *n*-heptan (3)}. Z przeprowadzonych badań wynika, że wzrost temperatury o 10 K w nieznacznym sposób wpływa na równowagę ciecz - ciecz w układzie dwuskładnikowym {[EMIM][TCM] (1) + tiofen (2)} (Wykres 1a i 1b). W temperaturze $T = 298,15$ K pełną mieszalność obserwowano w zakresie ułamka molowego cieczy jonowej (od 1,000 do 0,187) podczas gdy w temperaturze $T = 308,15$ K do ułamka $x_1 = 0,195$. W literaturze dostępne są dane, które potwierdzają, że w przypadku imidazoliowych cieczy jonowych, mieszalność z tiofenem maleje ze wzrostem temperatury.⁶⁵ Silne oddziaływania pomiędzy chmurą elektronów π w pierścieniu tiofenu, a pierścieniem imidazoliowym cieczy jonowej wpływają na znacznie lepszą rozpuszczalność

tiofenu w porównaniu z alifatycznym *n*-heptanem. Wniosek ten dotyczy wszystkich badanych w niniejszej pracy cieczy jonowych.



Wykres 1. Eksperymentalne i obliczone cięciwy równowagi dla układu trójskładnikowego: {[EMIM][TCM] (1) + tiofen (2) + *n*-heptan (3)} w funkcji temperatury: (●) 298,15 K; (●) 308,15 K; (●—●) dane eksperymentalne, (○····○) korelacja NRTL.

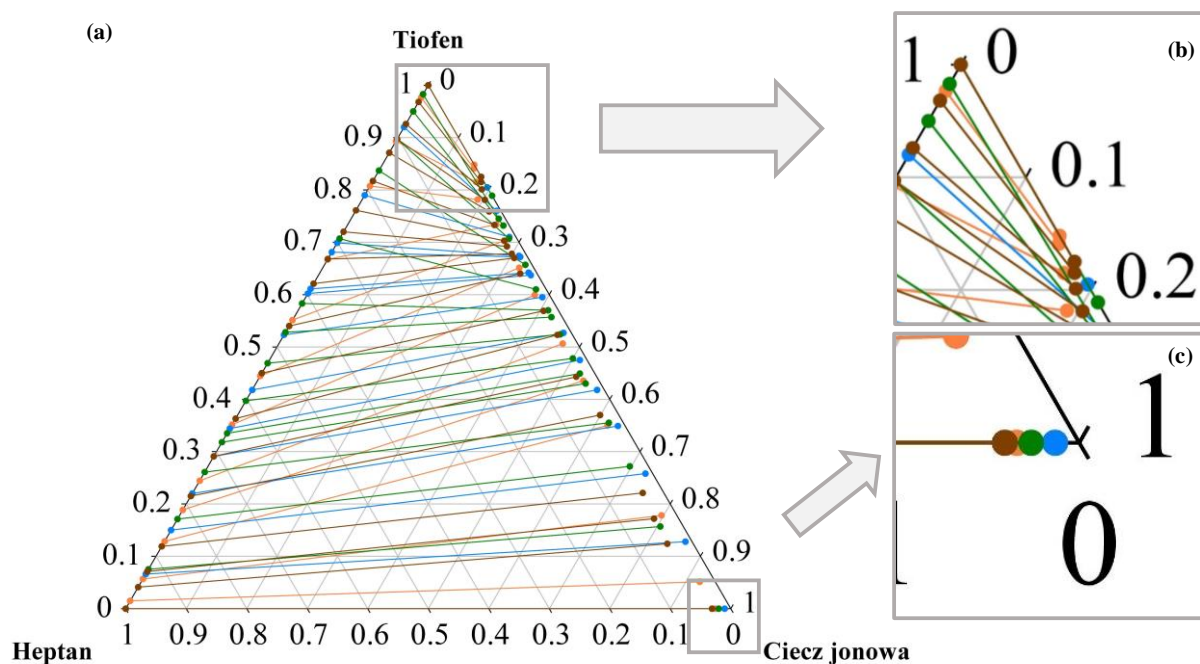
W publikacji [H4] pokazano ponadto, że rozpuszczalność *n*-heptanu w cieczy jonowej [EMIM][TCM] jest niewielka. Obserwowano lukę mieszalności w temperaturze $T = 308,15$ K w szerokim zakresie ułamka molowego cieczy jonowej (od 0,000 do 0,991), co związane jest z alifatycznym charakterem *n*-heptanu. Znaczna różnica w rozpuszczalności *n*-heptanu i tiofenu w badanej cieczy jonowej jest pożądana z punktu widzenia selektywnego rozdziału tych związków. W układzie dwuskładnikowym {[EMIM][TCM] (1) + benzotiofen (2)} obserwowano znacznie lepszą mieszalność niż w układzie {[EMIM][TCM] (1) + tiofen (2)}, co przedstawiono na Wykresie 2. W temperaturze $T = 308,15$ K obserwowano lukę mieszalności w zakresie ułamka molowego cieczy jonowej (od 0,000 do 0,135) w układzie z benzotiofenem oraz (od 0,000 do 0,195) w układzie z tiofenem. Przyczyną tego jest występowanie silniejszych oddziaływań π - π pomiędzy cieczą jonową, a benzotiofenem w porównaniu z tiofenem. Wniosek ten jest słuszny dla wszystkich badanych cieczy jonowych. [H4, H6, H10]



Wykres 2. Eksperymentalne i obliczone cięciwy równowagi dla układu trójskładnikowego: {[EMIM][TCM] (1) + tiofen / benzotiofen (2) + *n*-heptan (3)} w temperaturze $T = 308,15$ K: (●—●) dane eksperymentalne dla układu z tiofenem; (●—●) dane eksperymentalne dla układu z benzotiofenem, (○····○) korelacja równaniem NRTL. [H4]

Publikacja [H4] przedstawiona została jako przykład przedstawiający sposób interpretacji wykonanych pomiarów i umożliwia wyciągnięcie ogólnych wniosków, słusznych dla wszystkich badanych w niniejszej pracy cieczy jonowych: (1) rozpuszczalność *n*-heptanu w cieczy jonowej jest znacznie niższa niż aromatycznych związków siarki tj. tiofenu i benzotiofenu; (2) rozpuszczalność benzotiofenu w cieczy jonowej jest wyższa niż tiofenu; (3) rozpuszczalność *n*-heptanu rośnie nieznacznie ze wzrostem temperatury.

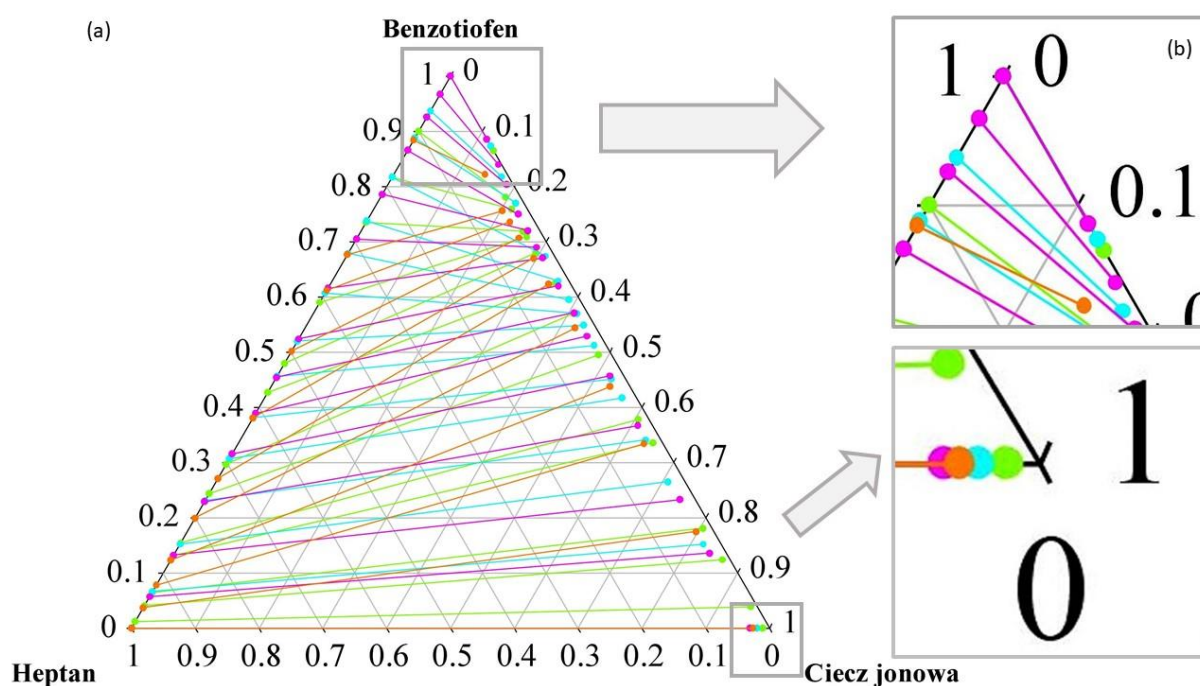
W pracach [H4, H5 i H10] przedstawiono pomiary równowag fazowych z użyciem tricyjanometanowych cieczy jonowych tj. [EMIM][TCM] [H4], [BMPYR][TCM] [H5], [BMMOR][TCM] i [HMMOR][TCM] [H10], które umożliwiły określenie wpływu długości łańcucha alkilowego w kationie cieczy jonowej, a także struktury rdzenia kationu cieczy jonowej na wzajemną mieszalność i zdolności ekstrakcyjne badanych cieczy jonowych, co przedstawiono na Wykresie 3.



Wykres 3. Wpływ struktury kationu cieczy jonowej na eksperymentalne cięciwy równowagi dla układu trójskładnikowego: {IL (1) + tiofen (2) + *n*-heptan (3)} w temperaturze $T = 298,15$ K: (●—●) [EMIM][TCM] [H4]; (●—●) [BMPYR][TCM] [H5]; (●—●) [BMMOR][TCM] [H11]; (●—●) [HMMOR][TCM] [H11].

