

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA – NAUKI CHEMICZNE

DZIEDZINA NAUK – NAUKI ŚCISŁE I PRZYRODNICZE

Rozprawa doktorska

mgr inż. Michał Skonieczny

**Otrzymywanie i charakterystyka nowej generacji płynów
roboczych w technologii chłodnictwa absorpcyjnego**

Promotor

dr hab. inż. Marta Królikowska, prof. uczelni

WARSZAWA 2025

Profesor Marcie Królikowskiej serdecznie dziękuję za opiekę merytoryczną, wsparcie naukowe, dostępność i zaangażowanie na drodze mojej kariery naukowej, zaczętej wspólnie przy realizacji dyplomu na studiach inżynierskich w 2017 r.

Pracownikom Katedry Chemii Fizycznej dziękuję za życzliwą atmosferę oraz gotowość do udzielenia pomocy zawsze wtedy, gdy jej potrzebowałem.

Rodzicom dziękuję za umożliwienie zdobywania wiedzy oraz realizacji celów.

Agnieszce Śliwińskiej dziękuję za wszystko.

Streszczenie rozprawy

Niniejsza rozprawa napisana jest w formie przewodnika po serii artykułów, w których przedstawione zostały wyniki eksperymentalne otrzymywania absorbentów (cieczy jonowych), pomiarów termofizycznych, fizykochemicznych oraz termodynamicznych układów dwuskładnikowych {ciecz jonowa + alkohol etylowy} wraz z odpowiednimi obliczeniami. Podjęta tematyka związana jest ze wzrastającą potrzebą poszukiwania alternatywy wobec technologii pochłaniających znaczne ilości energii elektrycznej, coraz częstszym stosowaniem odnawialnych źródeł energii w różnego rodzaju technologiach, czy też wykorzystywaniem w utylitarny sposób ciepła emitowanego do środowiska jako odpad. Tematyka podyktowana jest również potrzebą znalezienia alternatywnych rozwiązań wobec konwencjonalnych par roboczych {absorbent + absorbat} w technologii chłodnictwa absorpcyjnego. Zastosowanie powszechnie stosowanych w tej technologii płynów roboczych wiąże się z istotnymi problemami, które omawiane będą na kartach rozprawy.

We wprowadzeniu przedstawiono krótki rys historyczny, w którym omówiono wyzwania w technologii chłodnictwa, z którymi mierzyli się naukowcy na przestrzeni wieków oraz systematycznie wprowadzano istotne w tematyce rozprawy pojęcia. Kontekst historyczny pozwala na szerokie spojrzenie na podejmowaną tematykę i umożliwia zrozumienie ewolucji technologii chłodnictwa, zarówno w aspekcie teoretycznym, jak i praktycznym. Daje to szansę na wskazanie przełomów naukowych i technicznych, które ukształtowały współczesne podejście do procesów chłodniczych. Pozwala także zrozumieć aktualne wyzwania oraz potencjalne kierunki dalszego rozwoju tej dziedziny. Kolejne rozdziały zawierają porównanie chłodnictwa sprężarkowego i absorpcyjnego, dwóch głównych rodzajów technologii chłodniczej. Wymieniono sektory, w których wykorzystuje się technologię chłodnictwa absorpcyjnego i porównano stosowane w niej konwencjonalne pary robocze wraz z określeniem ich zalet oraz wad. Przedstawiono także przegląd literaturowy, w którym omówiono strategie poszukiwania alternatywnych par roboczych. Wyprowadzono również zależności matematyczne parametrów istotnych z punktu widzenia podejmowanej tematyki – współczynnika (wielokrotności) cyrkulacji oraz współczynnika wydajności chłodniczej (ang. *Coefficient of Performance*, COP) wraz z przedstawieniem konkretnych wartości liczbowych tych parametrów w zależności od pary roboczej i trybów pracy chłodziarki. Zaprezentowano i uzasadniono wybraną strategię postępowania i wybór omawianych w ramach rozprawy par roboczych zarówno od strony absorbentu, jak i od strony absorbatu. Nadanie kontekstu historycznego łącznie z dalszym wprowadzeniem w problematykę pozwoliło na zdefiniowanie

metody naukowej, w której skład wchodzi między innymi hipoteza badawcza. W ramach dyskusji omówiono w jaki sposób poddawano weryfikacji założoną w rozprawie hipotezę badawczą.

W zakres wykazu publikacji, które są podstawą niniejszej rozprawy wchodzi siedem spójnych tematycznie artykułów naukowych. Obszerna ilość danych eksperymentalnych obejmująca przedstawienie procedury syntezy cieczy jonowych, analiz termofizycznych z użyciem różnicowego kalorymetru skaningowego, pomiarów równowag fazowych (ciało stałe – ciecz) oraz (ciecz – para), pomiarów parametrów fizykochemicznych, tj. lepkości i gęstości oraz korelacja tych danych odpowiednimi równaniami matematycznymi, jak również porównanie otrzymanych danych z danymi literaturowymi oraz obliczenia współczynników wydajności chłodniczej układów cieczy jonowych z alkoholem etylowym są przedmiotem pięciu przedłożonych prac. Cennym uzupełnieniem materiału są przedstawione dane w dwóch pozostałych publikacjach, uwzględniające wyniki nadmiarowej entalpii mieszania oraz pomiarów korozji wyselekcjonowanych cieczy jonowych wobec miedzi i aluminium. W podsumowaniu porównano otrzymane dane empiryczne, a zastosowanie falsyfikacji hipotezy badawczej umożliwiło jej weryfikację. W materiałach uzupełniających przedstawiono nieopublikowane dotychczas dane, pozwalając na możliwość szerszego omówienia zagadnień podejmowanych w ramach rozprawy i skuteczniejszej możliwości weryfikacji hipotezy badawczej. Przedstawione wyniki eksperymentalne mają charakter badań podstawowych, w których analizie poddaje się elementy struktury badanych cieczy jonowych i ich wpływ na badane wielkości w kontekście potencjalnej implementacji w rzeczywistej jednostce absorpcyjnej.

Słowa kluczowe

chłodnictwo absorpcyjne, cieczy jonowe, równowaga fazowa ciało stałe – ciecz (SLE), równowaga fazowa para – ciecz (VLE), współczynnik wydajności chłodniczej (COP), alkohol etylowy, lepkość, gęstość, nadmiarowa entalpia mieszania, korozja

Abstract of the Thesis

This Dissertation is written in the form of a guide to a series of scientific articles presenting experimental results of obtaining absorbents (ionic liquids), thermophysical, physicochemical and thermodynamic measurements of {ionic liquid + ethyl alcohol} binary systems alongside with appropriate calculations. The subject matter is related to the growing need to find an alternative to technologies that consume significant amounts of electrical energy, the increasingly frequent use of renewable energy sources in various technologies or the use of heat emitted to the environment as waste in a utilitarian way. The area of interest in this study is also dictated by the need to find alternative solutions to conventional working pairs {absorbent + absorbate} in absorption refrigeration technology. The use of working fluids commonly used in this technology is associated with significant problems that will be discussed in the Dissertation.

The introduction presents a brief historical outline, presenting the challenges in refrigeration technology that scientists have faced over the centuries, and systematically introduces concepts that are important in the context of the Dissertation. The historical context allows for a broad view of the matter being discussed and enables understanding the evolution of refrigeration technology, both in theoretical and practical terms. This gives the opportunity to indicate scientific and technical breakthroughs that have shaped the contemporary approach to refrigeration processes. It also allows understanding the current challenges and potential directions for further development of this field. The following chapters compare compressor and absorption refrigeration, the two main types of refrigeration technology. The sectors which absorption refrigeration technology is used in are discussed, and the conventional working pairs used in it are compared, along with a discussion of their advantages and disadvantages. A literature review is also presented, which strategies for searching for alternative working pairs were discussed in. Mathematical dependencies of parameters important from the point of view of the subject matter were also derived - the circulation ratio and the Coefficient of Performance (COP) together with the presentation of specific numerical values of these parameters depending on the working pair and the refrigerator operating modes. The selected strategy of action and the selection of working pairs discussed in the Dissertation are presented and justified, both from the absorbent and absorbate side. Providing a historical context, including a further introduction to the problem, allowed for the definition of the scientific method, which includes, among others, the research hypothesis. The discussion presents how the research hypothesis assumed in the Dissertation was verified.

The list of publications that are the basis of this Dissertation includes seven thematically coherent scientific articles. An extensive amount of experimental data covering the presentation of the procedure for the synthesis of ionic liquids, thermophysical analyses using a differential scanning calorimetry, measurements of (solid - liquid) and (liquid - vapor) phase equilibria, measurements of physicochemical parameters, i.e. viscosity and density and correlation of these data with appropriate mathematical equations, as well as comparison of the obtained data with literature and coefficients of performances calculations of the ionic liquid systems with ethyl alcohol are the subject of five presented works. A valuable addition to the material is the presentation of data on the excess enthalpy of mixing and measurements of corrosion of selected ionic liquids towards copper and aluminum. The summary compares the obtained empirical data, and the use of falsification of the research hypothesis enabled its verification. The Supplementary Materials present previously unpublished data, allowing for a broader discussion of the issues undertaken within the Dissertation and a more effective possibility of verifying the research hypothesis. The experimental results presented are of a basic research nature, where the elements of the structure of the tested ionic liquids and their effect on the tested properties are analysed in the context of potential implementation in a real absorption unit.

Keywords

absorption refrigeration, ionic liquids, solid-liquid phase equilibrium (SLE), vapor-liquid phase equilibrium (VLE), coefficient of performance (COP), ethyl alcohol, viscosity, density, excess enthalpy of mixing, corrosion

Spis treści

Streszczenie rozprawy	5
Abstract of the Thesis.....	7
1. Wprowadzenie.....	11
1.1. Rys historyczny	11
1.2. Chłodziarka absorpcyjna a sprężarkowa	14
1.3. Zastosowanie chłodziarek absorpcyjnych	18
1.4. Pary robocze stosowane w chłodnictwie absorpcyjnym.....	19
1.5. Nowe pary robocze	20
1.6. Współczynnik wydajności chłodniczej	25
2. Metoda naukowa, hipoteza badawcza	33
3. Lista publikacji będących podstawą Rozprawy (dane bibliometryczne wg Bazy wiedzy Scopus na dzień 16.06.2025 r.)	38
4. Przewodnik po publikacjach	39
5. Komentarz do Materiałów Uzupełniających.....	52
6. Podsumowanie.....	56
7. Publikacje P1-P7.....	62
8. Materiały uzupełniające.....	63
9. Dorobek naukowy Doktoranta.....	87
10. Bibliografia	90
11. Wykaz symboli i skrótów	100
12. Spis rysunków	104
13. Spis tabel	105
14. Spis wykresów	106
15. Oświadczenia współautorów	108

1. Wprowadzenie

1.1. Rys historyczny

Już od początków istnienia ludzkości obserwuje się wykorzystywanie chłodu w utylitarny dla człowieka sposób. Początkowo były to próby przechowywania żywności w niskich temperaturach w celu jej konserwacji, a techniki opierały się na wykorzystaniu naturalnych źródeł chłodu, takich jak śnieg i lód. Starożytne cywilizacje, w tym Egipcjanie, Persowie, Grecy czy Rzymianie wykorzystywali lodownie do przechowywania żywności i napojów. W starożytnym Egipcie i Mezopotamii stosowano techniki wykorzystujące zjawisko parowania wody w glinianych naczyniach w celu osiągnięcia efektu chłodzenia [1]. W starożytnej Persji budowano lodownie *yakhchāl*, które pozwalały na przechowywanie lodu nawet w czasie gorących miesięcy [2]. Oprócz przechowywania żywności stosowano również techniki klimatyzacyjne, na przykład w ścianach rzymskich domów budowano tunele, przez które przepływała woda z akweduktów, chłodząc pomieszczenia [3].

Jednak technologia chłodnictwa, w której starano się chłodzić w sposób kontrolowany, zaczęła rozwijać się dopiero w XVIII wieku, wraz z oświeceniowym postępem w naukach przyrodniczych. W 1748 roku, szkocki chemik William Cullen wykonał pierwszy udokumentowany eksperyment, w którym użył pompy próżniowej, pozwalającej na odparowanie eteru dietylowego, co skutkowało obniżeniem temperatury otoczenia oraz powstaniem niewielkiej ilości lodu. Choć Cullen nie skomercjalizował swojego odkrycia, jego prace stały się inspiracją dla kolejnych pokoleń wynalazców. 10 lat później Benjamin Franklin wraz z Johnem Hadleyem zwilżając kulkę termometru rtęciowego eterem oraz używając miechu do jego odparowania zauważyli, że termometr wskazywał niższą temperaturę przy każdym kolejnym parowaniu. Franklin odnotował *“Z tego eksperymentu można wywnioskować, że istnieje możliwość zamrożenia człowieka na śmierć w ciepły, letni dzień, gdyby stanął on w przejściu, przez które wieje silny wiatr i gdyby często był zwilżany eterem, trunkiem bardziej łatwopalnym niż brandy lub innymi popularnymi trunkami, takimi jak wino.”* (tłum. własne)* [4]. W 1805 r. Oliver Evans zaprojektował pierwszą maszynę chłodniczą, której funkcjonowanie opierało się na cyklu sprężania pary eteru w podciśnieniu, efektem czego było otrzymywanie lodu. W latach 20. XIX wieku przeprowadzane były badania, w których Michael Faraday zauważył, że przez sprężenie i skroplenie amoniaku, a następnie jego odparowanie można osiągnąć efekt chłodzenia. W 1824 r. Sadi Carnot opisał obieg termodynamiczny, złożony z dwóch przemian izotermicznych i dwóch przemian

izentropowych, zwany cyklem Carnota. Badania eksperymentalne nad skraplaniem i parowaniem lotnych związków, pierwsze projekty zamkniętych obiegów chłodniczych oraz rozważania teoretyczne pozwoliły na opatentowanie przez Jacoba Perkinsa w 1834 roku pierwszego mechanicznie napędzanego układu chłodniczego. System Perkinsa obejmował wszystkie elementy stosowane w obecnych chłodziarkach sprężarkowych: sprężarkę, parownik, element rozprężny i skraplacz, a jego „lodowa maszyna” działała na zasadzie sprężania i rozprężania eteru jako czynnika chłodniczego. Następne lata to próby nie zawsze skutecznej komercjalizacji urządzeń sprężarkowych. Pierwszy opłacalny system komercyjny został uruchomiony w 1857 r. przez Jamesa Harrisona, sprawiając, że potencjalna konsekwencja, którą wywnioskował z eksperymentu Franklin, przynajmniej teoretycznie, była już możliwa do zrealizowania. W układzie tym jako czynnik chłodniczy wykorzystywano eter.

Opisane do tej pory projekty wykorzystywały sprężarkową technologię chłodnictwa. W 1859 r. francuski inżynier Ferdinand Carré opatentował pierwszą chłodziarkę, która działała na zasadzie absorpcji i desorpcji czynnika chłodniczego przy podaniu ciepła, napędzając proces w sposób ciągły, bez użycia sprężarki mechanicznej. Odkrycie to było początkiem ery technologii chłodnictwa absorpcyjnego. System Carré wykorzystał amoniak jako czynnik chłodniczy (absorbat) i wodę jako absorbent.