Wykazano, że wzrost długości łańcucha alkilowego w kationie cieczy jonowej, a tym samym wzrost objętości molowej, powoduje wzrost oddziaływań van der Waalsa pomiędzy cieczą jonową, a *n*-heptanem co wpływa na zwiększenie rozpuszczalności węglowodoru alifatycznego. Najmniejszą rozpuszczalność *n*-heptanu obserwowano w układzie dwuskładnikowym z cieczą jonową [EMIM][TCM], luka mieszalności w zakresie ułamka molowego cieczy jonowej x_1 (od 0,000 do 0,991) w temperaturze $T = 308,15$ K, a najlepszą rozpuszczalność, której odpowiada luka mieszalności w zakresie ułamka molowego cieczy jonowej (od 0,000 do 0,969) obserwowano dla cieczy jonowej [HMMOR][TCM]. Znacznie lepsza rozpuszczalność tiofenu w cieczach jonowych, spowodowana jest aromatyczną naturą tego związku i silniejszym oddziaływaniem z cieczami jonowymi. W układzie dwuskładnikowym {IL (1) + tiofen (2)} najlepszą rozpuszczalność wyznaczono w cieczy jonowej [HMMOR][TCM], gdzie w temperaturze $T = 308,15$ K obserwowano lukę mieszalności w zakresie ułamka molowego cieczy jonowej x_1 (od 0,000 do 0,175), a najgorszą w przypadku [BMMOR][TCM], z luką mieszalności do $x_1 = 0.211$.

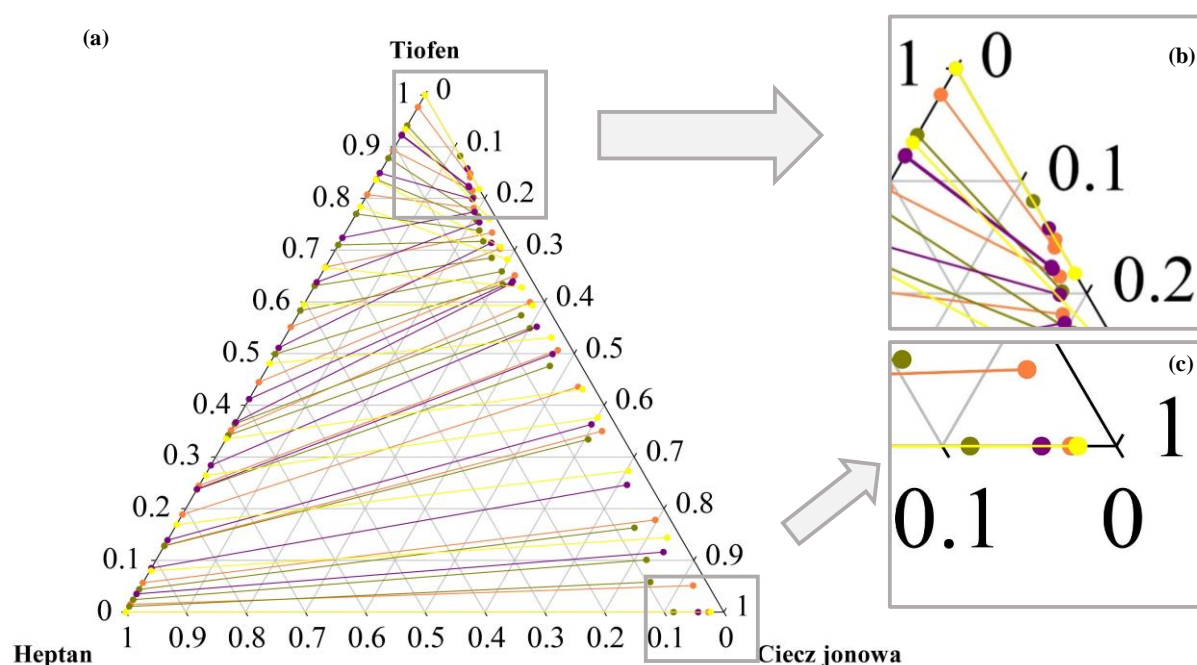
Eksperymentalnie wyznaczone diagramy fazowe w układach trójskładnikowych {IL (1) + tiofen (2) + *n*-heptan (3)} wskazują że obszar niemieszalności dwóch faz ciekłych maleje w następującym szeregu: [BMPYR][TCM] < [HMMOR][TCM] < [BMOR][TCM] < [EMIM][TCM]. W pomiarach równowag fazowych w układach trójskładnikowych {IL (1) + benzotiofen (2) + *n*-heptan (3)} przedstawionych na Wykresie 4, wykazano, że najszerszy obszar niemieszalności dwóch faz ciekłych występuje z cieczą jonową [EMIM][TCM], a najlepszą mieszalność obserwowano dla cieczy jonowej [HMMOR][TCM]. [H10]



Wykres 4. Wpływ struktury kationu cieczy jonowej na eksperymentalne ciężki równowagi dla układu trójskładnikowego: {IL (1) + benzotiofen (2) + *n*-heptan (3)} w temperaturze $T = 308,15$ K: (●—●) [EMIM][TCM] [H4]; (●—●) [BMPYR][TCM] [H5]; (●—●) [BMMOR][TCM] [H11]; (●—●) [HMMOR][TCM] [H11].

Wpływ struktury anionu na zdolności ekstrakcyjne cieczy jonowych w układzie *n*-heptan/tiofen określono w oparciu o pomiary równowag fazowych w układach trójskładnikowych pyrolidyniowych cieczy jonowych z anionem: [FAP]⁻, [TCB]⁻, [TCM]⁻ i [CF₃SO₃]⁻ [H5, H6], które przedstawiono na Wykresie 5. Wykazano, że najlepszą rozpuszczalność w układzie dwuskładnikowym z tiofenem obserwowano dla [BMPYR][FAP], pozostałe ciecze wykazują zbliżoną rozpuszczalność. Całkowitą mieszalność z tiofenem w temperaturze $T = 298,15$ K obserwowano w zakresie ułamka molowego cieczy jonowej x_1

(od 1,000 do 0,118) dla [BMPYR][FAP]; (od 1,000 do 0,142) dla [BMPYR][TCB]; (od 1,000 do 0,152) dla [BMPYR][TCM] i w temperaturze $T = 308,15$ K (od 1,000 do 0,182) dla [BMPYR][CF₃SO₃]. Obserwowano znacznie szerszą lukę mieszalności w układach dwuskładnikowych z *n*-heptanem w zakresie ułamka molowego cieczy jonowej (od 0,000 do 0,916) dla [BMPYR][FAP]; (od 0,000 do 0,957) dla [BMPYR][TCB]; (od 0,000 do 0,974) dla [BMPYR][TCM] w temperaturze $T = 298,15$ K oraz w temperaturze 308,15 K (od 0,000 do 0,978) dla [BMPYR][CF₃SO₃]. Eksperymentalnie wyznaczone diagramy fazowe, wskazują, że obszar niemieszalności dwóch faz ciekłych maleje w następującym szeregu: [BMPYR][FAP] < [BMPYR][TCB] < [BMPYR][TCM] < [BMPYR][CF₃SO₃].



Wykres 5. Wpływ struktury anionu cieczy jonowej na eksperymentalne cięciwy równowagi dla układu trójskładnikowego: {IL (1) + tiofen (2) + *n*-heptan (3)} w temperaturze $T = 298,15$ K: (●—●) [BMPYR][TCM] [H5]; (●—●) [BMPYR][FAP] [H5]; (●—●) [BMPYR][TCB] [H5]; (●—●) [BMPYR][CF₃SO₃] ($T = 308,15$ K) [H6].

Ponadto w pracy [H6] badano zdolności ekstrakcyjne cieczy jonowej [HMIM][TCB] w procesach rozdzielania *n*-heptan / tiofen oraz *n*-heptan / benzotiofen w temperaturze $T = 308,15$ K. Wykazano, że rozpuszczalność *n*-heptanu w cieczy jonowej z podstawnikiem heksylovym jest lepsza w porównaniu z cieczami jonowymi [BMPYR][TCM] i [BMPYR][CF₃SO₃]. Obserwowano luki mieszalności w zakresie ułamka molowego cieczy jonowej (od

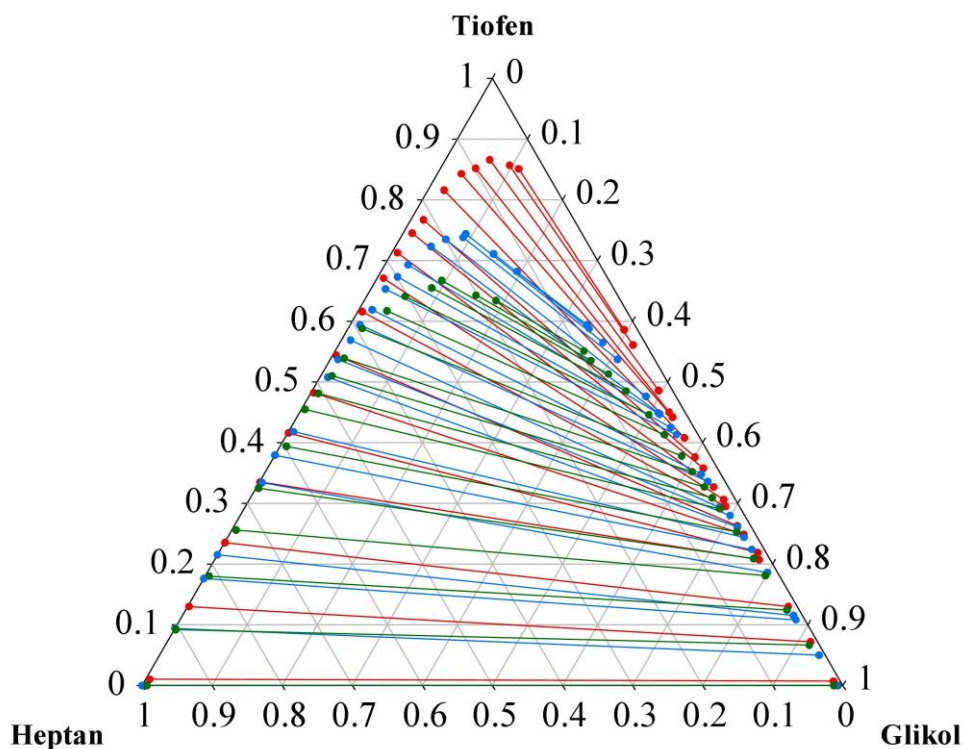
0,000 do 0,939), (od 0,000 do 0,974) i (od 0,000 do 0,978), odpowiednio dla [HMIM][TCB], [BMPYR][TCM] i [BMPYR][CF₃SO₃]. Jest to spowodowane wzrostem oddziaływań van der Waalsa pomiędzy alifatycznym *n*-heptanem i łańcuchem węglowodorowym w kationie cieczy jonowej. Dla porównania w przypadku cieczy jonowej [EMIM][TCM], z krótszym łańcuchem alifatycznym w kationie imidazoliowym, w tej samej temperaturze obserwowano lukę mieszalności w zakresie ułamka molowego cieczy jonowej (od 0,000 do 0,991) [H4]. Z punktu widzenia zdolności ekstrakcyjnych pożądana jest duża różnica rozpuszczalności rozdzielanych składników w badanej cieczy jonowej. Poszukuje się zatem IL wykazującej lukę mieszalności z *n*-heptanem w możliwie jak najszerszym zakresie ułamka molowego cieczy jonowej, jednocześnie silnie oddziaływującej z drugim składnikiem tj. tiofenem lub benzotiofenem. Podobnie jak w przypadku *n*-heptanu, w publikacji [H6] wykazano, że ciecz jonowa [HMIM][TCB] wykazuje lepszą mieszalność z tiofenem w porównaniu z [BMPYR][CF₃SO₃]; w temperaturze $T = 308,15$ K obserwowano lukę mieszalności w zakresie ułamka molowego cieczy jonowej x_1 (od 0,000 do 0,121) dla [HMIM][TCB] oraz (od 0,000 do 0,182) dla [BMPYR][CF₃SO₃]. Podobnie w przypadku rozpuszczalności beznotiofenu, gdzie w temperaturze $T = 308,15$ K obserwowano lukę mieszalności w zakresie ułamka molowego cieczy jonowej (od 0,000 do 0,178) dla [BMPYR][TCM]; (od 0,000 do 0,114) dla [BMPYR][CF₃SO₃], od (0,000 do 0,135) dla [EMIM][TCM] oraz (od 0,000 do 0,063) dla [HMIM][TCB].

Reasumując, wykazano, że rozpuszczalność *n*-heptanu w badanych cieczach jonowych jest bardzo mała – obserwowano lukę mieszalności w szerokim zakresie składu, podczas gdy w przypadku tiofenu i benzotiofenu jest zdecydowanie lepsza, co przedstawiono w powyższych rozważaniach. Znacząca różnica w rozpuszczalności tych związków, wpływa na wysokie wartości selektywności, pożądana z punktu widzenia selektywnej ekstrakcji. W oparciu o dane eksperymentalne równowag fazowych cieczy jonowych w układach trójskładnikowych wyznaczono współczynnik selektywności i wydajności, parametry umożliwiające określenie zdolności ekstrakcyjnych cieczy jonowych w procesie wydzielania organicznych związków siarki tj. tiofen i benzotiofen z modelowego paliwa (heptan). Wartości tych parametrów dla wszystkich badanych w niniejszej pracy cieczy jonowych w porównaniu z danymi literaturowymi dla innych cieczy jonowych przedstawiono w Tabeli 6. Przedstawione w niej wartości selektywności i wydajności wyznaczone są dla ułamka molowego organicznego związku siarki w fazie bogatej w *n*-heptan, $x_2^I = 0,05$. Dzięki przyjęciu jednego punktu odniesienia dla każdego z układów, możliwe było porównanie wartości

współczynnika selektywności i wydajności. W przeciwnym razie wartości selektywności i współczynnika wydajności zależne są od położenia pierwszej zmierzonej cięciwy równowagi dla układu trójskładnikowego. W podjętych pracach z tego obszaru dyskutowano zarówno wpływ struktury cieczy jonowych; kationu ([H11]) i anionu ([H4], [H5]) na zdolności ekstrakcyjne cieczy jonowych. Przykładowo w publikacji [H11] przedstawiono pomiary równowag fazowych {ciecz jonowa (1) + heptan (2) + tiofen lub benzotiofen (3)} z użyciem dwóch cieczy jonowych [BMMOR][TCM] i [HMMOR][TCM], a porównanie wyników z danymi literaturowymi dla innych tricyjanometanowych cieczy jonowych pozwoliło na szerszą dyskusję. Warto podkreślić, że wśród cieczy jonowych wykazujących najwyższe wartości selektywności w układzie *n*-heptan / tiofen znajdują się badane w niniejszej pracy ciecze jonowe z anionem [TCM]⁻. Wartość współczynnika selektywności w układzie *n*-heptan / benzotiofen jest wyższa niż w układzie *n*-heptan / tiofen, ze względu na lepszą wzajemną mieszalność cieczy jonowej z benzotiofenem. Z przedstawionych w Tabeli 6 wartości selektywności wynika, że dla serii tricyjanometanowych cieczy jonowych selektywność rozdziału zarówno w układzie *n*-heptan / tiofen jak i *n*-heptan / benzotiofen wzrasta w następującym szeregu: [BMMOR][TCM] < [HMMOR][TCM] < [BMPYR][TCM] < [EMIM][TCM]. Najwyższą wartości selektywności rozdziału w układzie *n*-heptan / tiofen spośród badanych cieczy jonowych wykazuje [EMIM][TCM] ($S_{0,05} = 171,0$ w temperaturze $T = 308,15$ K), a najniższą [BMPYR][FAP] ($S_{0,05} = 50,1$ w temperaturze $T = 298,15$ K). Z Tabeli 6 wynika również, że badane w niniejszej pracy ciecze jonowe wykazują wysokie wartości selektywności rozdziału związków siarki z paliw, w przypadku najwyższej selektywności, obserwowanej dla [EMIM][TCM] otrzymano wartość zbliżoną do [EMIM][EtSO₄] ($S_{0,05} \sim 150$ dla $T = 298,15$ K) i ponad dwukrotnie wyższą niż dla cieczy jonowej z anionem [NTf₂]⁻ ($S_{0,05} = 74,5$ dla $T = 298,15$ K) czy [FAP]⁻ ($S_{0,05} = 78,0$ dla $T = 298,15$ K). Wśród cieczy jonowych z kationem 1-etylo-3-metyloimidazoliowych rekordowo wysoką wartość selektywności wyznaczono dla [EMIM][SCN] ($S_{0,05} \sim 1500$ dla $T = 298,15$ K). W publikacji [H5] omówiono wpływ kationu cieczy jonowej na zdolności ekstrakcyjne 1-butylo-1-metylopyrolidyniowych cieczy jonowych z anionem [TCM]⁻, [TCB]⁻, [FAP]⁻ i [CF₃SO₃]⁻. Pokazano, że selektywność serii cieczy jonowych w układzie *n*-heptan / tiofen w temperaturze $T = 298,15$ K maleje w następującym szeregu: [BMPYR][TCM] ($S_{0,05} = 121,2$) > [BMPYR][TCB] ($S_{0,05} = 72,0$) > [BMPYR][FAP] ($S_{0,05} = 50,1$).

Dla porównania wartości zdolności ekstrakcyjnych, wykonano także pomiary równowag fazowych ciecz-ciecz w układach trójskładnikowych {glikol (1) + aromatyczny

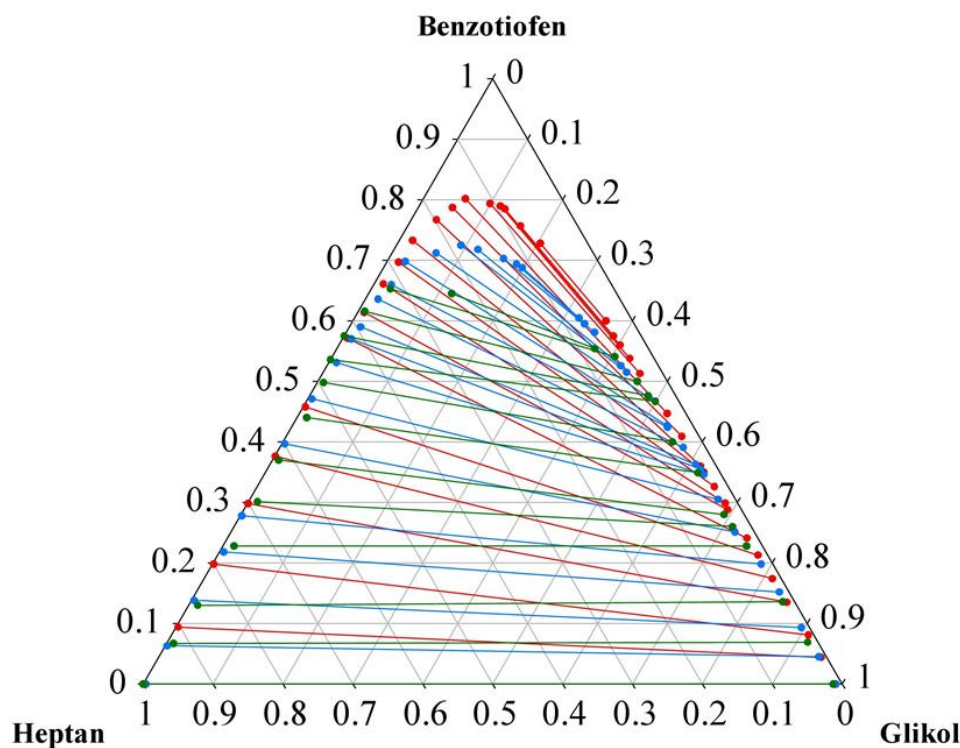
związek siarki (2) + heptan (3)}. Wyniki eksperymentalne opublikowano w pracy [H12], gdzie rozpatrywano proces ekstrakcji tiofenu lub benzotiofenu od *n*-heptanu z użyciem glikolu dietylenowego, trietylenowego i glikolu polietylenowego (PEG 200). Zestawienie wyników eksperymentalnych przedstawiono na Wykresach 6 i 7.



Wykres 6. Wpływ struktury glikolu na eksperymentalne ciężki równowagi dla układu trójskładnikowego: {glikol (1) + tiofen (2) + *n*-heptan (3)} w temperaturze $T = 308,15$ K: (●—●) glikol dietylenowy; (●—●) glikol trietylenowy; (●—●) PEG 200.

Z wykresów wynika, że rozpuszczalność *n*-heptanu w badanych glikolach jest niewielka; w temperaturze 308,15 K obserwowano lukę mieszalności w szerokim zakresie ułamka molowego glikolu (x_3) (od 0,000 do 0,989) dla glikolu dietylenowego, (od 0,000 do 0,992) dla glikolu trietylenowego i (od 0,008 do 0,987) dla PEG 200; podczas gdy w przypadku tiofenu i benzotiofenu obserwowano pełną mieszalność w układach dwuskładnikowych z badanymi glikolami. Dodatkowo, najlepszą mieszalność w układzie trójskładnikowym, a tym samym najmniejszą lukę mieszalności zaobserwowano w układzie z glikolem polietylenowym (PEG 200), najgorszą w układzie z glikolem dietylenowym. Znacząca różnica w rozpuszczalności *n*-heptanu i tiofenu lub benzotiofenu w badanych glikolach wpływa na wysokie wartości selektywności, pożądane z punktu widzenia selektywnej

ekstrakcji, co przedstawiono w Tabeli 6. Wyznaczono zbliżone wartości selektywności w badanych procesach ekstrakcyjnych dla badanych glikoli.