Następne lata to kolejne próby zwiększenia efektywności i modyfikacji urządzeń chłodniczych, zarówno sprężarkowych, jak i absorpcyjnych. Przykładowo, Carl von Linde opracował bardziej niezawodne cykle przy wykorzystaniu amoniaku jako czynnika chłodniczego. W 1902 r. Willis Carrier zaprezentował z kolei pierwszą elektryczną jednostkę klimatyzacyjną. Kontrolowalne technologie chłodnictwa nie służyły już zatem tylko do chłodzenia żywności lub w browarnictwie, lecz zaczynały przyczyniać się także do podniesienia komfortu życia.

Do końca lat 20. XX w. ze względu na ograniczenia związane z dostępem do energii elektrycznej, większość urządzeń stosowanych komercyjnie była urządzeniami absorpcyjnymi, wykorzystującymi najczęściej płomień z butli gazowej jako źródło ciepła. Stosowane były naturalne czynniki chłodnicze, takie jak eter dietylowy, amoniak, powietrze, woda, dwutlenek siarki czy dwutlenek węgla. Wykorzystywanie wymienionych związków było skuteczne, jednak toksyczność i łatwopalność większości z nich była zagrożeniem dla zdrowia i bezpieczeństwa użytkowników, zwłaszcza biorąc pod uwagę nieszczelność produkowanych układów. Doniesienia ówczesnych gazet o berlińskiej rodzinie, która zginęła w wyniku awarii uszczelki w lodówce i przedostania się toksycznych oparów do ich domu były motywacją dla Alberta Einsteina i jego byłego studenta Leo Szilárda do zaprojektowania tzw. absorpcyjnej

lodówki Einsteina-Szilárda, opatentowanej w 1930 r. Była to lodówka pozbawiona ruchomych części, pracowała pod stałym ciśnieniem, a do działania wymagała jedynie zastosowania źródła ciepła. Płynami roboczymi były woda, amoniak i butan. Urządzenie to nie osiągnęło jednak sukcesu komercyjnego, gdyż został on osiągnięty kilka lat wcześniej dzięki badaniom szwedzkich inżynierów Carla Muntersa i Baltzara von Platena. Opracowali oni nową konstrukcję chłodziarki absorpcyjnej, która również działała bez części ruchomych, co znacznie zwiększyło niezawodność urządzenia. Patent na tę technologię został kupiony przez firmę Electrolux, która rozpoczęła jej masową produkcję. W obiegu chłodzenia zastosowano amoniak jako czynnik chłodniczy, wodór, ułatwiający parowanie amoniaku przy niższej temperaturze i wodę jako absorbent. Urządzenie mogło być napędzane energią elektryczną, gazem lub naftą. W przypadku chłodziarek absorpcyjnych od lat 40. XX wieku stosuje się również urządzenia bromolitowo-wodne, wprowadzone przez firmy Carrier i Trane [5].

Przełomem w technologii chłodnictwa sprężarkowego było odkrycie w 1930 r. przez Thomasa Midgleya dichlorodifluorometanu (oznaczonego jako CFC-12 lub R12), nazwanego freonem [6]. Freony są nietoksyczne, niepalne i bardzo efektywne, co sprawiło, że szybko stały się standardowym czynnikiem chłodniczym w chłodziarkach domowych i przemysłowych, wykorzystujących technologię sprężarkową. Fakt ten wraz z coraz większą dostępnością energii elektrycznej skutkował tym, że na rynku udział chłodziarek sprężarkowych względem absorpcyjnych znacząco się zwiększał. Dodatkowo, odkrycie to spowodowało syntezę kolejnych chlorowych i fluorowych pochodnych metanu, to jest innych chlorofluoro-węglowodorów (CFC), hydrochlorofluorowęglowodorów (HCFC) (np. R-22, chlorodifluoro-metanu) czy hydrofluorowęglowodorów (HFC) (np. R-134a, 1,1,1,2-tetrafluoroetanu). Freony stosowano powszechnie do końca lat 80. XX wieku. W latach 70. XX wieku opublikowano badania, które dowodziły, że emisje freonów do atmosfery powodują niszczenie warstwy ozonowej [7], co potwierdziły obserwacje obniżenia stężenia ozonu nad Antarktydą, zwane dziurą ozonową [8]. Dodatkowo, chlorofluorowęglowodory są gazami cieplarnianymi. W 1987 r. zawarto protokół montrealski, będący porozumieniem dotyczącym przeciwdziałania powstawania dziury ozonowej [9]. W ramach porozumienia notorycznie wycofywano się z użytku freonów. Wprowadzony i rozpowszechniony został wskaźnik ODP – potencjał niszczenia ozonu (ang. *Ozone Depletion Potential*), wynoszący 1 dla trichlorofluorometanu, freonu oznaczonego jako czynnik R11. Z kolei w związku z potencjałem tworzenia się efektu cieplarnianego, wprowadzono wskaźnik GWP – potencjał tworzenia efektu cieplarnianego (ang. *Global Warming Potential*), gdzie dla dwutlenku węgla,

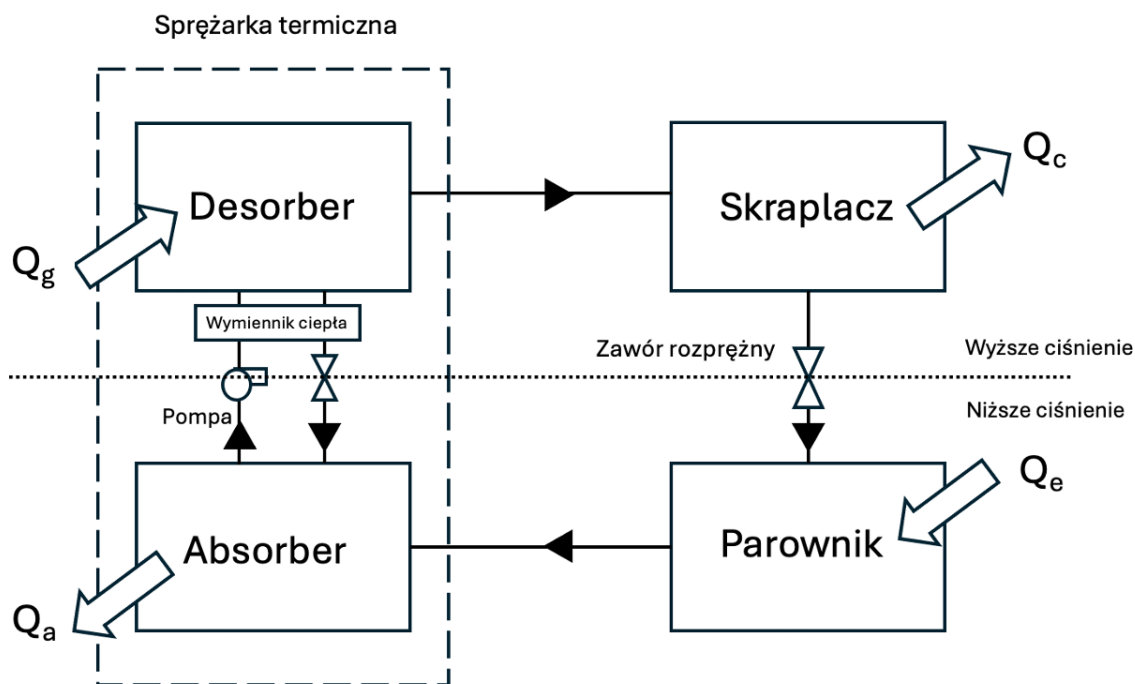
GWP = 1. Przykładowo dla powszechnie stosowanego dawniej czynnika chłodniczego dichlorodiflorometanu (R12) ODP = 1, a GWP = 10600. Obecnie w technologii chłodnictwa sprężarkowego, po wycofaniu z użytku wielu freonów wykorzystuje się takie czynniki chłodnicze jak izobutan (R600a), propylen (R1270), propan (R290), czy mieszaniny zawierające butan, etan, propan czy izobutan. Następuje również powrót do takich czynników jak: amoniak (R-717), dwutlenek węgla (R-744) czy powietrze (R-729), których wykorzystanie rozpoczęło rozwój technologii chłodniczej. W chłodnictwie absorpcyjnym z kolei w dalszym ciągu powszechnie stosuje się pary robocze bromek litu – woda, wprowadzone pod koniec lat 40. oraz parę roboczą {woda + amoniak}, przedstawione jeszcze w połowie XIX wieku przez Ferdinanda Carré.

*“From this experiment one may see the possibility of freezing a man to death on a warm summer’s day, if he were to stand in a passage thro’ which the wind blew briskly, and to be wet frequently with ether, a spirit that is more inflammable than brandy, or common spirits of wine.”

1.2. Chłodziarka absorpcyjna a sprężarkowa

We wprowadzeniu wspomniano o istnieniu dwóch technologii chłodniczych – absorpcyjnej i sprężarkowej. Warto wspomnieć, że w 1821 r. Michael Faraday opracował także chłodziarkę adsorpcyjną. W technologii tej cząsteczki pary czynnika chłodniczego adsorbują na powierzchni stałego adsorbentu, którym mogą być zeolity, węgiel aktywny czy żel krzemionkowy [10], a następnie przy podaniu ciepła następuje jego odparowanie. Kolejne etapy: skroplenie i odparowanie czynnika chłodniczego są analogiczne do innych technologii chłodnictwa.

W związku z tym jednak, że chłodziarki sprężarkowe i absorpcyjne dominują na rynku, w tym podrozdziale bardziej szczegółowo omówione zostanie ich porównanie. Na **Rysunku 1.** przedstawiono schemat ideowy urządzenia absorpcyjnego.



Rysunek 1. Schemat ideowy chłodziarki absorpcyjnej.

Chłodziarka absorpcyjna składa się z czterech głównych elementów: absorbera, desorbera (zwanego również generatorem lub warnikiem), skraplacza i parownika. W absorberze znajduje się roztwór absorbentu, do którego z parownika dociera gazowy absorbat (czynnik chłodniczy). W absorberze następuje absorpcja par czynnika chłodniczego w absorbencie, czemu towarzyszy generowanie ciepła Q_a . Następnie roztwór ten, zwany roztworem bogatym (w dodatkową ilość absorbatu), pompowany jest do desorbera, przechodząc wcześniej przez wymiennik ciepła. W technologii chłodniczej wykorzystuje się pompy mechaniczne napędzane energią elektryczną lub pompy wykorzystujące różnicę ciśnień, nie wymagające udziału energii elektrycznej. Możliwe jest także wykorzystanie tzw. pomp bąbelkowych [11–13]. Na skutek ciepła Q_g w desorberze następuje odparowanie czynnika chłodniczego z roztworu bogatego, w wyniku czego otrzymuje się roztwór ubogi (z niewielką ilością czynnika chłodniczego). Roztwór ubogi zawracany jest przez wymiennik ciepła do absorbera, a odparowany absorbat w fazie gazowej kierowany jest do skraplacza, gdzie ulega skropleniu, któremu towarzyszy wydzielanie ciepła Q_c . Następnie, ciekły absorbat transportowany jest przez zawór rozprężny do parownika, gdzie w warunkach niskiego ciśnienia następuje jego odparowanie, a jego „chłodne” pary „pochłaniają” ciepło z otoczenia (Q_e), tym samym obniżając temperaturę otoczenia. Cykl zamyka się, gdy gazowy absorbat wraca do absorbentu. Desorber i skraplacz

pracują w warunkach wyższego ciśnienia niż absorber i parownik. Układ absorber - desorber zwany jest sprężarką termiczną i stanowi główną różnicę względem chłodziarek sprężarkowych, w których zainstalowana jest mechaniczna sprężarka.

Głównymi zaletami chłodziarek absorpcyjnych jest ich niezawodność; są to urządzenia niemal pozbawione awaryjnych elementów ruchomych, pracujących z dużą prędkością, charakteryzują się cichą pracą, łatwością konserwacji, a ich przewidywana żywotność wynosi 20–30 lat [14]. Odpowiedniki sprężarkowe, ze względu na występowanie mechanicznej sprężarki są bardziej zawodne, a ich praca jest głośniejsza. Dodatkowo, wykorzystywanie sprężarki mechanicznej wymaga wykorzystywania znacznej ilości energii elektrycznej, której w przypadku chłodziarek absorpcyjnych wykorzystuje się minimalne ilości lub w pewnych trybach, wcale. Do pracy jednostki absorpcyjnej wymagane jest dostarczenie ciepła, którego źródłem mogą być przykładowo spaliny silnika [15–17] czy odnawialne źródła energii (np. energia słoneczna i geotermalna) [18]. To sprawia, że system jest skuteczny w redukcji emisji CO₂ i obiecujący w kontekście oszczędzania energii [19]. Bardzo interesującą możliwością jest wykorzystanie tzw. ciepła odpadowego [20–24], będącego efektem różnych procesów technologicznych, które emitowane jest zwykle do środowiska jako odpad. Te gorące gazy, spaliny, oleje czy woda mogą być wykorzystane do odparowania czynnika chłodniczego. W ostatnich latach coraz częściej stosuje się kolektory słoneczne, wykorzystujące odnawialne źródło ciepła, szczególnie w takich miejscach na świecie, gdzie występuje duże nasłonecznienie [25–29]. Absorpcyjne systemy chłodnicze umożliwiają odzysk ciepła z praktycznie każdego systemu. W przypadku absorpcyjnego układu chłodniczego nie występują również straty cykliczne podczas pracy w trybie włącz - wyłącz, podczas której konwencjonalne systemy sprężarkowe wytwarzają dużą ilość ciepła odpadowego. Kolejną zaletą jest to, że absorpcyjne układy chłodnicze działają w oparciu o czynniki chłodnicze przyjazne dla środowiska, takie jak woda, minimalizując ich wpływ na warstwę ozonową i globalne ocieplenie. Niewątpliwe zalety zastosowania chłodziarek absorpcyjnych są jednak przesłonięte przez ich główną wadę – stosunkowo niską wartość współczynnika wydajności chłodniczej (ang. *Coefficient of Performance*, COP), która sprawia, że urządzenia te stosuje się znacznie rzadziej niż jednostki sprężarkowe. Parametr COP zostanie szczegółowo omówiony i zdefiniowany w dalszej części rozprawy doktorskiej. W przypadku chłodziarek sprężarkowych wartości parametru COP różnią się w zależności od czynnika chłodniczego i temperatury pracy i mieszczą się w zakresie od około 2 do około 6 [30], z kolei dla jednostek absorpcyjnych wartości te wynoszą od około 0,5 do około 0,8. Warto tutaj jednak odnotować możliwość modyfikacji konstrukcyjnych chłodziarek absorpcyjnych, które umożliwiają osiągnięcie wyższych wartości COP.

Chłodziarki absorpcyjne można klasyfikować na podstawie liczby poziomów odzysku ciepła w cyklu. Wyróżnia się pojedynczy efekt odzysku ciepła (*single effect absorption refrigerators*), podwójny efekt (*double effect*) potrójny efekt (*triple effect*) [31]. Każdy z tych trybów różni się sprawnością, zużyciem ciepła i temperaturą źródła ciepła. Dla pojedynczego efektu odzysku ciepła, ciepło dostarczane jest do jednego generatora (desorbera), gdzie odparowuje czynnik chłodniczy oraz wymagana jest niska temperatura źródła ciepła (ok. 80–120 °C). Tego typu urządzenia są przedmiotem prowadzonych przeze mnie prac badawczych. Dla podwójnego efektu wykorzystuje się dwa stopnie generatorów – główny i dodatkowy (wysoko- oraz niskotemperaturowy). Para powstająca w pierwszym generatorze oddaje ciepło w drugim generatorze, poprawiając jego sprawność. W tego typu układach wymagana jest wyższa temperatura źródła ciepła (ok. 140–200 °C). Z kolei w chłodziarkach absorpcyjnych z potrójnym efektem, wykorzystuje się wersję z trzema poziomami generatorów. Para z pierwszego generatora podgrzewa drugi, a z drugiego – trzeci, maksymalizując odzysk energii. W tym przypadku wymagane jest zastosowanie bardzo wysokich temperatur źródła ciepła (ok. 200–250 °C). Każdy dodatkowy efekt to wyższa sprawność i wyższa wartość COP [14]. Przykładowo dla układu bromolitowo-wodnego dla chłodziarki z pojedynczym efektem osiągane są wartości COP w zakresie (0,73 – 0,79), dla podwójnego efektu (1,22 – 1,42), podczas gdy użycie efektu potrójnego pozwala osiągnąć wartości COP w granicach (1,62 – 1,90) [32]. Oczywiście każdy dodatkowy generator zwiększa koszt początkowy urządzenia i wymaga większej przestrzeni do jego implementacji, co stanowi kolejną wadę chłodziarek absorpcyjnych. W związku z wysokim kosztem początkowym, dużymi gabarytami i stosunkowo niskimi wartościami współczynnika wydajności chłodniczej, urządzenia absorpcyjne stosuje się w specyficznych warunkach. Kluczowym aspektem wyboru między technologiami sprężarkowymi i absorpcyjnymi jest więc analiza warunków pracy – w miejscach z taną energią elektryczną i koniecznością wysokiej efektywności lepiej sprawdzają się systemy sprężarkowe, natomiast tam, gdzie można wykorzystać odpadową energię ciepłą, chłodziarki absorpcyjne okazują się korzystniejszym rozwiązaniem. Pomimo ich niższej sprawności, odpowiednio zaprojektowane systemy absorpcyjne mogą znacząco ograniczyć zużycie energii elektrycznej, co ma szczególne znaczenie w kontekście rosnących kosztów energii i dążenia do zwiększenia efektywności energetycznej w różnych sektorach gospodarki, a dzięki wykorzystaniu „darmowego” źródła ciepła koszt eksploatacyjny urządzenia może być niższy [33–36].

1.3. Zastosowanie chłodziarek absorpcyjnych

Pomimo przedstawionych powyżej wad, chłodziarki absorpcyjne stosowane są na szeroką skalę. Produkowane są przez wszystkie światowe duże koncerny technologiczne i konstrukcyjne, a zainteresowanie nimi stale rośnie [37]. Największy udział zastosowania chłodziarek absorpcyjnych ma miejsce w segmencie chemicznym, gdzie absorpcyjne jednostki stosuje się do klimatyzacji i chłodzenia procesowego np. chłodząc magazyny lub w browarnictwie [38,39]. W większości przypadków agregaty absorpcyjne wykorzystują tam energię ze strat ciepła, takich jak gorąca woda lub para. Urządzenia te są powszechnie wykorzystywane także w zakładach petrochemicznych i rafineriach, gdzie występują duże ilości ciepła odpadowego. Przykładowo, w rafineriach ropy naftowej generowane ciepło wykorzystuje się do zasilania chłodziarek absorpcyjnych, które schładzają procesowe płyny technologiczne, poprawiając efektywność energetyczną całego zakładu [40–44].

Rynek agregatów absorpcyjnych dzieli się na sektor mieszkaniowy, komercyjny i przemysłowy. Segment przemysłowy ma największy udział w przychodach na rynku, ale szacuje się, że segment komercyjny odnotuje coraz wyższy skumulowany roczny wskaźnik wzrostu (ang. *compound annual growth rate*, CAGR). W ostatnich latach wykonywano coraz więcej testów rzeczywistych chłodziarek absorpcyjnych w zastosowaniu komercyjnym w takich miejscach jak obszar Morza Śródziemnomorskiego, tereny Bliskiego Wschodu czy Dalekiej Azji [45–57]. Chłodziarki absorpcyjne są także stosowane w szpitalach, hotelach, centrach handlowych i biurach, gdzie ciepło odpadowe z systemów grzewczych może być wykorzystane do chłodzenia pomieszczeń lub dzięki wykorzystaniu zasilania ciepłem pochodzącym z systemów solarnych lub sieci ciepłowniczych. Dodatkowo, chłodziarki absorpcyjne stosowane są do chłodzenia ładunków w kontenerach transportowych, zwłaszcza tam, gdzie energia elektryczna jest trudno dostępna. Na przykład w transporcie farmaceutyków chłodnie absorpcyjne mogą być zasilane ciepłem z silników spalinowych pojazdów lub statków, co redukuje zużycie paliwa [58–60]. Chłodziarki absorpcyjne są również wykorzystywane w systemach trójgeneracji tj. w procesach jednoczesnej produkcji energii elektrycznej, ciepła oraz chłodu w jednym układzie technologicznym, co pozwala na maksymalne wykorzystanie paliwa i zwiększenie efektywności energetycznej. System ten opiera się na kogeneracji (ang. *Combined Heat and Power*, CHP), gdzie ciepło odpadowe z produkcji energii elektrycznej jest wykorzystywane do ogrzewania lub dalszej konwersji na chłód przy użyciu agregatów absorpcyjnych. Trójgeneracja znajduje zastosowanie w obiektach przemysłowych, szpitalach, centrach handlowych czy hotelach, gdzie istnieje jednoczesne

zapotrzebowanie na prąd, ciepło i chłód, co znacząco redukuje koszty operacyjne i emisję zanieczyszczeń. Przykładem są elektrociepłownie, które w okresach letnich, gdy zapotrzebowanie na ciepło spada, mogą przekształcać nadmiar energii cieplnej w chłód, wykorzystywany np. do klimatyzacji dużych obiektów [61–63].

1.4. Pary robocze stosowane w chłodnictwie absorpcyjnym

W technologii chłodnictwa absorpcyjnego stosuje się pary robocze, składające się z układu {absorbent + absorbat (czynnik chłodniczy)}. Dwie powszechnie stosowanymi na skalę przemysłową parami roboczymi w chłodnictwie absorpcyjnym są {bromek litu + woda} oraz {woda + amoniak}. Każda z nich charakteryzuje się unikalnymi właściwościami, które determinują ich zastosowanie i efektywność. Główną zaletą zastosowania bromku litu jest jego wysoka higroskopijność, lepsza rozpuszczalność w wodzie czy mniejsza korozyjność w porównaniu do innych soli nieorganicznych. Bromolitowo – wodne chłodziarki absorpcyjne charakteryzuje wysoka efektywność pracy w temperaturach typowych dla chłodzenia komfortowego (układach klimatyzacji), brak toksyczności czy zagrożenia wybuchem. Woda jako czynnik roboczy posiada wysoką wartość entalpii parowania, dzięki czemu wydajnie pochłaniane jest ciepło z otoczenia oraz pojemności cieplnej, determinującej szybkość wymiany ciepła np. w wymienniku cieplnym. Jednak układ {LiBr + woda} nie jest pozbawiony istotnych wad, do których zaliczyć należy wysoką cenę bromku litu (ze względu na ograniczone zasoby i powszechne wykorzystywanie litu np. do produkcji baterii litowo-jonowych). Ponadto, mimo, że rozpuszczalność LiBr w wodzie jest wyższa niż innych soli nieorganicznych, takich jak chlorek sodu czy potasu, a korozyjność mniejsza, w dalszym ciągu dużym problemem w użytkowaniu jest krystalizacja soli w obiegu oraz korozyjność wobec elementów strukturalnych chłodziarki. Dodatkowo obecność wody limituje możliwość zastosowania tej pary roboczej do chłodzenia poniżej 0 °C oraz wymusza utrzymywanie wysokiej próżni w układzie, gdyż woda wrze w tym systemie przy bardzo niskim ciśnieniu. Ponadto, systemy oparte na wodnym roztworze bromku litu wymagają stosunkowo wysokiej temperatury źródła ciepła, co może ograniczać ich zastosowanie tam, gdzie dostępne są tylko niskotemperaturowe źródła ciepła odpadowego.

Drugą powszechnie stosowaną parą roboczą jest układ {woda + amoniak}, wykorzystywaną głównie w chłodnictwie przemysłowym, kriogenice oraz w systemach chłodniczych niezależnych od energii elektrycznej. Układ ten umożliwia chłodzenie poniżej 0 °C. Amoniak cechuje się odpowiednimi parametrami termodynamicznymi; ma wysoką entalpię parowania, paruje przy wyższych ciśnieniach niż woda, ma niską lepkość oraz

odpowiednią przewodność cieplną. W parze tej nie występuje również problem z krystalizacją. Jednak w związku z tym, że obie substancje są lotne, w desorberze należy umieścić kolumnę rektyfikacyjną, w celu oddzielenia dwóch lotnych składników, co zwiększa gabaryty i koszt jednostki, mimo to, że obie substancje są relatywnie tanie. Dodatkowo, amoniak jest substancją toksyczną i palną, co stanowi istotne zagrożenie w przypadku wycieku (wymagana stała kontrola szczelności układu), a także wymagane jest stosowanie materiałów odpornych na korozję, ponieważ w połączeniu z wodą może tworzyć agresywne środowisko chemiczne. Oba układy, o czym wspomniano w poprzednim rozdziale, pozwalają na uzyskanie stosunkowo niskich wartości współczynnika wydajności chłodniczej względem chłodziarek sprężarkowych. Reasumując, obie pary robocze stosowane powszechnie w technologii chłodnictwa absorpcyjnego mają wady i istotne ograniczenia, co stwarza szerokie okoliczności skłaniające do poszukiwania skuteczniejszych alternatyw lub modyfikacji istniejących par roboczych.

1.5. Nowe pary robocze

W celach poszukiwania możliwości osiągnięcia wyższych współczynników chłodniczych i wyeliminowania wad konwencjonalnych układów stosuje się (biorąc pod uwagę same pary robocze, a nie rozwiązania techniczne) dwie strategie. Pierwszą jest modyfikacja istniejących już par roboczych w celu eliminacji głównych problemów, takich jak na przykład krystalizacja bromku litu w obiegu. Polega ona na wprowadzeniu dodatku innej substancji, która zwiększa wzajemną rozpuszczalność w układzie. Przykładami tego typu substancji mogą być: oktan-1-ol, oktan-2-ol, oktan-3-ol, 2-etyloheksan-1-ol [64], glikol etylenowy, jodek litu, chlorek cynku [65], mrówczan sodu, mrówczan potasu [66], octan potasu, mleczan sodu [67], azotan(V) litu [68], azotan(V) wapnia [69], etanoloamina, propano-1,3-diol [70], dietanoloamina [71], etyloamina [72], etery koronowe: 1,4,7,10-tetraoksacyklo-dodekan, (12-korona-4), 1,4,7,10,13-penta-oksacyklopentadekan, (15-korona-5), 1,4,7,10,13,16-heksaoksacyklooktadekan, (18-korona-6), propan-1,2,3-triol, glikol trietylenowy, glikol dietylenowy [73], czy różnego rodzaju ciecze jonowe [74–76].

Drugim podejściem jest znalezienie nowych, alternatywnych par roboczych. Dotychczas zaproponowano między innymi takie układy {absorbent + absorbent}, jak: {mrówczan potasu + woda} [77], {bromek cynku + aceton} [78], {woda + metyloamina} [79], {azotan(V) litu + amoniak}, {tiocyjanian sodu + amoniak} [80,81], {bromek litu + metanol} [82], {chlorek litu + metanol} [83], czy {dimetyloformamid (DMF) + dichlorodifluorometan (R-21)}, {dimetyloformamid (DMF) + chlorodifluorometan (R-22)}, {eter dimetylowy glikolu tetraetylenowego

{DMETEG} + dichlorofluorometan (R-21)} [84], {DMETEG + difluorometan (R-32)}, {DMETEG + 1,1-difluoroetan (R152a)}, {DMETEG + fluoroetan (R161)} w układach hybrydowych [85].

Testom poddawano również ciecze jonowe z różnymi absorbatami: {heksafluorofosforan 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy, [HMIM][PF₆], tetrafluoroboran 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy, [HMIM][BF₄], trifluorometanosulfonian 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy, [HMIM][TfO], + 2,3,3,3-tetrafluoropropen (R1234yf)} [86], {bis(trifluorometylosulfonylo)imid 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy [HMIM][NTf₂] + 1,1-difluoroetan (R152a)} [87], {bis(trifluorometylosulfonylo)imid 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, [EMIM][NTf₂], tiocyjanian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, [EMIM][SCN] + amoniak} [88], {dimetylofosforan 1,3-dimetyloimidazoliowy [MMIM][DMP], tetrafluoroboran 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, [EMIM][BF₄], octan *N,N*-dimetylo-*N*-(2-hydroksyetylo)amoniowy, [N_{0,1,1,2}OH][AcO] + amoniak} [89], {heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, [BMIM][PF₆] + 1,1,2,2-tetrafluoroetan (R134)} [90], {tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, [BMIM][BF₄], heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, [BMIM][PF₆], bis(trifluorometylosulfonylo)imid 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, [BMIM][NTf₂] + eter dimetylowy} [91], {tetrafluoroboran 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy, [HMIM][BF₄], heksafluorofosforan 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy, [HMIM][PF₆], bis(trifluorometylosulfonylo)imid 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy, [HMIM][NTf₂] + eter dimetylowy} [92], {tetrafluoroboran 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy, [OMIM][BF₄] + cis-1,3,3,3-tetrafluoropropen (R1234ze(Z))} [93], a także {imidazoliowe ciecze jonowe + metanol lub amoniak} [94], {bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowe ciecze jonowe + dwutlenek węgla} [95], {imidazoliowe ciecze jonowe + dwutlenek węgla} [96, 97], czy {imidazoliowe, amoniowe, piperidyniowe, pyrrolidyniowe, morfoliniowe, pirydyniowe ciecze jonowe + woda} [98–101].

Zauważyć zatem można, że istnieje obszerna ilość badań w tym obszarze. Nie wszystkie z zaproponowanych par roboczych pozwalały na osiągnięcie wysokich wartości współczynnika wydajności chłodniczej, lecz zaproponowano także takie, dla których COP był wyższy niż w układzie {LiBr + woda}. Przykładowo dla układu {bromek cynku + aceton}, COP wynosił około 0,4 [78], {woda + metyloamina}, 0,5, natomiast dla układu {azotan(V) litu + amoniak}, 0,625. Dla układu {tiocyjanian sodu + amoniak}, COP = 0,639, z kolei dla konwencjonalnego układu {woda + amoniak}, COP = 0,616 [80,81]. W układach hybrydowych {DMETEG + fluoroetan (R161)}, COP wynosił 0,555 oraz 0,685 w zależności od temperatur pracy elementów chłodziarki [85]. W przypadku cieczy jonowych dla układu {[BMIM][BF₄] + eter dimetylowy}, COP = 0,785, dla {[BMIM][PF₆] + eter dimetylowy}, COP = 0,756,

a dla {[BMIM][NTf₂] + eter dimetylowy}, COP = 0,701 [91]. Z kolei dla układu {[HMIM][BF₄] + eter dimetylowy}, COP = 0,592, dla {[HMIM][PF₆] + eter dimetylowy}, COP = 0,582, dla {[HMIM][NTf₂] + eter dimetylowy}, COP = 0,584 [92], dla {[OMIM][BF₄] + R1234ze(Z)}, COP = 0,516 [93]. W przypadku niektórych układów {ciecz jonowa + woda}, wartości COP wynosiły: {dimetylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, [EMIM][DMP] + woda}, COP = 0,645, {octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, [EMIM][AcO] + woda} COP = 0,917, {metanosulfonian *N,N*-dietylo-*N*-metyloamoniowy, [N_{2,2,1,0}][MeSO₄] + woda}, COP = 0,709, a dla konwencjonalnego układu {LiBr + woda}, COP = 0,780 [101]. Wymienione wartości teoretycznego COP były wyznaczone przez różnych autorów z wykorzystaniem różnych modeli, jednak wskazują na to, że istnieją układy wykazujące obiecujące wartości COP, konkurencyjne dla tych otrzymywanych dla układów konwencjonalnych.