Wykres 7. Wpływ struktury glikolu na eksperymentalne ciężki równowagi dla układu trójskładnikowego: {glikol (1) + benzotiofen (2) + *n*-heptan (3)} w temperaturze $T = 308,15$ K: (●—●) glikol dietylenowy; (●—●) glikol trietylenowy; (●—●) PEG 200.

Tabela 6. Eksperymentalne i literaturowe wartości współczynników selektywności ($S_{0,05}$) i wydajności ($\beta_{0,05}$) cieczy jonowych lub glikoli w procesach wydzielania związków siarki z węglowodorów alifatycznych (modelowe paliwo).

ekstrahent	układ badany	T / K	$S_{0,05}$	$\beta_{0,05}$
[EMIM][TCM] ⁶⁶	heptan / tiofen	308,15	171,0	1,97
[EMIM][TCM] ⁶⁶	heptan / benzotiofen	308,15	221,4	2,94
[EMIM][SCN] ⁵⁰	heptan / tiofen	298,15	~ 1500	0,64
[EMIM][EtSO ₄] ⁵⁵	heptan / tiofen	298,15	~ 150	1,80
[EMIM][NTf ₂] ⁶⁸	heptan / tiofen	298,15	74,5	1,95
[EMIM][AcO] ⁵⁶	heksan / tiofen	298,15	131,0	1,53
[EMIM][FAP] ⁷⁰	heptan / tiofen	298,15	78,0	3,30
[BMIM][CF ₃ SO ₃] ⁷⁵	heptan / tiofen	298,15	35,0	1,20
[BMIM][BF ₄] ⁷⁹	heptan / tiofen	298,15	298,0	1,70

Tabela 6 c.d. Eksperymentalne i literaturowe wartości współczynników selektywności ($S_{0,05}$) i wydajności ($\beta_{0,05}$) cieczy jonowych lub glikoli w procesach wydzielania związków siarki z węglowodorów alifatycznych (modelowe paliwo).

ekstrahent	układ badany	T / K	$S_{0,05}$	$\beta_{0,05}$
[BMIM][SCN] ⁷⁹	heptan / tiofen	298,15	280,0	2,10
[BMPYR][TCM] ¹¹²	heptan / tiofen	298,15	121,2	3,18
[BMPYR][TCM] ⁹⁸	heptan / benzotiofen	308,15	152,0	5,48
[BMPYR][TCB] ¹¹²	heptan / tiofen	298,15	72,1	3,20
[BMPYR][CF ₃ SO ₃] ⁹⁸	heptan / tiofen	308,15	76,5	1,88
[BMPYR][CF ₃ SO ₃] ⁹⁸	heptan / benzotiofen	308,15	111,1	2,89
[BMPYR][FAP] ¹¹²	heptan / tiofen	298,15	50,1	3,70
[BMMOR][TCM] ¹⁹²	heptan / tiofen	308,15	55,0	2,16
[BMMOR][TCM] ¹⁹²	heptan / benzotiofen	308,15	78,5	2,41
[HMMOR][TCM] ¹⁹²	heptan / tiofen	308,15	67,0	3,00
[HMMOR][TCM] ¹⁹²	heptan / benzotiofen	308,15	87,1	2,42
[HMIM][TCB] ⁹⁸	heptan / benzotiofen	308,15	78,8	5,14
[COC ₂ MPYR][FAP] ¹²¹	heptan / tiofen	298,15	51,5	2,90
[COC ₂ MPIP][FAP] ¹²¹	heptan / tiofen	298,15	51,0	3,60
[COC ₂ MMOR][FAP] ¹²¹	heptan / tiofen	298,15	96,0	2,50
[COC ₂ MPYR][NTf ₂] ¹²²	heptan / tiofen	298,15	67,5	2,26
[COC ₂ MPIP][NTf ₂] ¹²²	heptan / tiofen	298,15	55,0	2,40
[COC ₂ MMOR][NTf ₂] ¹²²	heptan / tiofen	298,15	105,0	1,80
glikol dietylenowy¹⁹³	heptan / tiofen	308,15	60	0,50
glikol dietylenowy¹⁹³	heptan / benzotiofen	308,15	65	0,60
glikol trietylenowy¹⁹³	heptan / tiofen	308,15	60	0,80
glikol trietylenowy¹⁹³	heptan / benzotiofen	308,15	68	1,00
PEG 200¹⁹³	heptan / tiofen	308,15	55	1,40
PEG 200¹⁹³	heptan / benzotiofen	308,15	70	1,95

Ponadto w publikacjach [H4] i [H5] przedstawiono zależność współczynnika selektywności w funkcji ułamka molowego tiofenu w fazie bogatej w węglowódor alifatyczny (x_2^I) i wykazano, że w każdym przypadku ze wzrostem x_2^I selektywność maleje.

Kolejnym parametrem, istotnym z ekstrakcyjnego punktu widzenia jest współczynnik wydajności (β). Im wyższa wartość parametru β tym lepsza rozpuszczalność danego składnika

¹⁹² M. Królikowski, *J. Chem. Thermodyn.* 131 (2019) 460–470.

¹⁹³ M. Królikowski, A. Lipińska, *Fluid Phase Equilib.* 482 (2019) 11 – 23.

w cieczy jonowej. Pożądana w procesie efektywnego odsiarczania. W publikacjach poświęconych pomiarom równowag fazowych ciecz – ciecz w układach trójskładnikowych parametr ten jest dyskutowany analogicznie do współczynnika selektywności. W Tabeli 6 obok współczynników selektywności przedstawiono także parametry $\beta_{0,05}$ dla badanych przez habilitanta cieczy jonowych, na tle dostępnych danych literaturowych. Wynika z niej, że wartości współczynnika wydajności dla tricyjanometankowych cieczy jonowych w układzie *n*-heptan / tiofen rosną w następującej kolejności: [EMIM][TCM] ($\beta_{0,05} = 1,97$ dla $T = 308,15$ K) < [BMMOR][TCM] ($\beta_{0,05} = 2,16$ dla $T = 308,15$ K) < [BMPYR][TCM] ($\beta_{0,05} = 3,18$ dla $T = 298,15$ K) < [HMMOR][TCM] ($\beta_{0,05} = 3,00$ dla $T = 308,15$ K), podczas gdy w układzie *n*-heptan / benzotiofen wartości współczynnika wydajności rosną w szeregu: [BMMOR][TCM] ($\beta_{0,05} = 2,41$) ~ [HMMOR][TCM] ($\beta_{0,05} = 2,42$) < [EMIM][TCM] ($\beta_{0,05} = 2,94$) < [BMPYR][TCM] ($\beta_{0,05} = 5,48$). Dla każdej cieczy jonowej z anionem [TCM]⁻ wartość współczynnika wydajności jest wyższa od 1, co wskazuje na możliwość wykorzystania tych cieczy jonowych w procesach rozdzielania z dobrymi wynikami. Wśród cieczy jonowych z kationem 1-butylo-1-metylo-pyrolidyniowym, wartości współczynników wydajności rosną w następującym szeregu: [BMPYR][CF₃SO₃] ($\beta = 1,88$ dla $T = 308,15$ K) < [BMPYR][TCM] ($\beta = 3,20$ dla $T = 298,15$ K) ≈ [BMPYR][TCB] ($\beta = 3,20$ dla $T = 298,15$ K) < [BMPYR][FAP] ($\beta = 3,70$ dla $T = 298,15$ K). W porównaniu z serią cieczy jonowych z anionem [FAP], wyznaczona w niniejszej pracy najwyższa wartość współczynnika $\beta_{0,05}$ dla [BMPYR][FAP] jest porównywalna z wartością wyznaczoną dla [COC₂MPIP][FAP] ($\beta_{0,05} = 3,6$) nieznacznie wyższa niż opublikowana wartość współczynnika wydajności dla pozostałych cieczy jonowych z tym samym anionem, takich jak: [COC₂MPYR][FAP] i [COC₂MMOR][FAP].

Z pomiarów równowag fazowych w układach trójskładnikowych z glikolami wynika, że wartości współczynnika wydajności rosną ze wzrostem długości łańcucha glikolu, najwyższą, $\beta_{0,05} = 1,95$ wyznaczono dla glikolu polietylenowego (PEG 200) w układzie heptan / benzotiofen. [H12]

Uzyskane wysokie wartości współczynników selektywności w układach *n*-heptan / tiofen i *n*-heptan / benzotiofen przy stosunkowo wysokich wartościach współczynników wydajności dostarczają obiecujących informacji o możliwości zastosowania badanych ekstrahentów zwłaszcza [EMIM][TCM] w procesach odsiarczania paliw.

4.2.5.4. Odsiarczanie modelowych paliw w środowisku utleniającym

Kolejna część pracy badawczej poświęcona była określeniu efektywności odsiarczania modelowego paliwa (o różnej zawartości siarki: 500 ppm i 5000 ppm). Pomiary prowadzono z użyciem następujących ekstrahentów: [BMIM][BF₄], glikol dietylenowy, glikol trietylenowy, glikol polietylenowy (PEG 200, PEG 400 i PEG 600) oraz układy dwuskładnikowe cieczy jonowej [BMMOR][Br] z glikolem dietylenowym i trietylenowym; [HMMOR][Br] z glikolem dietylenowym oraz [N_{1,1,1,2OH}][Cl] z glikolem trietylenowym i glikolem polietylenowym (PEG 200). W publikacji [H9] i [H10] przedstawiono diagramy fazowe ciecz + ciało stałe, umożliwiające określenie składu mieszaniny eutektycznej do dalszych pomiarów. W pracy [H10] przeprowadzono dyskusję wpływu składu układu dwuskładnikowego ([HMMOR][Br] z glikolem dietylenowym (x_{IL}), rodzaju utleniacza i ilości cykli ekstrakcji na wydajność procesu. Z pomiarów wydajności ekstrakcji w funkcji składu, najwyższą wydajność odsiarczania modelowego paliwa (29%) otrzymano z zastosowaniem mieszaniny o składzie eutektycznym $x_{IL} = 0.2$, dla której prowadzono dalsze badania z dodatkiem czynnika utleniającego. Mimo, że z przeglądu literaturowego wynika, że zastosowanie środka utleniającego umożliwia ekstrakcję związków siarki z wydajnością powyżej 90 %, to przeprowadzony eksperyment nie przyniósł tak optymistycznych danych. Zbadano wpływ dodatku 3 czynników utleniających: mieszaniny H₂O₂ z kwasem octowym; aldehydu *izo*-butylowego (IBA) i mieszaniny aldehydu *izo*-butylowego z tlenem, a w każdym z tych przypadków otrzymano zbliżone efektywności, rzędu 25 % w przypadku zastosowania modelowego paliwa z zawartością siarki 500 ppm i od 25 % (dla O₂ + IBA) do maksymalnie 30 % (dla mieszaniny O₂ + CH₃COOH) dla modelowego paliwa z zawartością siarki na poziomie 5000 ppm. Zdecydowaną poprawę efektywności odsiarczania obserwowano w wyniku prowadzenia ekstrakcji wielostopniowej, gdzie w piątym cyklu ekstrakcyjnym efektywność odsiarczania paliwa z zawartością siarki na poziomie 500 ppm wynosiła 66%. Publikacja [H12] stanowi kontynuację badań nad możliwością efektywnego odsiarczania paliw płynnych z użyciem mieszanin eutektycznych i glikoli, w tym także z dodatkiem czynnika utleniającego. Prowadzono badania z użyciem 4 układów dwuskładnikowych: [BMMOR][Br] z glikolem dietylenowym lub trietylenowym oraz [N_{1,1,1,2OH}][Cl] z glikolem trietylenowym lub glikolem polietylenowym (PEG 200). Pomiary efektywności odsiarczania w funkcji składu układu dwuskładnikowego (x_{IL}) wykazały, że najwyższe efektywności to: 23% dla $x_{IL} = 0,20$ dla układu [BMMOR][Br] z glikolem dietylenowym (19,8 % w przypadku stosowania czystego

glikolu dietylenowego); w pozostałych przypadkach wzrost zawartości cieczy jonowej powodował obniżenie efektywności odsiarczania w stosunku do czystych rozpuszczalników, przykładowo dla czystego glikolu trietylenowego efektywność odsiarczania wynosi 33,9 %, w wyniku dodania [BMMOR][Br] ($x_{IL} = 0,05$ efektywność wynosi 30,2 %, natomiast dla $x_{IL} = 0,25$ zmniejsza się do 27,7%). Dodatek [N_{1,1,1,2OH}][Br] do glikolu trietylenowego powoduje spadek efektywności odsiarczania do 24 % dla $x_{IL} = 0,20$; podobnie w przypadku glikolu polietylenowego – czysty PEG 200 pozwala przeprowadzić proces odsiarczania z wydajnością na poziomie 32,9 % podczas gdy w układzie dwuskładnikowym z [N_{1,1,1,2OH}][Cl] wartość ta spada do 29,7 % dla $x_{IL} = 0,20$. W związku z tym przeprowadzono obszerne badania równowag fazowych ciecz – ciecz w układach trójskładnikowych {glikol (1) + *n*-heptan (2) + tiofen / benzotiofen (3)}, które przedstawiono w rozdziale 4.2.5.3. Ponadto w pracy zauważono, że w przypadku zastosowania cieczy jonowej [BMIM][BF₄], rekomendowanej w doniesieniach literaturowych, otrzymano wyniki zbliżone do pozostałych, uzyskanych w niniejszej pracy, na poziomie 37 % wydajności odsiarczania. Przedstawiono wpływ temperatury i czasu ekstrakcji, objętości paliwa do objętości ekstrahenta oraz wpływ ilości cykli ekstrakcyjnych na efektywność procesu. Podjęto również nieudaną próbę przeprowadzenia efektywnego odsiarczania z użyciem czynników utleniających tj. (H₂O₂ + CH₃COOH), (H₂O₂ + HCOOH), (H₂O₂ + C₆H₅COOH), (H₂O₂ + FeCl₃), (O₂ + *N*-hydroksytoftalid) oraz (H₂O₂ + V₂O₅). Niezależnie od rodzaju użytego środka utleniającego i czasu prowadzenia procesu i jego warunków otrzymywano wyniki na poziomie 30-40%, a nie deklarowanych w literaturze powyżej 90%. Dopiero prowadzenie procesu cyklicznego doprowadziło do dobrych rezultatów, dla przykładu 3-krotna ekstrakcja z glikolem polietylenowym (PEG 400) bez dodatku czynnika utleniającego pozwala na osiągnięcie efektywności procesu odsiarczania na poziomie 98 %, a 5-krotna ekstrakcja z użyciem PEG 200 na poziomie 96,6 %. W publikacji [H11] przedstawiono bardziej obiecujące efektywności odsiarczania paliw ciekłych z użyciem cieczy jonowych z anionem TCM, które są głównym obiektem badań w przedstawionym cyklu prac. W przypadku zastosowania cieczy jonowej [BMMOR][TCM] po 80 minutach prowadzenia ekstrakcji wydajność procesu sięga 69 %, w przypadku zastosowania [BMPYR][TCM], 60 % natomiast użycie mieszaniny o składzie eutektycznym {[BMMOR][Br] + glikol dietylenowy} uzyskano wydajność rzędu 25 %. Dodatkowo zastosowanie czynnika utleniającego: (H₂O₂ + CH₃COOH) w stosunku 1:4 (ilość siarki do ilości czynnika utleniającego) powoduje zwiększenie efektywności odsiarczania do 76 % w przypadku [BMMOR][TCM], 64 % dla [BMPYR][TCM] i do 25,5 % dla układu eutektycznego.

4.2.5.5. Pomiary właściwości termofizycznych i fizykochemicznych

Cennym uzupełnieniem poszukiwania cieczy jonowych najlepszych do odsiarczania paliw ciekłych, w tym w środowisku utleniającym, są pomiary podstawowych właściwości termofizycznych czystych cieczy jonowych. Metodą różnicowej kalometrii skaningowej wyznaczono: temperaturę zeszklenia (T_g), pojemność cieplną w temperaturze zeszklenia ($\Delta_g C_p$), temperaturę topnienia (T_{fus}), entalpię topnienia ($\Delta_{fus}H$) oraz temperaturę (T_{tr}) i entalpię ($\Delta_{tr}H$) ewentualnych przemian fazowych. Szczegółowy opis metodyki pomiarów i aparatury przedstawiono w publikacji [H9]. Krótkie podsumowanie właściwości termofizycznych badanych cieczy jonowych przedstawiono w Tabeli 7.

Tabela 7. Właściwości termofizyczne badanych substancji.

Ionic liquid	$T_{g,1} /$ (K)	$\Delta C_{p(g),1} /$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$T_{tr} /$ (K)	$\Delta_{tr}H /$ (kJ mol ⁻¹)	$T_m /$ (K)	$\Delta_m H /$ (kJ mol ⁻¹)	$T_d /$ (K)
[EMIM][TCM] ¹⁹⁴	181,5	103,6	237,8	1,04	263,9	9,02	628
[EMIM][TCM] ¹⁹⁵	179,6	93,85	237,0	1,62	257,2	6,48	622
[BMPYR][TCM] ¹⁹⁶	178,0	152,7					604
[BMMOR][TCM] ¹⁹⁶	210,3	123,9					590
[BMPYR][TCB] ¹⁹⁶					292,8	20,58	656
[BMPYR][CF ₃ SO ₃] ¹⁹⁶					277,6		
[BMPYR][FAP] ¹⁹⁷	157,0				277,0		
[BMIM][Br] ¹⁹⁸					351,4	22,88	
[BMMOR][Br] ¹⁹⁹					484,2	14,80	
[HMMOR][Br] ²⁰⁰					427,1	12,24	

¹⁹⁴ M. Królikowska, *Fluid Phase Equilib.* 361 (2014) 273–281.

¹⁹⁵ U. Domańska, M. Królikowska, K. Walczak, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 436 (2013) 504–511.

¹⁹⁶ P. Wachter, C. Schreiner, H. - G Schweiger, H. J. Gores, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 900–903.

¹⁹⁷ S. I. Fletcher, F. B. Sillars, N. E. Hudson, P. J. Hall, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 778–782.

¹⁹⁸ 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.

¹⁹⁹ M. Królikowski, M. Królikowska, A. Lipińska, *J. Chem. Thermodyn.* 122 (2018) 143–153.

²⁰⁰ M. Królikowski, K. Sankiewicz, *J. Mol. Liq.* 263 (2018) 366–374.

Ponadto przeprowadzono pomiary gęstości i lepkości czystych cieczy jonowych w szerokim zakresie temperatury. W przedłożonym cyklu publikacji uzyskane dane porównano z dostępnymi wartościami literaturowymi. W przypadku pomiarów gęstości uzyskano typowe wartości jak dla innych prezentowanych w literaturze cieczy jonowych, w przypadku tricyjanometankowych cieczy jonowych gęstość (w temperaturze $T = 308,2$ K) rośnie w następującym szeregu: [BMPYR][TCM] ($\rho = 1,00078 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) < [HMMOR][TCM] ($\rho = 1,03333 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) < [BMIM][TCM] ($\rho = 1,04000 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) < [BMMOR][TCM] ($\rho = 1,06079 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) < [EMIM][TCM] ($\rho = 1,07393 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) [H11]. Dla porównania gęstość [BMPYR][FAP] w temperaturze $T = 308,2$ K wynosi $\rho = 1,57206 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ natomiast [BMPYR][TCB] w temperaturze $T = 298,15$ K jest równa $\rho = 0,97568 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. [H5]

Na podkreślenie zasługuje fakt, że obok wysokich wartości współczynników selektywności dla tricyjanometankowych cieczy jonowych, zwłaszcza [EMIM][TCM], ciecze jonowe z tym anionem wykazują niskie wartości lepkości, co jest pożądane z punktu widzenia zastosowania w procesach ekstrakcyjnych na skalę przemysłową. W przypadku zastosowania układów o niskiej lepkości ułatwiony jest nie tylko transport medium w procesie technologicznym, ale także rozdzielanie współlistniejących faz ciekłych. W publikacji [H11] przedstawiono zestawienie właściwości fizykochemicznych cieczy jonowych z anionem [TCM]. Wykazano, że w temperaturze $T = 308,15$ K, najniższą lepkość $\eta = 10,58 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ wykazuje [EMIM][TCM], a najwyższą, $\eta = 158,1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ [HMMOR][TCM]. Ponadto, lepkość serii cieczy jonowych z anionem [TCM] wzrasta w następujący szereg: [EMIM][TCM] < [BMIM][TCM] ($\eta = 18,45 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) < [BMPYR][TCM] ($\eta = 20,6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) < [BMMOR][TCM] ($\eta = 118,4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) < [HMMOR][TCM] ($\eta = 158,1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$). Warto wspomnieć, że nawet najwyższa wartość lepkości uzyskana dla cieczy jonowej [HMMOR][TCM] jest zdecydowanie niższa niż wartości innych cieczy jonowych z kationem morfoliniowym, dla przykładu wyznaczona wartość lepkości dla [EMMOR][EtSO₄] w temperaturze $T = 313,15$ K wynosi $\eta = 2425 \text{ mPa}$.²⁰¹

²⁰¹ M. Królikowska, P. Lipiński, D. Maik, *Thermochim. Acta* 582 (2014) 1–9.