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej podjęto się zastosowania drugiej strategii – znalezienia nowych par roboczych. Przy wykorzystaniu danych literaturowych równowag fazowych (para – ciecz) oraz obliczeń COP dla rozpuszczalników polarnych, jak również w oparciu o charakterystykę termodynamiczną, termofizyczną i fizykochemiczną, obliczone wartości teoretycznego współczynnika wydajności chłodniczej dla par roboczych {ciecz jonowa + alkohol etylowy}, wytypowano układy o wysokim potencjale do zastosowania w technologii chłodnictwa absorpcyjnego.

Ciecze jonowe (*ang. Ionic Liquids, ILs*) to organiczne związki chemiczne, składające się wyłącznie jonów. Ta grupa związków charakteryzuje się obecnością dużych, asymetrycznych kationów organicznych oraz anionów o różnej budowie, zarówno organicznych, jak i nieorganicznych. Specyficzna budowa ILs odpowiada za ich niską temperaturę topnienia, ponieważ duże, nieupakowane jony utrudniają tworzenie uporządkowanej sieci krystalicznej, charakterystycznej dla typowych soli. Jedną z najbardziej charakterystycznych właściwości cieczy jonowych jest ich wyjątkowo niska prężność pary, co oznacza, że praktycznie nie odparowują, nawet w podwyższonych temperaturach. Właściwość ta sprawia, że mogą być odpowiednim absorbentem w technologii chłodnictwa absorpcyjnego. Ich wysoką stabilność termiczną, często sięgającą nawet kilkuset stopni Celsjusza, zawdzięczają silnym oddziaływaniom jonowym, które utrzymują ich strukturę w szerokim zakresie temperatury. Zdolność do rozpuszczania szerokiego spektrum substancji, w tym gazów, umożliwia efektywne pochłanianie amoniaku, wody czy innych czynników chłodniczych. Wysoka polarność sprawia, że dobrze wiążą się z rozpuszczonymi molekułami. Możliwość regulowania ich właściwości poprzez dobór odpowiednich anionów i kationów pozwala na optymalizację struktury cieczy jonowej w celu znalezienia odpowiedniej do procesu absorpcji dla konkretnych

zastosowań. Obliczenia teoretycznego współczynnika wydajności chłodniczej opublikowane przez wielu autorów wykazały, że układy, w których ciecze jonowe stanowią absorbent pozwalają na osiągnięcie wysokich wartości COP, co zostało na kilku przykładach przedstawione powyżej. Oczywiście każda implementacja nowych płynów roboczych na skalę przemysłową musi być opłacalna ekonomicznie. Ciecze jonowe uznaje się za związki dość drogie (np. cena dietylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego 470,93 zł za 100 g, IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH), jednak warto zaznaczyć, że kombinacji kation – anion może być niezwykle wiele, a nie wszystkie substraty do syntezy cieczy jonowych są drogie. Stosowane obecnie układy konwencjonalne wykorzystują bromek litu, który również nie jest tanią solą, a układy amoniakalno-wodne wymagają zastosowania kolumny rektyfikacyjnej, co zwiększa koszt urządzenia. Analizy ekonomiczne wykazały, przykładowo, że stosując na skalę przemysłową parę roboczą {tiocyjanian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, [EMIM][SCN] + amoniak} uzyskuje się oszczędności energii na poziomie 42 % oraz oszczędności ekonomiczne wynoszące 29 % względem układu konwencjonalnego {woda + amoniak} [102]. Inne analizy ekonomiczne wykazują również, że zastosowanie niektórych par roboczych, zawierających ciecze jonowe w odpowiednich warunkach pracy umożliwiają uzyskanie niższych wartości okresu zwrotu (ang. *payback period*) względem odpowiedników konwencjonalnych [76, 87–89].

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej przeprowadzono badania z użyciem etanolowych roztworów cieczy jonowych z anionami: dimetylo-, dietylofosforanowym, tricyjano-metankowym, tiocyjanianowym i dicyjanoamidowym oraz kationami morfoliniowym, amoniowym, pyrolidyniowym, pirydyniowym, imidazoliowym, piperydyniowym i cholinowym. Dimetylofosforanowe ciecze jonowe wyselekcjonowano na podstawie porównania danych eksperymentalnych równowag fazowych para – ciecz (VLE) w układach {IL + etanol} oraz obiecujących wartości współczynników COP uzyskanych dla wodnych roztworów tej klasy cieczy jonowych, które określono na podstawie obliczeń przeprowadzonych w Katedrze Chemii Fizycznej PW. W oparciu o obszerny przegląd literatury i eksperymentalne dane równowag fazowych (para – ciecz) w układach dwuskładnikowych cieczy jonowych z wodą wyznaczono wartości COP dla 48 układów. Z przeprowadzonych obliczeń wynikało, że zastosowanie dimetylofosforanowych cieczy jonowych w układzie z wodą, jako potencjalnym czynnikiem obiegowym pozwoliło na osiągnięcie wysokich wartości COP oraz niskich wartości współczynnika cyrkulacji, f , co jest korzystne z aplikacyjnego punktu widzenia. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że najwyższe wartości COP wykazują wodne roztwory następujących cieczy jonowych: [EMIM][AcO]

(COP = 0,917; $f = 10,2$), $[N_{0,1,2,2}][CH_3SO_3]$ (COP = 0,709; $f = 7,2$), $[BMIM][Br]$ (COP = 0,666, $f = 15,9$) oraz $[MMIM][DMP]$ (COP = 0,645; $f = 5,7$), a najniższe dla $[EMIM][BF_4]$ (COP = 0,095; $f = 93,5$), $[BMPiP][DCA]$ (COP = 0,165; $f = 28,7$) oraz $[C_1C_{20H}IM][BF_4]$ (COP = 0,172; $f = 8,2$). Dla porównania wartość COP dla układu $\{LiBr + \text{woda}\}$ wynosi 0,780, a współczynnik f jest równy 4,1 [101]. Ponadto stwierdzono, że dla układów wodnych cieczy jonowych z krótkimi łańcuchami alkilowymi wyznaczone wartości współczynników COP są wyższe. Wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego w kationie cieczy jonowej obserwowano obniżenie wartości COP. Dodatkowo, wprowadzenie grupy hydroksylowej w kationie cieczy jonowej powoduje obniżenie wartości COP. Analiza przeprowadzonych obliczeń wykazała, że octanowe ciecze jonowe pozwalają na osiąganie wysokich wartości COP, lecz ze względu na wyższe koszty produkcji (bardziej skomplikowane syntez) czy korozyjność, do dalszych badań wybrano ciecze jonowe z anionem fosforanowym. Związki dobrano w taki sposób, aby możliwe było określenie wpływu struktury cieczy jonowych, w tym rdzenia kationu, długości łańcucha alifatycznego w kationie oraz struktury anionu na wzajemne oddziaływania z etanolem, a co za tym idzie na mierzone właściwości termodynamiczne i fizykochemiczne, a ostatecznie na wartość parametrów COP i f , kluczowych z punktu widzenia aplikacyjności analizowanych układów w technologii chłodnictwa absorpcyjnego.

W podejmowanej pracy badawczej jako czynnik obiegowy zaproponowano etanol z kilku powodów: (1) ze względu na niewielką ilość (względem układów z innymi rozpuszczalnikami, takimi jak woda, metanol czy eter dietylowy) danych eksperymentalnych istotnych wielkości fizykochemicznych i termodynamicznych z punktu widzenia ich zastosowania w technologii chłodnictwa absorpcyjnego, (2) braku kompleksowych badań nad możliwością implementacji takich układów w tej technologii oraz (3) bardzo niewielką ilość publikacji, w których znaleźć można obliczenia teoretycznego COP. Ponadto (4) zastosowanie etanolu w miejsce wody w parach roboczych daje możliwość wyeliminowania problemów występujących w układach konwencjonalnych oraz potencjalnego połączenia zalet obu układów.

Niska temperatura krystalizacji etanolu ($T = -114\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T = 159,15\text{ K}$, $p = 1\text{ atm}$) [110] umożliwia chłodzenie poniżej $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, dobra rozpuszczalność etanolu w większości cieczy jonowych oraz niska temperatura topnienia cieczy jonowych eliminować może problemy związane z krystalizacją soli w obiegu. Pomijanie niska prężność pary cieczy jonowych eliminuje konieczność zastosowania kolumny rektyfikacyjnej. Dodatkowo, temperatura wrzenia i prężność pary, jak również parametry transportowe, takie jak lepkość i gęstość układu dwuskładnikowego z cieczą jonową są niższe niż w przypadku wody. Oczywiście jednocześnie świadomym należy być ograniczeń zastosowania etanolu, do których niewątpliwie zaliczyć

należy niską przewodność cieplną i entalpię parowania. Jednak dopiero obliczenia teoretycznych współczynników wydajności chłodniczej takich układów mogą jednoznacznie potwierdzić lub odrzucić tezę o zasadności dalszych badań i prób implementacji takich układów. Warto byłoby także przeprowadzić badania rzeczywistego obiegu chłodniczego z użyciem zaproponowanych par roboczych z wykorzystaniem realnej jednostki absorpcyjnej. Badania przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej mają charakter badań podstawowych, w których analizuje się wpływ elementów strukturalnych cieczy jonowych na badane wielkości, jak również analizowany jest potencjał implementacyjny na większą skalę technologiczną.

1.6. Współczynnik wydajności chłodniczej

Na **Rysunku 2.** przedstawiono odwracalny absorpcyjny obieg chłodniczy w układzie współrzędnych temperatura – entropia (T - S).

Wykonując bilans cieplny obiegu otrzymujemy zależność:

$$Q_g + Q_e + W_p = Q_c + Q_a, \text{ gdzie} \quad (1)$$

$$Q_g = Q_a + l_a \text{ oraz } Q_c = Q_e + l_c, \quad (2)$$

$$\text{a zatem: } l_a = l_c \quad (3)$$

Bilans ten mówi nam, że praca sprężania w obiegu chłodniczym jest równa pracy wytworzonej w obiegu napędowym.

Współczynnik wydajności chłodniczej obiegu chłodniczego (5-6-7-8) wynosi:

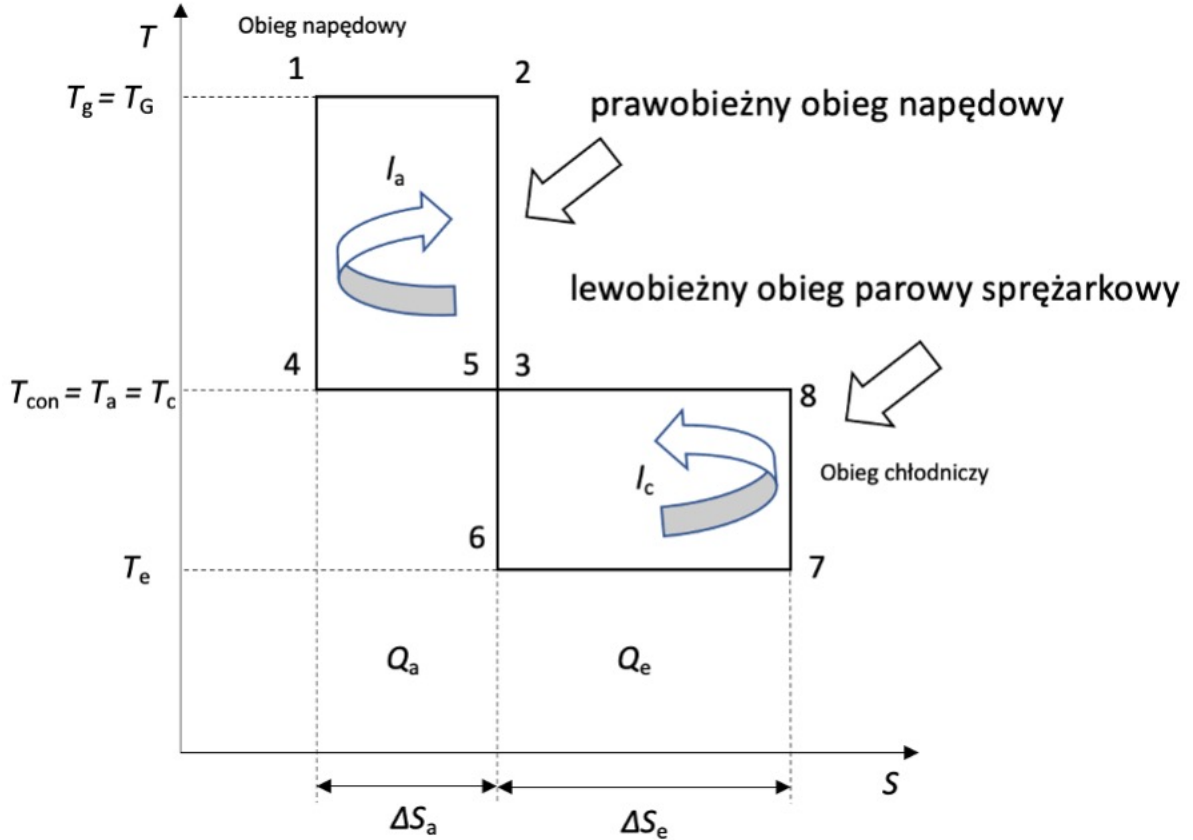
$$\varepsilon_c = \frac{Q_e}{l_c} \quad (4)$$

A sprawność η wytworzenia mocy napędowej w obiegu pracującym (1-2-3-4) między temperaturami T_g oraz T_a wynosi:

$$\eta_{ca} = \frac{l_a}{Q_g} \quad (5)$$

Ponieważ $Q_e = \varepsilon_c l_c$ oraz $Q_g = \frac{l_a}{\eta_{ca}}$, więc współczynnik wydajności chłodniczej odwracalnego urządzenia absorpcyjnego (ε_{ca}, COP) wynosi

$$\varepsilon_{ca} = \frac{Q_e}{Q_g} = \varepsilon_c \eta_{ca} \quad (6)$$



Rysunek 2. Odwracalny absorpcyjny obieg chłodniczy w układzie współrzędnych T - S . T_e – temperatura parowania, T_{con} – temperatura skraplania, T_a – temperatura absorpcji, T_c – temperatura czynnika chłodniczego, T_g – temperatura w generatorze, T_G – temperatura medium grzewczego, Q_a – ciepło absorpcji, Q_e – ciepło parowania, Q_c – ciepło skraplania.

Z uwagi na fakt, że obieg ten jest obiegiem odwracalnym (idealnym) temperatura skraplania, T_{con} równa jest temperaturze absorpcji T_a i jednocześnie równa temperaturze płynu chłodzącego T_c . Założywszy równość temperatur $T_{con} = T_a = T_c$ oraz $T_g = T_G$, otrzyma się relację:

$$\eta_{ca} = \frac{l_a}{Q_g} = \frac{(T_G - T_c)\Delta S_a}{T_G \Delta S_a} = \frac{T_G - T_c}{T_G} \quad (7)$$

oraz

$$\varepsilon_c = \frac{T_e}{T_c - T_e} \frac{T_G - T_c}{T_G} \quad (8)$$

Zatem obieg absorpcyjnego urządzenia chłodniczego jest złożeniem dwóch obiegów Carnota: lewobieżnego obiegu parowego sprężarkowego 5-6-7-8 oraz prawobieżnego obiegu napędowego 1-2-3-4.

Ważnym parametrem w technologii chłodnictwa absorpcyjnego jest wielokrotność cyrkulacji roztworu (współczynnik cyrkulacji), będący stosunkiem strumienia masy ciekłego roztworu do strumienia masy pary czynnika chłodniczego. Wskaźnik ten zależy od stężeń. Umożliwia dokonanie analizy termodynamicznej obiegu absorpcyjnego urządzenia chłodniczego w odniesieniu do jednostkowego strumienia masy czynnika chłodniczego wrzącego w parowniku.

Dokonując bilansu strumieni masy roztworu cieczy jonowej w alkoholu etylowym oraz parowego czynnika chłodniczego otrzymujemy:

$$\dot{m}_b = \dot{m} + \dot{m}_u \quad (9)$$

gdzie $\dot{m}$ - strumień masy pary czynnika chłodniczego [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$], $\dot{m}_b$ - strumień masy ciekłego roztworu bogatego (w rozpuszczony absorbat) [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$], $\dot{m}_u$ - strumień masy ciekłego roztworu ubogiego (w absorbat) [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$].

Wielokrotność cyrkulacji roztworu bogatego wynosi:

$$f = \frac{\dot{m}_b}{\dot{m}} \quad (10)$$

A roztworu ubogiego:

$$\frac{\dot{m}_u}{\dot{m}} = f - 1 \quad (11)$$

Po uwzględnieniu wartości stężeń cieczy jonowych w roztworze, można zapisać następujące równanie bilansu strumienia masy cieczy jonowej:

$$\dot{m}_b \xi_b = \dot{m} \xi + \dot{m}_u \xi_u \quad (12)$$

gdzie ξ – stężenie masowe czynnika chłodniczego w parze wypływającej z generatora, ξ_u – stężenie masowe roztworu ubogiego, ξ_b – stężenie masowe roztworu bogatego

W związku z tym, że para nie zawiera soli ($\xi = 0$), otrzymuje się równania:

$$\dot{m}_b \xi_b = \dot{m}_u \xi_u \quad (13)$$

$$\dot{m}_b \xi_b = (\dot{m}_b - \dot{m}) \xi_u \quad (14)$$

Dzieląc powyższe równanie przez strumień masy czynnika chłodniczego $\dot{m}$, otrzymuje się zależność na wielokrotność cyrkulacji (współczynnik cyrkulacji):

$$f = \frac{\xi_u}{\xi_u - \xi_b} \quad (15)$$

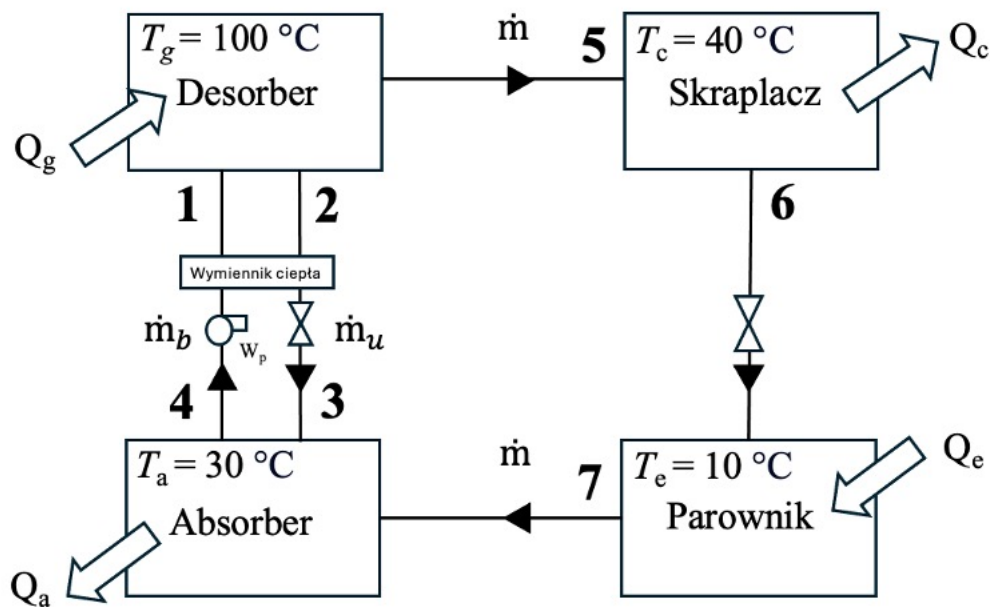
oraz

$$f - 1 = \frac{\xi_b}{\xi_u - \xi_b} \quad (16)$$

Wykonując dalej bilanse energetyczne poszczególnych elementów urządzenia absorpcyjnego, założywszy, że sprawność wymiany ciepła w wymienniku ciepła wynosi jedność, równanie bilansu energetycznego wynosi:

$$Q_h = (H_2 - H_3) \dot{m}_u = (H_1 - H_4) \dot{m}_b - W_p \quad (17)$$

gdzie H to wartości entalpii z indeksami odpowiadającymi konkretnym stanom termodynamicznym zgodnym z **Rysunkiem 3**.



Rysunek 3. Schemat ideowy chłodziarki absorpcyjnej z założonymi do obliczeń temperaturami oraz numeracją wlotu i wylotu strumienia.

Z powyższego równania (17) otrzymać można entalpię wlotową generatora H_1 :

$$H_1 = H_4 + (H_2 - H_3) \left(1 - \frac{1}{f}\right) + \frac{W_p}{\dot{m}} \quad (18)$$

gdzie W_p - moc pompowania roztworu. Z bilansu energii wokół generatora, ciepło doprowadzone do generatora, Q_g wyrażone jest jako:

$$Q_g = H_5 \dot{m} + H_2 \dot{m}_u - H_1 \dot{m}_b \quad (19)$$

Podstawiając pod H_1 wyrażenie na bilans energetyczny otrzymujemy:

$$\frac{Q_g}{\dot{m}} = H_5 - H_4 f + H_3 (f - 1) - \frac{W_p}{\dot{m}} \quad (20)$$

Ciepło oddawane w absorberze wyrażamy jako:

$$\frac{Q_a}{\dot{m}} = H_3 (f - 1) + H_7 - H_4 f \quad (21)$$

Z kolei ciepło skraplacza i parownika na jednostkę przepływu masy wynoszą:

$$\frac{Q_c}{\dot{m}} = H_5 - H_6 \quad (22)$$

$$\frac{Q_e}{\dot{m}} = H_7 - H_6 \quad (23)$$

Podstawiając teraz powyższe wyrażenia pod zdefiniowane już wyrażenie na COP (zakładając, że moc pompowania roztworu, W_p , jest zwykle znacznie mniejsza niż Q_g i zwyczajowo wartość ta jest pomijana), otrzymujemy:

$$COP = \frac{H_7 - H_6}{H_5 + H_3(f - 1) - H_4f} \quad (24)$$

Entalpie we wszystkich lokalizacjach wraz ze współczynnikiem cyrkulacji (a co za tym idzie ułamkami wagowymi) obliczone zostały przy wykorzystaniu parametrów otrzymanych z korelacji danych izotermicznych równowag fazowych para - ciecz (VLE) wykonanych za pomocą równania stanu Redlicha-Kwonga [103].

Równanie Redlicha-Kwonga ma postać:

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} \quad (25)$$

Parametry $a(T)$ i b mają postać:

$$a_{i,j}(T) = 0,427480 \frac{R^2 T_{ci,j}^2}{P_{ci,j}} \alpha_{i,j}(T) \quad (26)$$

$$b_{i,j} = 0,08664 \frac{RT_{ci,j}}{P_{ci,j}} \quad (27)$$

Dodatkowo założono temperaturową zależność parametru a opisaną przez funkcję $\alpha(T)$, której zastosowanie zaproponował Yokozeki [104]:

$$\alpha_{i,j}(T) = \sum_{k=0}^{\leq 3} \beta_k \left(\frac{T_{ci,j}}{T} - \frac{T}{T_{ci,j}} \right)^k \quad (28)$$

Parametry a i b dla **czystych składników** i,j (cieczy jonowej i etanolu) zostały obliczone wykorzystując dane parametrów krytycznych etanolu, wynoszących ($T_c = 514$ K, $p_c = 61,37$ bar) [105] oraz przy wykorzystaniu zaproponowanego przez Valderramę [106] modelu wykorzystującego metodę udziałów grupowych w przypadku określania parametrów krytycznych cieczy jonowych. Korelacja danych VLE czystych składników pozwoliła na uzyskanie dobieralnych parametrów β_k , gdzie $k = 0, 1, 2, 3$. Dla etanolu wynosiły one $\beta_0 = 1, \beta_1 = 0,7056, \beta_2 = 0,0566, \beta_3 = -0,0650$, a dla cieczy jonowych przyjęto, że $\beta_0 = \beta_1 = 1$ i $\beta_2 = \beta_3 = 0$, chyba, że dostosowanie β_1 skutkowało dokładniejszym dopasowaniem modelu do eksperymentalnych danych VLE.

W przypadku uzyskania parametrów a i b **mieszaniny** w fazie ciekłej (w fazie gazowej $y_{EtOH} = 1, y_{IL} = 0$, więc $a_{vap} = a_{EtOH}, b_{vap} = b_{EtOH}$) {ciecz jonowa + etanol} zastosowano tradycyjne reguły mieszania vdW1 (van der Waals one-fluid) z wyrazami krzyżowymi obliczonymi na podstawie reguł Lorentza-Berthelota skorygowanych o poprawki binarne zależne od temperatury. W mieszaninie parametry a i b przyjmowały zatem postać:

$$a_{mix} = x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 \sqrt{a_1 a_2} (1 - k_{12}) f_{12}(T) + x_2^2 a_2 \quad (29)$$

$$b_{mix} = x_1^2 b_1 + \frac{1}{2} (b_1 + b_2) (1 - k_{12}) (1 - m_{12}) x_1 x_2 + x_2^2 b_2 \quad (30)$$

$$f_{12}(T) = 1 + \frac{\tau_{12}}{T/K}, \quad (31)$$

gdzie:

$$\tau_{12} = \tau_{21}; \tau_{11}, \tau_{22} = 0 \quad (32)$$

$$k_{12} = k_{21}, \text{ gdzie } k_{11} = 0 \quad (33)$$

$$m_{12} = m_{21} \quad m_{11} = 0 \quad (34)$$

gdzie x_1 i x_2 to ułamki molowe etanolu i cieczy jonowej w fazie ciekłej.

Wszystkie parametry dobieralne dla mieszaniny k_{12} , m_{12} and τ_{12} oraz parametr β_1 dla niektórych cieczy jonowych zostały dopasowane do eksperymentalnych danych VLE przy użyciu nieliniowej metody najmniejszych kwadratów Levenberga – Marquarta, wykorzystując kod napisany za pomocą programu MATLAB (MathWorks, Inc.; wersja 2023b) przez dr. hab. inż. Kamila Paduszyńskiego, prof. uczelni, a funkcją celu była suma kwadratów różnic między ciśnieniami obliczonymi a eksperymentalnymi. Posiadając dobieralne parametry k_{12} , m_{12} , τ_{12} i β_1 , zgodnie ze zdefiniowanym wyżej współczynnikiem wydajności chłodniczej należy policzyć entalpie. Entalpia, w związku z tym, że jest funkcją stanu, zależy jedynie od parametrów, które opisują mieszaninę lub substancję w konkretnym stanie, a nie od tego, jak ten stan został osiągnięty. W przypadku obliczeń COP entalpie obliczano w taki sposób, że drogą jest przejście przez stan gazu doskonałego, w którym zmiany temperatury, ciśnienia i składu można w łatwy sposób obliczyć, a następnie wykorzystać właściwość resztkową przy stałym składzie w celu uzyskania rzeczywistej zmiany właściwości, obliczając dla gazu doskonałego pojemność cieplną wykorzystując metodę Harrisona-Seatona [107] dla cieczy jonowych. Do obliczeń przyjęto temperatury pracy elementów chłodziarki: generatora 100 °C, absorbera 30 °C, skraplacza 40 °C oraz parownika 10 °C, a szybkość cyrkulacji czynnika chłodniczego wynosiła 1 kg·s⁻¹.

2. Metoda naukowa, hipoteza badawcza

W ramach rozważań nad tematyką podejmowaną w niniejszej rozprawie doktorskiej, dokonano zdefiniowania procesu metody naukowej, która składa się z kilku kroków, które następują po sobie w logicznej kolejności. Na proces metody naukowej składają się zatem:

1. Obserwacja.
2. Formułowanie pytania badawczego.
3. Formułowanie hipotezy badawczej.
4. Przeprowadzanie eksperymentów.
5. Analiza wyników.
6. Weryfikacja hipotezy.
7. Formułowanie wniosków i publikacja wyników.

Pierwszym krokiem jest **obserwacja**, która pozwala na identyfikację problemu lub zjawiska, które wymaga wyjaśnienia i może być spontaniczna lub wynikać z wcześniejszej wiedzy naukowej. W przypadku prowadzonych przeze mnie rozważań, obserwacja polega na stwierdzeniu, że chłodziarki sprężarkowe wymagają użycia znacznych ilości energii elektrycznej, którą należy wytworzyć przy użyciu różnego rodzaju źródeł energii, w tym nieodnawialnych. Z kolei alternatywnym rozwiązaniem jest zastosowanie chłodziarek absorpcyjnych, niewymagających wykorzystania energii elektrycznej, które jednak nie pozwalają na uzyskanie tak wysokich wartości współczynnika wydajności chłodniczej jak ich odpowiedniki sprężarkowe, a pary robocze w nich wykorzystywane są problematyczne z powodu toksyczności czy krystalizacji soli w obiegu chłodniczym, a także w związku z problemami z jej pozyskiwaniem. Obserwacja ta prowadzi do formułowania **pytań badawczych**, których w kontekście podejmowanej tematyki zadać można co najmniej kilka. Tezie, że obecnie stosowane konwencjonalne pary robocze w chłodnictwie absorpcyjnym opłaca się wykorzystywać na wielką skalę w przemyśle (skoro robią to największe firmy technologiczne, a więc *pary robocze są dostatecznie odpowiednie*), można przeciwstawić antytezę, która głosi, że dokładnie te same pary robocze pozwalają na uzyskanie wyraźnie niższych wartości COP względem odpowiedników sprężarkowych. Ponadto aktualne czynniki chłodnicze są problematyczne w użytkowaniu, a środowiska naukowe od lat poszukują alternatyw (*pary robocze nie są odpowiednie*), co pozwala osiągnąć syntezę, że należy znaleźć inne pary robocze eliminujące aktualne ograniczenia, a jednocześnie umożliwiające uzyskanie

wysokich (wyższych niż układy konwencjonalne) wartości współczynnika wydajności chłodniczej. Pytania badawcze, które można zadać brzmią zatem: (1) czy istnieje para robocza pozbawiona wad, którymi obarczone są komercyjnie stosowane układy, która jednocześnie wykazuje wysokie wartości (wyższe niż układy konwencjonalne) współczynnika wydajności chłodniczej przy jednocześnie niskiej wartości współczynnika cyrkulacji? (2) Jak te pary?