4.2.6. Wnioski końcowe

W ramach pracy habilitacyjnej badano możliwości zastosowania cieczy jonowych w ekstrakcji związków siarki, szczególnie tych niewielkich pozostałości po procesie hydroodsiarczania, takich jak tiofen i jego pochodne, w przyszłościowych procesach technologicznych odsiarczania zarówno w procesie odsiarczania ekstrakcyjnego (EDS) jak i odsiarczania w środowisku utleniającym (ODS). W tym celu wykonano pomiary współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, równowag fazowych (ciecz + ciecz) w układach trójskładnikowych oraz badania efektywności odsiarczania modelowego paliwa w obecności czynnika utleniającego. Wymienione prace uzupełniono pomiarami właściwości termofizycznych i fizykochemicznych, istotnych z punktu widzenia zastosowania w realnym procesie technologicznym.

W pierwszym etapie wykonano pomiary współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim łącznie ok. 50 substancji rozpuszczonych tj. alkanany, alkeny, alkiny, węglowodory aromatyczne, alkohole, etery, ketony, wody, a zwłaszcza tiofenu jako modelowego związku siarki, w 5 cieczach jonowych w szerokim zakresie temperatury. Prace eksperymentalne umożliwiły określenie wpływu budowy związków i temperatury na wartości współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, a w konsekwencji na wartości współczynników selektywności i wydajności. W oparciu o eksperymentalne wartości współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim wyznaczono wartości selektywności i współczynników wydajności w układzie *n*-heptan / tiofen, które porównano z dostępnymi danymi literaturowymi dla innych cieczy jonowych. Najwyższą wartość selektywności rozdziału w ww. układzie wyznaczono dla cieczy jonowej [EMIM][CH₃SO₃] ($S_{12}^{\infty} = 139$ w temperaturze $T = 328.15$ K), a najniższą dla [BMPYR][FAP] ($S_{12}^{\infty} = 21,1$ w temperaturze $T = 328.15$ K).

Pomiary równowag fazowych (ciecz + ciecz) w układach trójskładnikowych wykonano z użyciem ośmiu cieczy jonowych oraz 3 glikoli w dwóch temperaturach $T = 298,15$ K i $308,15$ K. W przeprowadzonych pomiarach tiofen i benzotiofen użyto jako modelowy związek siarki, natomiast *n*-heptan jako modelowe paliwo. Pomiary umożliwiły określenie wpływu struktury cieczy jonowej (zarówno kationu jak i anionu), użytej jako ekstrahenta, jak i temperatury, na zdolności ekstrakcyjne badanych cieczy jonowych. W ramach tej części pracy wyznaczono łącznie 21 diagramów fazowych, które przedstawiono w formie trójkątów Gibbsa. Eksperymentalnie wyznaczone ciśniowy równowagi skorelowano równaniem NRTL. W oparciu

o pomiary równowag fazowych (ciecz + ciecz) w układach trójskładnikowych wyznaczono wartości współczynników selektywności i wydajności cieczy jonowych, a otrzymane dane zestawiono z dostępnymi danymi literaturowymi. Z przeprowadzonych badań wynika, że najwyższe wartości selektywności otrzymano dla cieczy jonowych [EMIM][TCM] i [BMPYR][TCM]. W przypadku cieczy jonowej [EMIM][TCM], w temperaturze $T = 308,15$ K, wartości współczynników selektywności i wydajności wynoszą: $S_{0,05} = 171,0$ i $\beta_{0,05} = 1,97$ w układzie (*n*-heptan / tiofen) oraz $S_{0,05} = 221,4,0$ i $\beta_{0,05} = 2,94$ w układzie (*n*-heptan / benzotiofen). W przypadku cieczy jonowej [BMPYR][TCM] w temperaturze $T = 298,15$ K, wartości tych parametrów wynoszą $S_{0,05} = 121,2$ i $\beta_{0,05} = 3,18$ w układzie (*n*-heptan / tiofen) oraz w temperaturze $T = 308,15$ K, $S_{0,05} = 152,0$ i $\beta_{0,05} = 5,48$ dla układu (*n*-heptan / benzotiofen). Na podkreślenie zasługuje fakt, że wśród cieczy jonowych wykazujących najwyższe wartości współczynników selektywności w układzie (*n*-heptan / tiofen) na skalę światową, znajdują się badane w niniejszej pracy ciecze jonowe z anionem tricyjanometankowym ([TCM]⁻). Ponadto wartość $S_{0,05}$ dla tej grupy cieczy jonowych w obu rozpatrywanych procesach ekstrakcyjnych wzrasta w następującym szeregu: [BMMOR][TCM] < [HMMOR][TCM] < [BMPYR][TCM] < [EMIM][TCM]. Badania wskazują na wysoki potencjał zastosowania cieczy jonowej [EMIM][TCM] jako efektywnego ekstrahenta w procesie wydzielania związków siarki z paliw płynnych. Dodatkowym atutem cieczy jonowej [EMIM][TCM] jest potwierdzona eksperymentalnie niska lepkość ($\eta = 10,58$ mPa·s w temperaturze $T = 308,15$ K). Jest to bardzo korzystne z punktu widzenia zastosowania w przyszłościowych technologiach nie tylko ze względu na ułatwiony transport medium w instalacji, ale także rozdzielanie współistniejących faz.

Dodatkowo, pomiary równowag fazowych w układach trójskładnikowych wykonano w układach {glikol (1) + aromatyczny związek siarki (2) + heptan (3)} badając zdolności ekstrakcyjne glikolu dietylenowego, trietylenowego i PEG 200. Wyznaczono zbliżone wartości współczynników selektywności (rzędu $S_{0,05}$ blisko 60), co wyraźnie wskazuje na to, że badane glikole nie są konkurencyjne w porównaniu z cieczami jonowymi, zwłaszcza [EMIM][TCM] i [BMPYR][TCM].

Badania efektywności odsiarczania modelowego paliwa w środowisku utleniającym z użyciem cieczy jonowych, glikoli oraz mieszanin o składzie eutektycznym jako potencjalnych ekstrahentów stanowi kolejną część przedłożonej pracy. W ramach tej części badań określono wpływ rodzaju ekstrahenta, rodzaju czynnika utleniającego, temperatury i czasu ekstrakcji oraz ilości cykli ekstrakcyjnych na efektywność procesu odsiarczania. Z przeprowadzonych badań

wynika, że najwyższą efektywność odsiarczania w jednym cyklu ekstrakcyjnym uzyskano dla cieczy jonowej [BMMOR][TCM] (na poziomie 76 %) oraz [BMPYR][TCM] (na poziomie 64 %) z użyciem mieszaniny ($H_2O_2 + CH_3COOH$) jako czynnika utleniającego.

Podjęta przeze mnie tematyka badawcza jest bardzo aktualna i ściśle związana z możliwościami nowych zastosowań technologicznych cieczy jonowych. Na drodze eksperymentalnej uzyskano bardzo ciekawe wyniki, które opublikowano w cyklu prac w czasopiśmie z listy filadelfijskiej oraz przedstawiono na licznych konferencjach o zasięgu krajowym i międzynarodowym.

Prace badawcze realizowane w ramach rozprawy habilitacyjnej określają zarówno wpływ wielu czynników w tym przede wszystkim struktury cieczy jonowej na efektywność procesu odsiarczania. Uzyskane dane i ich analiza stanowią obszerną bazę nowych danych w tej dziedzinie i będą pomocne w projektowaniu i modelowaniu cieczy jonowych ukierunkowanych na ten cel. W ramach dalszej działalności naukowej planuję prowadzenie dalszych prac w tym obszarze z użyciem komercyjnie dostępnych paliw płynnych. Planuję także optymalizację procesu oczyszczania cieczy jonowych w wyniku procesu reekstrakcji i destylacji.

4.3. Podsumowanie działalności badawczej po uzyskaniu stopnia doktora

Jestem autorem i współautorem łącznie **57 prac** opublikowanych w czasopismach z listy filadelfijskiego Instytutu Informacji Naukowej o łącznym współczynniku **Impact Factor 164,034** (rok 2017), dwóch z poza tej listy oraz **33 komunikatów** na międzynarodowych konferencjach naukowych. Łączna liczba cytowań na dzień 09.11.2018 wynosi 1509, bez autocytowań 1028 (dane według SCOPUS). Na dorobek naukowy po uzyskaniu stopnia doktora składa się: 40 artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej, dwa spoza listy oraz 24 wystąpienia konferencyjne. Ponadto brałem czynny udział (zarówno w roli kierownika jak i wykonawcy) w realizacji łącznie 6 projektów badawczych i byłem laureatem prestiżowych wyróżnień na skalę krajową, w tym między innymi Stypendium dla wybitnych młodych naukowców przyznawanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, czy Stypendium START Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej. Szczegółowy wykaz osiągnięć naukowo – badawczych po uzyskaniu stopnia doktora przedstawiono w **Załączniku 5** do wniosku.

Wśród opublikowanych prac, **12** artykułów stanowi jednotematyczny cykl publikacji, który przedstawiam jako osiągnięcie naukowe będące podstawą otrzymania stopnia doktora habilitowanego, powołując się na art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zmianami).

4.3.1. Publikacje naukowe

czasopisma z listy filadelfijskiej

- B1.** U. Domańska, M. Zawadzki, K. Padiuszyński, **M. Królikowski**, Perturbed-chain SAFT as a versatile tool for thermodynamic modeling of binary mixtures containing isoquinolinium ionic liquids, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 8191–8200. (ilość cytowań: 29; IF 2017: 3,146)
- B2.** U. Domańska, **M. Królikowski**, A. Pobudkowska, P. Bocheńska, Solubility of ionic liquids in water and octan-1-ol and octan-1-ol/water, or 2-phenylethanol/water partition coefficients, *J. Chem. Thermodyn.* 55 (2012) 225–233. (ilość cytowań: 18; IF 2017: 2,631)