Kolejny, trzeci etap, to formułowanie **hipotezy badawczej**. Droga do sformułowania hipotezy jest złożonym procesem, który wykracza poza liniowe podejście do badania rzeczywistości. Hipoteza badawcza, w myśl Karla Poppera, powinna być falsyfikowalna i oparta na istniejącej wiedzy. Jej wartość nie polega na tym, że jest ona „prawdziwa”, lecz na tym, że jest testowalna i podatna na obalenie przez dane empiryczne. Stawianą przeze mnie hipotezą badawczą jest to, że **para robocza {ciecz jonowa (1) + etanol (2)} stanowić może alternatywę wobec układów konwencjonalnych, ponieważ taka para robocza pozbawiona będzie wad, które istnieją w konwencjonalnych układach i umożliwi uzyskanie wysokich (wyższych) wartości współczynnika wydajności chłodniczej**. Postawienie takiej hipotezy badawczej możliwe było dzięki analizie danych empirycznych uzyskanych we wcześniejszych badaniach, które wykazywały korzystne właściwości cieczy jonowych, takie jak stabilność termiczna czy pomijalnie niska prężność pary, ujemne odchylenia od doskonałości opisaną równaniem Raoult’a, szczególnie w przypadku dimetylo- i dietylofosforanowych cieczy jonowych w układach z polarnym rozpuszczalnikiem.

Kolejnym etapem jest **przeprowadzenie eksperymentów**, czyli uzyskanie danych empirycznych. W celu możliwości potwierdzenia lub odrzucenia hipotezy badawczej o potencjalnym zastosowaniu zaproponowanych w ramach rozprawy doktorskiej par roboczych zdefiniowano procedurę postępowania, określoną mianem „charakterystyki fizykochemicznej i termodynamicznej”, która pozwala na uzyskanie istotnych danych empirycznych, które podlegały falsyfikacji. Na charakterystykę tę składały się zatem:

1. Synteza cieczy jonowych, potwierdzenie otrzymania pożądanego produktu oraz analiza zawartości wody metodą Karla-Fischera.
2. Analiza kalorymetryczna wykonana techniką różnicowej kalorymetrii skaningowej w celu wykazania stabilności termicznej i wyznaczenia temperatury i entalpii przemian fazowych.
3. Wykonanie pomiarów gęstości w możliwie szerokim zakresie składu i temperatury w warunkach ciśnienia atmosferycznego zarówno czystych cieczy jonowych (jeśli to możliwe) oraz roztworów z alkoholem etylowym.

4. Wykonanie pomiarów lepkości w możliwie szerokim zakresie składu i temperatury w warunkach ciśnienia atmosferycznego zarówno czystych cieczy jonowych (jeśli to możliwe) oraz roztworów z alkoholem etylowym.
5. Wykonanie pomiarów równowag fazowych ciało stałe – ciecz (SLE) metodą dynamiczną w przypadku cieczy jonowych o wysokiej temperaturze topnienia.
6. Wykonanie pomiarów równowag fazowych para – ciecz (VLE) metodą ebulliometryczną w szerokim zakresie składu i temperatury.
7. Obliczenie funkcji termodynamicznych, takich jak nadmiarowa objętość mieszania lub współczynników aktywności z otrzymanych danych empirycznych.
8. Korelacja danych eksperymentalnych odpowiednimi zależnościami matematycznymi.
9. Obliczenie współczynników wydajności chłodniczej oraz współczynnika cyrkulacji.
10. Pomiary nadmiarowej entalpii mieszania w przypadku układów {ciecz jonowa + alkohol etylowy} w sytuacji, gdzie taki pomiar był z powodu właściwości cieczy jonowych możliwy.
11. Pomiary korozji wobec miedzi i aluminium oraz stali w sytuacji, gdzie taki pomiar był możliwy do przeprowadzenia w wybranej temperaturze pomiaru.

Następny etap stanowi **analiza wyników**. Otrzymane dane empiryczne oceniane były w sposób redukcjonistyczny, poprzez porównanie wartości konkretnych mierzonych wielkości względnie – między badanymi cieczami jonowymi oraz z wartościami dla układu konwencjonalnego {bromek litu + woda}. Analiza konkretnych wielkości pozwoliła na określenie charakteru wiązań między cząsteczkami cieczy jonowych a cząsteczkami alkoholu etylowego (dzięki np. określeniu funkcji nadmiarowych), co umożliwia lepsze zrozumienie, jak substancje te mogą ze sobą współdziałać w układzie chłodniczym. Aby móc jednak w pełni ocenić przydatność zaproponowanego układu do potencjalnego zastosowania w technologii chłodnictwa absorpcyjnego wymagane jest spojrzenie holistyczne, uwzględniające wszystkie otrzymane wartości różnych wielkości termodynamicznych.

Kolejnym etapem jest **weryfikacja hipotezy**, którą można przeprowadzić na przykład metodą indukcyjną lub stosując wspomniane już falsyfikatory. Popperowski postulat falsyfikacji wskazuje, że hipoteza musi być podatna na obalenie. Jeśli dane eksperymentalne wykazują, że para robocza {ciecz etanol + etanol} pozwala na uzyskanie niższych wartości COP lub ma znacząco gorsze parametry transportowe niż układy konwencjonalne, hipoteza zostaje odrzucona. W przypadku mierzonych przeze mnie wielkości fizykochemicznych i termodynamicznych, jak również wykonanych obliczeń COP, uzyskane wyniki były

porównywane z danymi uzyskanymi dla układów konwencjonalnych. Epistemologiczną podstawą weryfikacji hipotezy badawczej w moim przypadku było więc porównanie uzyskanych przeze mnie danych empirycznych z danymi dostępnymi dla układów konwencjonalnych. Biorąc pod uwagę wykonane porównania, hipoteza może być więc potwierdzona, gdy dane są zgodne z przewidywaniami, odrzucona, gdy dane przeczą przewidywaniom lub zmodyfikowana, gdzie hipoteza wymaga poprawienia i kolejnych testów.

Kolejny etap to **formułowanie wniosków i publikacja wyników**. Wszystkie wcześniejsze kroki prowadziły do formułowania wniosków, w których na podstawie analiz i porównań możliwe było określenie wpływu elementów struktury na badane wielkości. Dane wraz z wnioskami zostały opublikowane w publikacjach naukowych, aby umożliwić krytyczną ocenę i ewentualną możliwość powtórzenia badań przez innych badaczy. W ramach formułowania wniosków warto jest także uwzględnić (oprócz porównania samych danych empirycznych) również inne aspekty, które poszerzają kontekst. Zmieniająca się świadomość społeczeństw, regulacje prawne, a co za tym idzie częstsza implementacja ekologicznych rozwiązań oraz współczesne wyzwania związane z ochroną środowiska powodują, że technologia stale ewoluuje, odpowiadając na zmieniające się warunki społeczne. To wszystko sprawia, że rozwój jest ściśle powiązany z aktualnymi potrzebami nie tylko technologicznymi, ale i społecznymi, a poszukiwanie nowych bardziej ekologicznych par roboczych do zastosowań w technologiach chłodzenia może przeważać nad ilościowym paradygmatem wydajności konwencjonalnych par roboczych czy stosowania agregatów sprężarkowych.

Głównym celem badań opisanych w publikacjach **P1-P5** była charakterystyka termodynamiczna i fizykochemiczna układów {ciecz jonowa + etanol}. Publikacje te miały na celu określenie wpływu elementów struktury cieczy jonowych na mierzone wielkości oraz współczynniki wydajności chłodniczej. W publikacji **P6** przedstawiono wyniki nadmiarowej entalpii mieszania zmierzonej w stałej temperaturze $T = 298,15$ K dla etanolowych roztworów cieczy jonowych. Do badań wyselekcjonowano ciecze jonowe zawierające anion dimetylo- i dietylofosforanowy, ze względu na to, że układy te wykazywały wysokie wartości współczynników wydajności chłodniczej. Z kolei publikacja **P7** przedstawia wyniki korozji cieczy jonowych zawierających aniony dimetylo- i dietylofosforanowy wobec miedzi i aluminium wykonane metodą potencjometryczną. W Materiałach Uzupełniających znajdują się nieopublikowane (artykuł w trakcie recenzji) dotychczas dane termodynamiczne i fizykochemiczne w szerokim zakresie temperatury i składu oraz wartości współczynnika wydajności chłodniczej i współczynnika cyrkulacji etanolowych roztworów następujących

cieczy jonowych: tiocyjanianu choliny, dicyjanoamidku choliny oraz tricyjanometanku choliny. Ze względu na ograniczoną mieszalność cieczy jonowych i wysoką temperaturę topnienia, przedstawiono również wyniki pomiarów równowag fazowych ciało stałe – ciecz (SLE), wykonane metodą dynamiczną [108]. W Materiałach Uzupełniających znajdują się również dane eksperymentalne i obliczenia parametrów związanych z korozją różnego typu stali w kontakcie z badanymi cieczami jonowymi. W rozdziale „Podsumowanie” przedstawione zostały porównania względne mierzonych wielkości w postaci wykresów słupkowych, a na ich bazie dokonano weryfikacji zdefiniowanej powyżej hipotezy badawczej.

3. Lista publikacji będących podstawą Rozprawy (dane bibliometryczne wg Bazy wiedzy Scopus na dzień 16.06.2025 r.)

- P1.** Królikowska M.*, Grzeszyk K., Skonieczny M. Thermodynamic characterization of {1-ethyl-1-methyl-pyrrolidinium dimethylphosphate, [C₁C₂PYR][DMP], or 1-hydroxyethyl-1-methylpyrrolidinium dimethylphosphate, [C₁C₂OH-PYR][DMP] (1) + ethanol (2)} binary systems. *Fluid Phase Equilib.* **2021**, 547, 113175. DOI:10.1016/j.fluid.2021.113175. (IF: 2,8; ilość cytowań: 17; punkty MNiSzW: 100)
- P2.** Skonieczny M.*, Królikowska M., Królikowski M. Investigation of thermodynamic properties of dimethyl phosphate-based ILs for use as working fluids in absorption refrigeration technology. *Molecules* **2023**, 28(4), 1940. DOI:10.3390/molecules28041940. (IF: 4,2; ilość cytowań: 6; punkty MNiSzW: 140)
- P3.** Skonieczny M.*, Królikowska M. Thermodynamic properties of {diethyl phosphate-based ionic liquid (1) + ethanol (2)} systems, experimental data and correlation. *J. Chem. Eng. Data* **2022**, 67(4), 869–885. DOI:10.1021/acs.jced.1c00924. (IF: 2,0; ilość cytowań: 16; punkty MNiSzW: 70)
- P4.** Królikowska M.*, Skonieczny M., Paduszyński K. Physicochemical and thermodynamic investigation of ethanolic solution of phosphonium-based ionic liquids—measurements, correlations, and application to absorption cycles. *J. Chem. Eng. Data* **2023**, 68(12), 3377–3397. DOI:10.1021/acs.jced.3c00537. (IF: 2,0; ilość cytowań: 7; punkty MNiSzW: 70)
- P5.** Królikowska M.*, Skonieczny M., Paduszyński K., Zawadzki M. Thermodynamic and physicochemical properties of {tricyanomethanide based IL + ethanol} solutions. Experimental data and correlations. *J. Chem. Eng. Data* **2025**, 70(3), 1363–1377. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.4c00694>. (IF: 2,0; ilość cytowań: 0; punkty MNiSzW: 70)
- P6.** Skonieczny M.*, Królikowska M. The study of excess enthalpy for {ionic liquid + ethanol} binary systems as new working fluids in absorption refrigeration technology. *J. Chem. Thermodyn.* **2023**, 187, 107144. DOI:10.1016/j.jct.2023.107144. (IF: 2,2; ilość cytowań: 6; punkty MNiSzW: 100)
- P7.** Skonieczny M.*, Izdebska N., Królikowska M., Marczewski M. Corrosion behaviour of aluminum and copper in dimethyl- and diethyl phosphate ionic liquids. *Electrochim. Acta*

2024, 500, 1–12. DOI:10.1016/j.electacta.2024.144770. (IF: 5,5; ilość cytowań: 4; punkty MNiSzW: 100)

* – autor korespondencyjny

4. Przewodnik po publikacjach

P1. Królikowska M., Grzeszyk K., Skonieczny M. Thermodynamic characterization of {1-ethyl-1-methyl-pyrrolidinium dimethylphosphate, [C₁C₂PYR][DMP], or 1-hydroxyethyl-1-methylpyrrolidinium dimethylphosphate, [C₁C_{2OH}PYR][DMP] (1) + ethanol (2)} binary systems. *Fluid Phase Equilib.* 2021, 547, 113175, DOI:10.1016/j.fluid.2021.113175.

W pracy przedstawiono wyniki eksperymentalne charakterystyki fizykochemicznej i termodynamicznej dwóch cieczy jonowych: dimetylofosforanu 1-etylo-1-metylopyrrolidyniowego, [C₁C₂PYR][DMP] oraz dimetylofosforanu 1-hydroksyetylo-1-metylopyrrolidyniowego, [C₁C_{2OH}PYR][DMP] w układzie z alkoholem etylowym. Głównym celem podejmowanej pracy badawczej było określenie wpływu obecności grupy hydroksylowej w kationie cieczy jonowej na wzajemne oddziaływania i badane wielkości.

Przedłożona publikacja zawiera wstęp do tematyki badawczej, przegląd literaturowy istniejącego stanu wiedzy z podejmowanego obszaru, opis użytych metod badawczych, charakterystykę wykorzystanych materiałów, zestawienie danych eksperymentalnych i ich korelację.

Jako pierwsze przedstawiono właściwości termofizyczne czystych cieczy jonowych, otrzymane z użyciem różnicowej kalorymetrii skaningowej. Głównym celem takiej charakterystyki jest wyznaczenie temperatury zeszklenia, topnienia i temperatury przemian polimorficznych oraz odpowiadających im efektów cieplnych. Ponadto przeprowadzona analiza umożliwiła określenie stabilności termicznej analizowanych związków. Wykluczenie nietrwałości termicznej (rozkładu termicznego), a co za tym idzie stwierdzenie, że badane ciecze jonowe nie mogą być wykorzystane w temperaturach pracy w technologii chłodnictwa absorpcyjnego jest ważnym etapem określenia możliwości zastosowania cieczy jonowych w tej technologii. Analiza kalorymetryczna wykazała, że zaproponowane w tej pracy ciecze jonowe: [C₁C₂PYR][DMP] oraz [C₁C_{2OH}PYR][DMP] są termicznie trwałe w pożądanym zakresie temperatury. Dla każdego z analizowanych związków wyznaczono przemianę szklistą w niskich temperaturach odpowiednio $T_g = 189,7 \text{ K}$ ($\Delta_g C_p = 119,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) dla [C₁C₂PYR]

[DMP] oraz $T_g = 194,9 \text{ K}$ ($\Delta_g C_p = 148,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) dla $[\text{C}_1\text{C}_{2\text{OH}}\text{PYR}][\text{DMP}]$. Dodatkowo, dla $[\text{C}_1\text{C}_2\text{PYR}][\text{DMP}]$ zaobserwowano topnienie w $T_m = 285,2 \text{ K}$ ($\Delta_m H = 727,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

W publikacji przedstawiono wyniki pomiarów równowag fazowych (para – ciecz) (VLE), które przeprowadzono w trzech temperaturach $T = (328,15; 338,15; 348,15) \text{ K}$. Otrzymane wartości ciśnienia i składu oraz obliczone wartości współczynników aktywności wskazują na ujemne odchylenia od doskonałości opisanej równaniem Raoult'a w każdym z analizowanych układów. Ponadto wykazano, że obecność grupy hydroksylowej zwiększa prężność pary w układzie w stosunku do etanolowego roztworu $[\text{C}_1\text{C}_2\text{PYR}][\text{DMP}]$, co jest niekorzystne z aplikacyjnego punktu widzenia. Dane eksperymentalne VLE skorelowano równaniem NRTL.

Pomiary gęstości i lepkości czystych cieczy jonowych i ich etanolowych roztworów wyznaczono w szerokim zakresie temperatury od $T = (293,15 \text{ do } 338,15) \text{ K}$ co 5 K . Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że wzrost temperatury powoduje zmniejszenie wartości zarówno gęstości jak i lepkości. Ponadto obecność grupy hydroksylowej w kationie pyrrolidyniowym IL powoduje znaczny wzrost gęstości i lepkości w porównaniu z alkilowym analogiem. Dodatkowo, w pracy przedstawiono literaturowe dane analizowanych właściwości fizyko-chemicznych dla innych dimetylofosforanowych cieczy jonowych, umożliwiając tym samym określenie wpływu struktury kationu. Z przeprowadzonej analizy wynika, że wzrost długości łańcucha alkilowego w kationie imidazoliowym powoduje zmniejszenie gęstości, a gęstość czystej cieczy jonowej z kationem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym i jej etanolowego roztworu jest nieznacznie niższa niż dla cieczy jonowej z pyrrolidyniowym rdzeniem kationu podstawionym podstawnikami metylowym i etylowym. Dane gęstości umożliwiły obliczenie nadmiarowej objętości mieszania w badanych układach, otrzymując ujemne wartości, które wraz ze wzrostem temperatury przyjmowały niższe (bardziej ujemne) wartości. Bardziej ujemne wartości otrzymano dla układu z $[\text{C}_1\text{C}_2\text{PYR}][\text{DMP}]$ w porównaniu do $[\text{C}_1\text{C}_{2\text{OH}}\text{PYR}][\text{DMP}]$. Nadmiarowe objętości mieszania skorelowano równaniem Redlicha-Kistera. W przypadku lepkości zauważono odwrotną zależność: wzrost długości łańcucha alkilowego wpływa na wzrost lepkości dynamicznych. Dodatkowo obecność grupy hydroksylowej w kationie IL powoduje, tak samo jak w przypadku gęstości, wzrost wartości lepkości dynamicznej układów dwuskładnikowych względem odpowiednika alkilowego.

Biorąc pod uwagę możliwość zastosowania badanych układów w technologii chłodnictwa absorpcyjnego, uzyskane dane wskazują, że bardziej korzystne byłoby wykorzystanie $[\text{C}_1\text{C}_2\text{PYR}][\text{DMP}]$ ze względu na osiągnięcie niższych wartości lepkości i gęstości, jak również niższej prężności pary w układzie z etanolem. Wpływ obecności grupy hydroksylowej w kationie cieczy jonowej należy zatem określić jako negatywny. W poszukiwaniu dalszych

cieczy jonowych do zastosowania w tej technologii powinno się wykluczyć obecność tej grupy funkcyjnej.

P2. Skonieczny, M., Królikowska, M., Królikowski, M. Investigation of thermodynamic properties of dimethyl phosphate-based ILs for use as working fluids in absorption refrigeration technology. *Molecules* 2023, 28(4), 1940, DOI:10.3390/molecules28041940.

W publikacji przedstawiono wyniki eksperymentalne, które pozwoliły na analizę wpływu struktury kationu cieczy jonowej na wzajemne oddziaływania z etanolem i wyznaczone właściwości fizykochemiczne i termodynamiczne. Przedmiotem badań były dimetylofosforanowe ciecze jonowe z heterocyklicznym kationem: dimetylofosforan 4-etylo-4-metylomorfoliniowy, $[C_1C_2MOR][DMP]$, dimetylofosforan 1-etylo-1-metylopiperydyniowy, $[C_1C_2PIP][DMP]$, jak również alifatyczny dimetylofosforan *N-N-N*-trietylo-*N*-metyloamoniowy, $[N_{1,2,2,2}][DMP]$ oraz ich etanolowe roztwory.

W publikacji przedstawiono procedurę syntezy i oczyszczania $[C_1C_2MOR][DMP]$ oraz $[N_{1,2,2,2}][DMP]$. Strukturę związków potwierdzono techniką 1H NMR oraz ^{13}C NMR, a charakterystykę termofizyczną czystych ILs wykonano z użyciem różnicowego kalorymetru skaningowego. W publikacji szczegółowo przedstawiono charakterystykę materiałów oraz omówiono techniki eksperymentalne i przedstawiono część obliczeniową. Wykazano, że wszystkie ILs zaproponowane jako absorbenty są stabilne w szerokim zakresie temperatury. Eksperymentalnie wyznaczono temperaturę zeszklenia i zmianę pojemności cieplnej w temperaturze zeszklenia, a w przypadku $[C_1C_2PIP][DMP]$ oraz $[N_{1,2,2,2}][DMP]$ temperaturę i entalpię topnienia, które są odpowiednio równe $T_m = 295,2$ K ($\Delta_m H = 2,03$ kJ·mol⁻¹) dla cieczy jonowej z kationem piperydyniowym oraz $T_m = 294,9$ K ($\Delta_m H = 13,97$ kJ·mol⁻¹) dla amoniowej cieczy jonowej.

Prowadzone prace badawcze uwzględniały pomiary równowag fazowych (para – ciecz) układów dwuskładnikowych cieczy jonowych z etanolem, które przeprowadzono w szerokim zakresie temperatury od $T = (328,15$ do $348,15)$ K co 10 K. Dane VLE, podobnie jak w przypadku publikacji **P1**, skorelowano równaniem NRTL. Potwierdzono, że zaproponowane układy wykazują ujemne odchylenia od doskonałości opisanej równaniem Raoult’a, a prężność pary układów wzrastała w następującym szeregu: $[N_{1,2,2,2}][DMP] < [C_1C_2PIP][DMP] < [C_1C_2MOR][DMP]$, przy czym należy zauważyć, że różnice względne między ciśnieniami i współczynnikami aktywności były niewielkie. Wykazano, że w przypadku morfoliniowych cieczy jonowych obecność atomu tlenu w strukturze kationu IL sprzyja występowaniu silniejszych oddziaływań (ciecz jonowa – ciecz jonowa) w porównaniu z oddziaływaniami

międzycząsteczkowymi (ciecz jonowa – etanol), a co za tym idzie bardziej dodatnich odchyień od doskonałości względem piperydyniowej cieczy jonowej, niezawierającej atomu tlenu w rdzeniu kationu.

Wartości gęstości wyznaczone dla analizowanych w tej pracy etanolowych roztworów porównano z danymi dla układu konwencjonalnego {bromek litu + woda}, wykazując otrzymanie niższych wartości. Dane eksperymentalne zestawiono z dostępnymi danymi literaturowymi i wykazano, że dla dimetylofosforanowych cieczy jonowych gęstość w układzie {ciecz jonowa + etanol} maleje w następującym szeregu: $[C_1C_1IM][DMP] > [C_1C_2MOR][DMP] > [C_1C_{2OH}PYR][DMP] > [C_1C_2IM][DMP] > [C_1C_2PYR][DMP] > [C_1C_2PIP][DMP] \sim [C_1C_4IM][DMP] > [N_{1,2,2,2}][DMP]$. Przedstawiono w ten sposób wpływ elementów strukturalnych kationu cieczy jonowej na gęstość w analizowanych układach. Stwierdzono, że wzrost długości łańcucha alkilowego w kationie imidazoliowym powoduje zmniejszenie gęstości, podobnie jak zwiększenie pięcioczłonowego pierścienia pyrrolidyniowego do sześcioczłonowego pierścienia piperydyniowego. Dodatkowo obecność atomu tlenu w kationie morfoliniowym cieczy jonowej zwiększa gęstość układu z etanolem w porównaniu do analogu piperydyniowego. W publikacji przedstawiono również numeryczne dane eksperymentalne gęstości, opis metody badawczej, parametry do korelacji oraz graficzne przedstawienie otrzymanych wyników i ich porównanie z dostępnymi danymi literaturowymi. Z danych eksperymentalnych gęstości obliczono nadmiarowe objętości mieszania (V^E), które skorelowano równaniem Redlicha-Kistera. Przedstawiono, że poniżej ułamka molowego cieczy jonowej, $x_1 = 0,5$ wartości V^E rosną w następującym szeregu: $[C_1C_2MOR][DMP] < [C_1C_2PIP][DMP] < [N_{1,2,2,2}][DMP]$, natomiast dla składu powyżej $x_1 = 0,5$ obserwuje się wzrost V^E w następującej kolejności: $[C_1C_2PIP][DMP] < [N_{1,2,2,2}][DMP] < [C_1C_2MOR][DMP]$.

Wykazano, że lepkość dynamiczna etanolowych roztworów cieczy jonowych maleje w następującym szeregu: $[C_1C_2MOR][DMP] > [C_1C_2PIP][DMP] > [N_{1,2,2,2}][DMP]$ w każdej badanej temperaturze. W oparciu o dostępne dane literaturowe przedstawiono porównanie wartości lepkości dynamicznej układów {IL + etanol} dla serii dimetylofosforanowych ILs, co obrazuje wpływ struktury kationu cieczy jonowej na lepkość. Wykazano, że wartości lepkości dynamicznej maleją w szeregu: $[C_1C_2MOR][DMP] > [C_1C_2PIP][DMP] > [C_1C_{2OH}PYR][DMP] > [C_1C_4IM][DMP] > [N_{1,2,2,2}][DMP] > [C_1C_1IM][DMP] > [C_1C_2IM][DMP] > [C_1C_2PYR][DMP]$ w każdej badanej temperaturze. W publikacji przedstawiono wyniki eksperymentalne lepkości dynamicznej badanych układów, opis zastosowanej techniki, parametry do korelacji oraz graficzne porównano otrzymane wyniki z danymi literaturowymi.

Najniższe wartości parametrów transportowych oraz niska prężność pary, korzystne z aplikacyjnego punktu widzenia, zostały wyznaczone dla układu $\{[N_{1,2,2,2}][DMP] + \text{etanol}\}$, co pozwala na stwierdzenie, że układ ten mógłby potencjalnie stanowić alternatywę wobec układów konwencjonalnych.

P3. Skonieczny M., Królikowska M. Thermodynamic properties of {diethyl phosphate-based ionic liquid (1) + ethanol (2)} systems, experimental data and correlation. *J. Chem. Eng. Data* 2022, 67(4), 869–885, DOI:10.1021/acs.jced.1c00924.

Głównym celem przedstawionych badań naukowych jest określenie wpływu wydłużenia łańcucha alifatycznego w anionie cieczy jonowej na wzajemne oddziaływania w analizowanych układach oraz na badane wielkości fizykochemiczne i termodynamiczne. Zaproponowano w tej pracy etanolowe roztwory cieczy jonowych z kationami 4-etylo-4-metylomorfoliniowym, 1-etylo-1-metylopyrolidyniowym, które analizowano w pracach **P1** i **P2** oraz 1-etylo-3-metyloimidazoliowym, który poddany zostanie analizie w publikacji **P4**. Przedstawiono procedury syntezy, oczyszczania i podstawowej charakterystyki dietylofosforanu 4-etylo-4-metylomorfoliniowego, $[C_1C_2MOR][DEP]$ oraz dietylofosforanu 1-etylo-1-metylo-pyrolidyniowego, $[C_1C_2PYR][DEP]$. Charakterystykę termofizyczną wykonano metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej i wykazano, że analizowane związki wykazują jedynie przemianę szklistą, w zakresie temperatur $T = (195 - 224)$ K. W publikacji przedstawiono również opis techniki, parametry do korelacji równaniem NRTL oraz wyniki eksperymentalne VLE dla badanych układów, które wykonane zostały w zakresie temperatur od $T = (328,15 \text{ do } 348,15)$ K co 10 K. Przedstawiono, że analizowane etanolowe roztwory cieczy jonowych wykazują ujemne odchylenia od doskonałości. Ponadto nie zaobserwowano istotnego wpływu struktury kationu na prężność pary w badanych układach. Nieznacznie wyższe wartości odchylenia od doskonałości (współczynniki aktywności, γ_2) wyznaczono dla układu zawierającego dietylofosforan 1-etylo-1-metylopyrolidyniowy w porównaniu z pozostałymi układami.

Wykazano, że gęstość analizowanych w pracy etanolowych roztworów ILs maleje w następującym szeregu: $[C_1C_2MOR][DEP] > [C_1C_2IM][DEP] > [C_1C_2PYR][DEP]$ w każdej badanej temperaturze. Dla wszystkich badanych układów otrzymano ujemne wartości nadmiarowej objętości mieszania V^E w całym zakresie składu i w każdej badanej temperaturze. Wykazano ponadto, że wartości V^E rosną w kolejności $[C_1C_2MOR][DEP] < [C_1C_2PYR][DEP] < [C_1C_2IM][DEP]$. W publikacji przedstawiono parametry do korelacji gęstości i nadmiarowej objętości mieszania oraz dane eksperymentalne tych wielkości w postaci numerycznej. Wykazano, że lepkość dynamiczna układów cieczy jonowych z anionem dietylofosforanowym

maleje w następującej kolejności: $[C_1C_2MOR][DEP] > [C_1C_2IM][DEP] > [C_1C_2PYR][DEP]$. W publikacji znajdują się dane eksperymentalne lepkości dynamicznej badanych układów i parametry do korelacji, jak również obliczone dane odchyleń od addytywności.

Porównując wartości gęstości i lepkości dynamicznej dla etanolowych roztworów cieczy jonowych z anionami dietylo- i dimetylofosforanowymi obserwuje się, że wzrost długości łańcucha alifatycznego w anionie powoduje zmniejszenie wartości gęstości, a w przypadku lepkości dla $[C_1C_2PYR][DEP]$ oraz $[C_1C_2IM][DEP]$ i ich odpowiedników z anionem dimetylofosforanowym otrzymano wartości wyższe niż dla krótszych łańcuchów. Wykazano, że lepkość czystych cieczy jonowych z kationem 4-etylo-4-metylomorfoliniowym z anionem $[DMP]^-$ jest wyższa w porównaniu z tymi, które uzyskane zostały dla związku z anionem $[DEP]^-$ we wszystkich temperaturach pomiarów. Warto jednak zaznaczyć, że uzyskane wartości lepkości dla morfoliniowych cieczy jonowych były bardzo wysokie – 12080 mPa·s dla $[C_1C_2MOR][DEP]$ i 18870 mPa·s dla $[C_1C_2MOR][DMP]$. Istotny wpływ na uzyskane wartości i odmienną kolejność może mieć zawartość wody – 8000 ppm dla $[C_1C_2MOR][DEP]$ i 9000 ppm dla $[C_1C_2MOR][DMP]$ i wysoka lepkość związków, utrudniająca ich osuszenie. Bardzo wysokie lepkości morfoliniowych cieczy jonowych sprawiają, że wykorzystanie ich w technologii chłodnictwa absorpcyjnego mogłoby być problematyczne.

W przypadku danych eksperymentalnych VLE – wszystkie układy {ciecz jonowa z anionem $[DEP]^-$ + etanol} mają niższą prężność pary w takim samym składzie i temperaturze względem odpowiedników z anionem $[DMP]^-$, co wykazuje, że przy wyborze odpowiedniej cieczy stanowiącej parę roboczą korzystniejsze byłoby zastosowanie cieczy jonowych zawierających dłuższe łańcuchy alifatyczne w anionie cieczy jonowej.

P4. Królikowska M., Skonieczny M., Paduszyński K. Physicochemical and thermodynamic investigation of ethanolic solution of phosphonium-based ionic liquids – measurements, correlations, and application to absorption cycles. *J. Chem. Eng. Data* 2023, 68(12) 3377–3397, DOI:10.1021/acs.jced.3c00537.