- B3.** U. Domańska, **M. Królikowski**, Extraction of butan-1-ol from water with ionic liquids at $T = 308.15$ K, *J. Chem. Thermodyn.* 53 (2012) 108–113. (ilość cytowań: 48; IF 2017: 2,631)
- B4. (H1)** U. Domańska, **M. Królikowski**, Measurements of activity coefficients at infinite dilution for organic solutes and water in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate, *J. Chem. Thermodyn.* 54 (2012) 20–27. (ilość cytowań: 24; IF 2017: 2,631)
- B5. (H2)** U. Domańska, E.V. Lukoshko, **M. Królikowski**, Measurements of activity coefficients at infinite dilution for organic solutes and water in the ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate [BMPYR][FAP], *Chem. Eng. J.* 183 (2012) 261–270. (ilość cytowań: 46; IF 2017: 6,735)
- B6.** U. Domańska, M. Zawadzki, **M. Królikowski**, A. Lewandowska, Phase equilibria study of binary and ternary mixtures of $\{N\text{-octylisoquinolinium bis}\{(trifluoromethyl)\text{-sulfonyl}\}\text{imide} + \text{hydrocarbon, or an alcohol, or water}\}$, *Chem. Eng. J.* 181–182 (2012) 63–71. (ilość cytowań: 40; IF 2017: 6,735)
- B7.** A. Marciniak, **M. Królikowski**, Ternary liquid–liquid equilibria of bis(trifluoromethylsulfonyl)-amide based ionic liquids + methanol + heptane, *Fluid Phase Equilib.* 318 (2012) 56–60. (ilość cytowań: 23; IF 2017: 2,197)
- B8.** A. Marciniak, **M. Królikowski**, Ternary (liquid + liquid) equilibria of $\{\text{trifluorotris(perfluoroethyl) phosphate based ionic liquids} + \text{thiophene} + \text{heptane}\}$, *J. Chem. Thermodyn.* 49 (2012) 154–158. (ilość cytowań: 59; IF 2017: 2,631)
- B9.** A. Marciniak, **M. Królikowski**, Ternary liquid–liquid equilibria of bis(trifluoromethylsulfonyl)amide based ionic liquids + thiophene + *n*-heptane. The influence of cation structure, *Fluid Phase Equilib.* 321 (2012) 59–63. (ilość cytowań: 40; IF 2017: 2,197)
- B10. (H3)** **M. Królikowska**, M. Karpińska, **M. Królikowski**, Measurements of activity coefficients at infinite dilution for organic solutes and water in *N*-hexylisoquinolinium thiocyanate, [HiQuin][SCN] using GLC, *J. Chem. Thermodyn.* 62 (2013) 1–7. (ilość cytowań: 11; IF 2017: 2,631)
- B11. (H4)** **M. Królikowski**, K. Walczak, U. Domańska, Solvent extraction of aromatic sulfur compounds from *n*-heptane using the 1-ethyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide ionic liquid, *J. Chem. Thermodyn.* 65 (2013) 168–173. (ilość cytowań: 66; IF 2017: 2,631)

- B12.** U. Domańska, E.V. Lukoshko, **M. Królikowski**, Phase behaviour of ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate with alcohols, water and aromatic hydrocarbons, *Fluid Phase Equilib.* 345 (2013) 18–22. (ilość cytowań: 17; IF 2017: 2,197)
- B13.** K. Padaszyński, **M. Królikowski**, U. Domańska, Excess enthalpies of mixing of piperidinium ionic liquids with short-chain alcohols: measurements and PC-SAFT modeling, *J. Phys. Chem. B* 117 (2013) 3884–3891. (ilość cytowań: 33; IF 2017: 3,146)
- B14.** U. Domańska, M. Zawadzki, **M. Królikowski**, Heat capacity, excess molar volumes and viscosity deviation of binary systems of *N*-octylisoquinolinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide ionic liquid, *Z. Phys. Chem. Int. J. Res.* 227 (2013) 217–238. (ilość cytowań: 4; IF 2017: 1,144)
- B15. (H5)** U. Domańska, E.V. Lukoshko, **M. Królikowski**, Separation of thiophene from heptane with ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.* 61 (2013) 126–131. (ilość cytowań: 65; IF 2017: 2,631)
- B16.** U. Domańska, **M. Królikowski**, W.E. Acree, G.A. Baker, Physicochemical properties and activity coefficients at infinite dilution for organic solutes and water in a novel bicyclic guanidinium superbase-derived protic ionic liquid, *J. Chem. Thermodyn.* 58 (2013) 62–69. (ilość cytowań: 13; IF 2017: 2,631)
- B17.** U. Domańska, K. Skiba, M. Zawadzki, K. Padaszyński, **M. Królikowski**, Synthesis, physical, and thermodynamic properties of 1-alkyl-cyanopyridinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.* 56 (2013) 153–161. (ilość cytowań: 28; IF 2017: 2,631)
- B18. (H6)** U. Domańska, K. Walczak, **M. Królikowski**, Extraction desulfurization process of fuels with ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.* 77 (2014) 40–45. (ilość cytowań: 27; IF 2017: 2,631)
- B19.** U. Domańska, P. Papis, J. Szydłowski, M. Królikowska, **M. Królikowski**, Excess enthalpies of mixing, effect of temperature and composition on the density, viscosity and thermodynamic properties of binary systems of {ammonium - based ionic liquid + alkanediol}, *J. Phys. Chem. B* 118 (2014) 12692–12705. (ilość cytowań: 19; IF 2017: 3,146)
- B20.** M. Królikowska, K. Padaszyński, **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. (ilość cytowań: 10; IF 2017: 3,141)
- B21.** 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. (ilość cytowań:34; IF 2017: 2,631)
- B22.** U. Domańska, M. Zawadzki, **M. Królikowski**, J.A. González, Phase equilibria and excess molar enthalpies study of the binary systems (pyrrole + hydrocarbon, or an alcohol) and modelling, *Fluid Phase Equilib.* 361 (2014) 116–129. (ilość cytowań: 7; IF 2017: 2,197)
- B23.** (H7) **M. Królikowski**, **M. Królikowska**, The study of activity coefficients at infinite dilution for organic solutes and water in 1-butyl-4-methylpyridinium dicyanamide, [B⁴MPy][DCA] using GLC, *J. Chem. Thermodyn.* 68 (2014) 138–144. (ilość cytowań: 25; IF 2017: 2,631)
- B24.** U. Domańska, M. Roguszevska, **M. Królikowski**, D. Ramjugernath, P. Naidoo, Phase equilibria study of binary systems comprising an (ionic liquid + hydrocarbon), *J. Chem. Thermodyn.* 83 (2015) 90–96. (ilość cytowań: 5; IF 2017: 2,631)
- B25.** K. Padaszyński, E.V. Lukoskho, **M. Królikowski**, U. Domańska, J. Szydłowski, Thermodynamic study of binary mixtures of 1-butyl-1-methylpyrrolidinium dicyanamide ionic liquid with molecular solvents: new experimental data and modeling with PC-SAFT equation of state, *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 543–551. (ilość cytowań: 18; IF 2017: 3,146)
- B26.** K. Padaszyński, E.V. Lukoskho, **M. Królikowski**, U. Domańska, Measurements and equation-of-state modelling of thermodynamic properties of binary mixtures of 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tetracyanoborate ionic liquid with molecular compounds, *J. Chem. Thermodyn.* 90 (2015) 317–326. (ilość cytowań: 6; IF 2017: 2,631)
- B27.** Ł. Rusczyński, M. Reda, **M. Królikowski**, M. Gliński, T. Hofman, Excess enthalpies in binary systems of isomeric C8 aliphatic monoethers with acetonitrile and their description by the COSMO-SAC model, *J. Chem. Eng. Data* 61 (2016) 996–1002. (ilość cytowań: 0; IF 2017: 2,196)
- B28.** **M. Królikowski**, Liquid-liquid extraction of *p*-xylene from their mixtures with alkanes using 1-butyl-1-methylmorpholinium tricyanomethanide and 1-butyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide ionic liquids, *Fluid Phase Equilib.* 412 (2016) 107– 114. (ilość cytowań: 9; IF 2017: 2,197)

- B29. (H8) M. Królikowski, M. Królikowska, C. Wiśniewski, Separation of aliphatic from aromatic hydrocarbons and sulphur compounds from fuel based on measurements of activity coefficients at infinite dilution for organic solutes and water in the ionic liquid *N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide, *J. Chem. Thermodyn.* 103 (2016) 115–124. (ilość cytowań: 8; IF 2017: 2,631)**
- B30.** U. Domańska, K. Padaszyński, **M. Królikowski**, A. Wróblewska, Separation of 2-phenylethanol from water by liquid–liquid extraction with ionic liquids: new experimental data and modeling with modern thermodynamic tools, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 5736–5747. (ilość cytowań: 13; IF 2017: 3,141)
- B31.** U. Domańska, P. Okuniewska, **M. Królikowski**, Separation of 2-phenylethanol (PEA) from water using ionic liquids, *Fluid Phase Equilib.* 423 (2016) 109–119. (ilość cytowań: 13; IF 2017: 2,197)
- B32.** U. Domańska, **M. Królikowski**, M. Zawadzki, A. Wróblewska, Phase equilibrium investigation with ionic liquids and selectivity in separation of 2-phenylethanol from water, *J. Chem. Thermodyn.* 102 (2016) 357–366. (ilość cytowań: 13; IF 2017: 2,631)
- B33.** **M. Królikowski**, J. Pachla, D. Ramjugernath, P. Naidoo, U. Domańska, Extraction of 2-phenylethanol (PEA) from aqueous phases using tetracyanoborate-based ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 224 (2016) 1124–1130. (ilość cytowań: 5; IF 2017: 4,513)
- B34.** K. Padaszyński, **M. Królikowski**, M. Zawadzki, P. Orzeł, Computer-Aided Molecular Design of New Task-Specific Ionic Liquids for Extractive Desulfurization of Gasoline, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5 (2017) 9032–9042. (ilość cytowań: 6; IF 2017: 6,140)
- B35.** K. Padaszyński, **M. Królikowski**, An effect of cation's cyano group on interactions between organic solutes and ionic liquids elucidated by thermodynamic data at infinite dilution, *J. Mol. Liq.* 243 (2017) 726–736. (ilość cytowań: 1; IF 2017: 4,513)
- B36. (H9) M. Królikowski, A. Lipińska, M. Królikowska, Determination of deep eutectic solvents using bromide-based ionic liquids. Phase equilibria measurements and correlation, *J. Chem. Thermodyn.* 122 (2018) 142–153. (ilość cytowań: 2; IF 2017: 2,631)**
- B37. (H10) M. Królikowski, K. Sankiewicz, New experimental data on (solid + liquid) phase equilibria of *N*-hexyl-*N*-methylmorpholinium bromide with glycols and sulfolane. The use of these binary systems in a sulfur extraction, *J. Mol. Liq.* 263 (2018) 366–374. (ilość cytowań: 1; IF 2017: 4,513)**

- B38.** U. Domańska, **M. Królikowski**, M. Wlazło, M. Więckowski, Phase equilibrium investigation on 2-phenylethanol in binary and ternary systems: influence of high pressure on density and solid–liquid phase equilibrium, *J. Phys. Chem. B* 122 (2018) 6188–6197. (ilość cytowań: 0; IF 2017: 3,146)
- B39. (H11)** **M. Królikowski**, **Liquid – liquid extraction of sulphur compounds from heptane with tricyanomethanide based ionic liquids**, *J. Chem. Thermodyn.* 131 (2019) 460–470. (ilość cytowań: 0; IF 2017: 2,631)
- B40. (H12)** **M. Królikowski**, **A. Lipińska**, Separation of thiophene, or benzothiophene from model fuel using glycols. Liquid – liquid phase equilibria and oxidative desulphurization study, *Fluid Phase Equilib.* 482 (2019) 11 – 23. (ilość cytowań: 0; IF 2017: 2,197)

Inne czasopisma:

- B41.** L. Kwiatkowski, B. Kolada, U. Domańska, **M. Królikowski**, M. Zawadzki, Wpływ parametrów osadzania elektrolitycznych powłok aluminiowych na stali w cieczy jonowej $AlCl_3/[EMIm]Cl$ na ich właściwości, *Inżynieria Powierzchni - Surface Engineering, Instytut Mechaniki Precyzyjnej* 4 (2016) 30–44.
- B42.** M. Zawadzki, A. Treichel, **M. Królikowski**, U. Domańska, L. Kwiatkowski, Elektrolityczne osadzanie aluminium ze stali niskowęglowej z mieszanin $[C_1C_2Im]Cl:AlCl_3$ domieszkowanych $[C_1C_2Im][NTf_2]$ lub $[C_1C_2Pyr][NTf_2]$, *Inżynieria Powierzchni - Surface Engineering, Instytut Mechaniki Precyzyjnej* 3 (2017) 46–52

4.3.2. Projekty badawcze

- P1.** Projekt badawczy 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, termin realizacji: 01.03.2017–31.03.2020; miejsce realizacji: Wydział Chemiczny Politechnika Warszawska, Uniwersytet KwaZulu Natal w Durbanie, RPA; kwota finansowania: 605 222 PLN; charakter udziału: wykonawca.
- P2.** Projekt badawczy 2015/17/D/ST5/01330: *Badania fizykochemiczne i termodynamiczne cieczy jonowych oraz układów eutektycznych do odsiarczania paliw ciekłych*

- w środowisku utleniającym, finansowany przez Narodowe Centrum Nauki, termin realizacji: 01.02.2016–31.01.2019; miejsce realizacji: Wydział Chemiczny Politechnika Warszawska, kwota finansowania: 438 900 PLN; charakter udziału: kierownik projektu.
- P3.** Projekt 0346/IP3/2015/73: *Projektowanie struktury cieczy jonowych metodami „in silico” – nowe korelacje i równania stanu oparte na idei udziałów grupowych, metoda COSMO-RS* finansowany przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2015 - 2016. Wykonawca.
- P4.** Projekt badawczy 2014/15/B/ST5/00136: *Dwufazowy wodno-organiczny proces produkcji 2-fenyletanolu, włączający technikę wysokiego ciśnienia* finansowany przez Narodowe Centrum Nauki, termin realizacji: 22.07.2015–21.03.2018; miejsce realizacji: Wydział Chemiczny Politechnika Warszawska, kwota finansowania: 387 050 PLN; charakter udziału: wykonawca.
- P5.** Projekt badawczy 2011/01/B/ST5/00800: *Badania termodynamiczne cieczy jonowych w zastosowaniu do odsiarczania paliw*, finansowany przez Narodowe Centrum Nauki; termin realizacji: 01.12.2011–31.12.2014; miejsce realizacji: Wydział Chemiczny Politechnika Warszawska, kwota finansowania: 595 000 PLN; charakter udziału: wykonawca.
- P6.** Projekt badawczy 2011/01/D/ST5/02760: *Ciecze jonowe jako nowe materiały w chłodnictwie absorpcyjnym – badania fizykochemiczne i termodynamiczne*, finansowany przez Narodowe Centrum Nauki, termin realizacji: 16.12.2011–15.12.2014; miejsce realizacji: Wydział Chemiczny Politechnika Warszawska, kwota finansowania: 552 000 PLN; charakter udziału: wykonawca.

4.3.3. Nagrody i wyróżnienia

- N1.** Stypendium dla wybitnych młodych naukowców finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Warszawa, lata 2013 – 2016.
- N2.** Stypendium dla młodych uczonych programu START Fundacji na rzecz Nauki Polskiej, Warszawa, dwukrotnie w roku 2021 i 2013.
- N3.** Stypendium naukowe dla młodych doktorów „Programu Rozwojowego Politechniki Warszawskiej” przyznane w ramach konkursu CAS/23/POKL, Politechnika Warszawska, lata 2011 – 2013.

W ramach działalności naukowej wykonałem recenzje łącznie 44 artykułów naukowych o zasięgu międzynarodowym na zaproszenie edytorów czasopism z bazy Journal Citation Reports takich jak: Journal of Chemical and Engineering Data, Fluid Phase Equilibria, Journal of Chemical Thermodynamics, Journal of Molecular Liquids, Thermochemica Acta, Industrial and Engineering Chemistry Research, Energy and Fuels, Fuel Processing Technology oraz Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly. Szczegółową listę zrecenzowanych prac przedstawiono w **Załączniku 5** do wniosku.

4.4. Działalność dydaktyczna

Działalność dydaktyczną wiążę z Wydziałem Chemicznym Politechniki Warszawskiej, gdzie w Zakładzie Chemii Fizycznej prowadzę zajęcia w formie wykładów, ćwiczeń audytoryjnych, laboratoriów komputerowych oraz ćwiczeń laboratoryjnych, realizując roczne pensum dydaktyczne w wymiarze 240 godzin. Szczegółowy wykaz prowadzonych przeze mnie zajęć przedstawiam w **Załączniku 5**.

Ponadto byłem kierującym i opiekunem naukowym prac inżynierskich i magisterskich realizowanych w Zakładzie Chemii Fizycznej przez studentów kierunku Technologia Chemiczna i Biotechnologia (w tym także programu międzynarodowego), a także we współpracy z ośrodkami zewnętrznymi. Szczegółową listę dyplomów zrealizowanych pod moim kierunkiem przedstawiam w **Załączniku 5**.

Od 2015 roku uczniowie ze szkół średnich w ramach program „Politechnika dla Młodego Chemika” organizowanego przez Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej i Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, pracują pod moją opieką w ramach wolontariatu naukowego. W 2016 roku pod moją opieką realizowany był także wolontariat naukowy dla studentki Wydziału Chemicznego PW, a 2017 roku także praktyki dla uczniów szkół średnich. Szczegółowa lista uczniów i studentów w tym zakresie zamieszczona jest w **Załączniku 5**.

4.5. Działalność organizacyjna i na rzecz środowiska naukowego

Jestem zaangażowany w działalność organizacyjną i na rzecz środowiska naukowego jako:

1. Członek Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej od 2018 roku;
2. Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego, sekcja Termodynamiki, od 2018 roku;
3. 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 roku;
4. Koordynator ewakuacji Gmachu Chemii Politechniki Warszawskiej od 2015 roku;
5. Członek zespołu roboczego ds. opracowania koncepcji funkcjonowania Gmachu Chemii, od 2015 roku;
6. Członek lokalnego komitetu organizacyjnego 61. Zjazdu Naukowego Polskiego Towarzystwa Chemicznego organizowanego w Warszawie w dniach 04.09 – 07.09.2019.

4.6. Współpraca z jednostkami naukowymi

Współpraca z Uniwersytetem w KwaZulu Natal w Durbanie w Republice Południowej Afryki, Wydział Inżynierii Chemicznej. (prof. Deresh Ramjugernath, prof. Trevor M. Letcher, dr Paramespri Naidoo), której rezultatem jest 8 publikacji: A4, A5, A6, A9, A11, A13, B24 i B33. Współpraca obejmuje:

1. Realizację projektu badawczego 2016/23/B/ST5/00145: Podstawowe badania właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych układów z cieczami jonowymi do zastosowań ekstrakcyjnych i rozdzielania, HARMONIA, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (P1)
2. Staże zagraniczne: 01.10.2007 – 31.12.2007 i 01.06.2018 – 31.08.2018 na Uniwersytecie w KwaZulu Natal w Durbanie, RPA, na Wydziale Inżynierii Chemicznej
3. Recenzje pracy magisterskiej i rozpraw doktorskich z ww. ośrodka naukowego:

Sangeeta Singh, 2017, Thermo-physical Properties and Activity Coefficients at Infinite Dilution for Ionic Liquid Systems at Several Temperatures.

Raphael Gnanapragasam, 2017, Thermo-physical properties of quinoxaline derivatives and their binary mixtures with organic solvents at various temperatures

Współpraca z Instytutem Chemii Przemysłowej im. Prof. Ignacego Mościckiego w Warszawie w ramach realizacji tematu pracy magisterskiej inż. Ewy Kozaczyńskiej, *Izolowanie i charakterystyka substancji biologicznie czynnych, bogatych w aminokwasy i peptydy do zastosowań kosmetycznych.*

5. Podsumowanie dorobku naukowego habilitanta

Dorobek naukowy obejmujący lata 2007-2018 – zestawienie

(dane z dnia 09.11.2018 wg. Scopus)

♦ ilość publikacji (z listy filadelfijskiej)	57
♦ sumaryczny IF	164,034
♦ inne publikacje	2
♦ ilość cytowań (bez autocytowań)	1028
♦ ilość cytowań (z autocytowaniami)	1509
♦ indeks Hirscha	24 (z autocytowaniami); 19 (bez autocytowań)
♦ ilość wystąpień konferencyjnych	33
♦ ilość projektów badawczych	8

A. Przed uzyskaniem stopnia doktora (lata 2007 – 2011)*

(dane z dnia 09.11.2018 wg. Scopus)

♦ ilość publikacji (z listy filadelfijskiej)	17
♦ sumaryczny IF	42,796
♦ inne publikacje	0
♦ ilość cytowań (bez autocytowań)	519
♦ ilość cytowań (z autocytowaniami)	723
♦ indeks Hirscha	14 (z autocytowaniami); 13 (bez autocytowań)
♦ ilość wystąpień konferencyjnych	9
♦ ilość projektów badawczych	2

* ze względu na błędnie wpisane w bazie Scopus nazwisko (Królikowski) publikacja A16 nie jest uwzględniona w danych w bazie Scopus. Powyższa tabela uwzględnia ww. publikację.

B. Po uzyskaniu stopnia doktora (lata 2012 – 2018)

(dane z dnia 09.11.2018 wg. Scopus)

♦ ilość publikacji (z listy filadelfijskiej)	40
♦ sumaryczny IF	121,238
♦ inne publikacje	2
♦ ilość cytowań (bez autocytowań)	509
♦ ilość cytowań (z autocytowaniami)	786
♦ indeks Hirscha	18 (z autocytowaniami); 15 (bez autocytowań)
♦ ilość wystąpień konferencyjnych	24
♦ ilość projektów badawczych	6

Marek Królikowski