Publikacja dotyczy charakterystyki termodynamicznej i fizykochemicznej cieczy jonowych: dimetylofosforanu 1,3-dimetyloimidazoliowego, $[C_1C_1IM][DMP]$, dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego, $[C_1C_2IM][DMP]$ oraz dimetylofosforanu 1-metylopirydyniowego, $[C_1Py][DMP]$ i ich etanolowych roztworów. W przedłożonym artykule analizowano wpływ długości łańcucha alifatycznego w kationie IL oraz wpływ budowy rdzenia kationu na badane wielkości, a ostatecznie na parametry istotne z aplikacyjnego punktu widzenia. Dodatkowo,

przedstawiono procedurę postępowania oraz wyniki obliczeń przy wykorzystaniu równania stanu Redlicha-Kwonga, które wykorzystano do korelacji danych VLE, w celu wyznaczenia współczynników wydajności chłodniczej przedstawionych w tej publikacji układów oraz układów przedstawionych w publikacjach **P1-P3**. Obliczenia prowadzono także w oparciu o zgromadzoną bazę danych literaturowych dotyczącą pomiarów równowag fazowych (ciecz – para) etanolowych roztworów innych cieczy jonowych, a uzyskane wyniki zestawiono z danymi dla komercyjnie wykorzystywanych par roboczych. W pracy wykazano, że ciecze jonowe proponowane jako absorbenty są stabilne termicznie w pożądanym zakresie temperatury, a otrzymane dane porównano z danymi uzyskanymi dla innych dimetylofosforanowych cieczy jonowych, pokazując wpływ struktury kationu na mierzone wielkości. Wykazano, że, temperatura topnienia wzrasta w następującej kolejności: $[C_1C_2PYR][DMP]$, $T_m = 285,2 \text{ K}$ ($\Delta_m H = 0,727 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) $< [N_{1,2,2,2}][DMP]$, $T_m = 294,9 \text{ K}$ ($\Delta_m H = 13,97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) $< [C_1C_2PIP][DMP]$, $T_m = 295,2 \text{ K}$ ($\Delta_m H = 2,03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) $< [C_1C_2IM][DMP]$, $T_m = 311,7 \text{ K}$ ($\Delta_m H = 16,85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) $< [C_1Py][DMP]$, $T_m = 318,5 \text{ K}$ ($\Delta_m H = 10,10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Wykorzystując eksperymentalne izotermiczne dane VLE obliczono współczynniki aktywności γ_2 , wykazując, że wartości te rosną w kolejności: $[N_{1,2,2,2}][DMP] < [C_1C_2IM][DMP] < [C_1C_2PIP][DMP] \sim [C_1C_2PYR][DMP] \sim [C_1C_1IM][DMP] < [C_1Py][DMP] < [C_1C_2MOR][DMP] < [C_1C_{2OH}PYR][DMP]$. Dodatkowo wykazano, że dla serii dimetylofosforanowych cieczy jonowych gęstość etanolowych roztworów rośnie w następującym szeregu: $[N_{1,2,2,2}][DMP] < [C_1C_2PIP][DMP] < [C_1C_2PYR][DMP] < [C_1C_2IM][DMP] < [C_1C_{2OH}PYR][DMP] < [C_1C_2MOR][DMP] < [C_1C_1IM][DMP] < [C_1Py][DMP]$ w każdej analizowanej temperaturze. W przypadku lepkości dynamicznej, wykazano, że dla układu $\{IL (1) + \text{etanol} (2)\}$ jej wartość wzrasta w szeregu: $[C_1C_2PYR][DMP] < [C_1C_1IM][DMP] \sim [C_1Py][DMP] < [C_1C_2IM][DMP] < [N_{1,2,2,2}][DMP] < [C_1C_{2OH}PYR][DMP] < [C_1C_2PIP][DMP] < [C_1C_2MOR][DMP]$. W związku z tym, że otrzymano stosunkowo niską wartość lepkości dynamicznej i gęstości dla cieczy jonowej z kationem pyrolidyniowym, związek ten wydaje się obiecujący z aplikacyjnego punktu widzenia.

W publikacji przedstawiono opis wykorzystanych technik, dane eksperymentalne mierzonych wielkości, wartości parametrów dobieralnych wykorzystanych do korelacji, graficzne przedstawienie danych eksperymentalnych wraz z porównaniem z danymi literaturowymi. Wykorzystując izotermiczne dane VLE i parametry ich korelacji, stosując równanie stanu Redlicha-Kwonga, obliczono współczynniki cyrkulacji f oraz współczynniki wydajności chłodniczej COP. Przypominając krótko, wyższa wartość współczynnika cyrkulacji wymaga większej mocy pompy do przemieszczenia ciekłego roztworu bogatego, co obniża

wydajność chłodzenia. Wysoka wartość współczynnika cyrkulacji powoduje więc wzrost rozmiaru i ceny pompy i wymiennika ciepła, jest zatem niekorzystna z punktu widzenia wykorzystywania w technologii chłodnictwa absorpcyjnego.

Uzyskane wartości współczynnika cyrkulacji wyraźnie wskazują, że spośród zaproponowanych w pracy układów dwuskładnikowych najniższe wartości wykazuje układ {[C₁Py][DMP] + etanol} i {[N_{1,2,2,2}][DMP] + etanol}. W przypadku dimetylofosforanowych cieczy jonowych współczynnik ten rośnie w kolejności: [N_{1,2,2,2}][DMP] = [C₁Py][DMP] ($f = 3,6$) < [C₁C₂PYR][DMP] ($f = 4,3$) ~ [C₁C₂IM][DMP] ($f = 4,4$) < [C₁C₁IM][DMP] ($f = 6,9$) < [C₁C₂OH₂PYR][DMP] ($f = 9,6$) ~ [C₁C₂MOR][DMP] ($f = 9,7$) < [C₁C₂PIP][DMP] ($f = 14,4$). Dla układu konwencjonalnego {bromek litu + woda} wartość f wynosi 4,1, a dla układu {amoniak + woda}, $f = 2,54$. Niezależnie od zastosowanego kationu, wartości współczynnika cyrkulacji cieczy jonowych z anionem [DEP]⁻ są niższe niż te obliczone dla ich odpowiedników z anionem [DMP]⁻. Najmniejszą różnicę wykazują ciecze jonowe zawierające kation pyrrolidyniowy, przy wartościach f wynoszących 4,1 dla [C₁C₂PYR][DEP] i 4,3 dla [C₁C₂PYR][DMP]. Wydłużenie łańcucha alkilowego w anionie IL powoduje spadek wartości f cieczy jonowej np. dla kationu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego z $f = 4,4$ dla [C₁C₁IM][DMP] do $f = 3,7$ dla [C₁C₂IM][DEP].

Wśród dimetylofosforanowych cieczy jonowych wartości COP maleją w kolejności: [C₁Py][DMP] (0,681) > [N_{1,2,2,2}][DMP] (0,679) > [C₁C₂IM][DMP] (0,662) > [C₁C₂PYR][DMP] (0,639) > [C₁C₁IM][DMP] (0,582) > [C₁C₂OH₂PYR][DMP] (0,522) > [C₁C₂MOR][DMP] (0,448) > [C₁C₂PIP][DMP] (0,286), natomiast dla roztworu {LiBr + woda}, COP wynosi 0,780, a dla układu {amoniak + woda}, COP = 0,646. Stwierdzono, że wartości COP są niższe dla mieszanin dwuskładnikowych z IL zawierającą grupę hydroksylową w kationie w porównaniu do ich analogu alkilowego, natomiast wprowadzenie atomu tlenu do pierścienia kationu, prowadzące do powstania kationu morfoliniowego z kationu piperydyniowego powoduje wzrost COP z 0,286 dla [C₁C₂PIP][DMP] do 0,448 dla [C₁C₂MOR][DMP]. Ponadto wzrost długości łańcucha alkilowego w kationie imidazoliowym prowadzi do wzrostu wartości COP z 0,582 dla [C₁C₁IM][DMP] do 0,662 dla [C₁C₂IM][DMP]. Porównując wpływ anionów na otrzymane wartości COP, dla wspólnego kationu 1,3-dimetyloimidazoliowego wartości te maleją w kolejności: [CH₃COO]⁻ (0,664) > [DEP]⁻ (0,663) > [DMP]⁻ (0,662) > [NTf₂]⁻ (0,228) > [DCA]⁻ (0,196). Dla wspólnego kationu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego wartości COP maleją w kolejności: [CH₃COO]⁻ (0,649) > [NTf₂]⁻ (0,477) > [Cl]⁻ (0,444) > [Br]⁻ (0,404) > [HSO₄]⁻ (0,403) > [BF₄]⁻ (0,384) > [C₈SO₄]⁻ (0,376).

P5. Królikowska M., Skonieczny M., Paduszyński K., Zawadzki M. Thermodynamic and physicochemical properties of {tricyanomethanide based IL + ethanol} solutions. Experimental data and correlations. *J. Chem. Eng. Data* 2025, 70(3), 1363–1377, <https://doi.org/10.1021/acs.jced.4c00694>.

Z danych przedstawionych w Materiałach Uzupełniających (**Tabela 8.**) wynika, że spośród anionów $[\text{TCM}]^-$, $[\text{DCA}]^-$ i $[\text{SCN}]^-$, najwyższe wartości COP wykazano dla układu z cieczą jonową zawierającą anion $[\text{TCM}]^-$. W związku z tym, w publikacji **P5** dokonano charakterystyki termodynamicznej i fizykochemicznej trzech układów zawierających ciecz jonową z anionem tricyjanometanowym: {tricyjanometanek 1-etylo-3-metyloimidazliowy, $[\text{C}_1\text{C}_2\text{IM}][\text{TCM}]$ + etanol}, {tricyjanometanek 1-etylo-1-metylopyrolidyniowy, $[\text{C}_1\text{C}_2\text{PYR}][\text{TCM}]$ + etanol} oraz {tricyjanometanek 4-etylo-4-metylomorfoliniowy, $[\text{C}_1\text{C}_2\text{MOR}][\text{TCM}]$ + etanol}. W publikacji **P5** przedstawiono procedury syntezy i oczyszczania $[\text{C}_1\text{C}_2\text{MOR}][\text{TCM}]$ oraz $[\text{C}_1\text{C}_2\text{PYR}][\text{TCM}]$ oraz charakterystykę termofizyczną czystych cieczy jonowych, która wykazała, że temperatury topnienia badanych ILs rosną w kolejności: $[\text{C}_1\text{C}_2\text{IM}][\text{TCM}]$, $T_m = 269,05 \text{ K}$ ($\Delta_m H = 12,06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) < $[\text{C}_1\text{C}_2\text{MOR}][\text{TCM}]$, $T_m = 285,90 \text{ K}$ ($\Delta_m H = 12,71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) < $[\text{C}_1\text{C}_2\text{PYR}][\text{TCM}]$, $T_m = 312,30 \text{ K}$ ($\Delta_m H = 10,99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dodatkowo, w przypadku $[\text{C}_1\text{C}_2\text{MOR}][\text{TCM}]$ zaobserwowano przemianę szklistą, a w przypadku $[\text{C}_1\text{C}_2\text{PYR}][\text{TCM}]$ przemianę polimorficzną. Analiza kalorymetryczna wykazała trwałość termiczną wszystkich analizowanych ILs w pożądanym zakresie temperatury. W pracy wykazano, że prężność pary etanolowych roztworów ILs rośnie w następującym szeregu: $[\text{C}_1\text{C}_2\text{IM}][\text{TCM}] < [\text{C}_1\text{C}_2\text{PYR}][\text{TCM}] < [\text{C}_1\text{C}_2\text{MOR}][\text{TCM}]$, obserwując nieznaczne względne różnice w uzyskanych wynikach. Obliczone współczynniki aktywności etanolu, γ_2 , pokazały, że badane układy wykazywały zachowanie bliskie mieszaninie doskonałej. W przedłożonej pracy wyznaczono właściwości fizykochemiczne tj. gęstość i lepkość w funkcji temperatury i składu. Wykazano, że gęstość etanolowych roztworów analizowanych cieczy jonowych rośnie w szeregu: $[\text{C}_1\text{C}_2\text{PYR}][\text{TCM}] < [\text{C}_1\text{C}_2\text{IM}][\text{TCM}] < [\text{C}_1\text{C}_2\text{MOR}][\text{TCM}]$, a lepkość dynamiczna maleje w kolejności $[\text{C}_1\text{C}_2\text{MOR}][\text{TCM}] > [\text{C}_1\text{C}_2\text{IM}][\text{TCM}] > [\text{C}_1\text{C}_2\text{PYR}][\text{TCM}]$. Dane VLE skorelowane zostały równaniem Redlicha-Kwonga, co umożliwiło obliczenie współczynników cyrkulacji f oraz współczynników wydajności chłodniczej, COP. Wartości współczynnika cyrkulacji zmniejszają się w kolejności: $[\text{C}_1\text{C}_2\text{MOR}][\text{TCM}]$ ($f = 26,6$) > $[\text{C}_1\text{C}_2\text{IM}][\text{TCM}]$ ($f = 18,5$) > $[\text{C}_1\text{C}_2\text{PYR}][\text{TCM}]$ ($f = 17,0$), a wartości COP rosną następująco: $[\text{C}_1\text{C}_2\text{MOR}][\text{TCM}]$ (0,300) < $[\text{C}_1\text{C}_2\text{IM}][\text{TCM}]$ (0,360) < $[\text{C}_1\text{C}_2\text{PYR}][\text{TCM}]$ (0,364). Pomimo korzystnych właściwości transportowych, wysokie współczynniki cyrkulacji i niskie wartości

współczynników wydajności chłodniczej sprawiają, że układy te nie nadają się do zastosowania w technologii chłodnictwa absorpcyjnego. Porównując przedstawione w publikacji wartości współczynnika wydajności chłodniczej dla cieczy jonowych z anionem $[TCM]^-$ z cholinową cieczą jonową z tym samym anionem, $[N_{1,1,1,2OH}][TCM]$, dla której COP wynosił, $COP = 0,595$, zauważyć można, że podczas poszukiwania pary roboczej, która mogłaby być efektywną alternatywą dla konwencjonalnych układów, należy przeprowadzić badania nad cieczą jonową zawierającą inny kation amoniowy, co pozwala na silniejsze oddziaływania etanolu z cieczą jonową w porównaniu do odpowiedników heterocyklicznych.

P6. Skonieczny M., Królikowska M. The study of excess enthalpy for {ionic liquid + ethanol} binary systems as new working fluids in absorption refrigeration technology. *J. Chem. Thermodyn.* 2023, 187, 107144. DOI:10.1016/j.jct.2023.107144.

W publikacji przedstawiono wyniki badań nadmiarowej entalpii mieszania otrzymane z użyciem kalorymetru, wykorzystującego izotermiczną metodę miareczkowania. Szczegółowy opis techniki pomiaru, uzyskane dane eksperymentalne i ich korelacje umieszczone zostały w tekście publikacji. Zaprezentowane pomiary są istotne z perspektywy technologii chłodnictwa absorpcyjnego. Z aplikacyjnego punktu widzenia pożądane jest, aby układ {absorbent + absorbant} wykazywał dodanie odchylenia od doskonałości, umożliwiające łatwiejsze odparowanie w desorberze czynnika chłodniczego (absorbantu) od absorbentu. Jednak, biorąc pod uwagę proces absorpcji, pożądany jest całkowicie odwrotny efekt – ujemne odchylenie od doskonałości. Ze względu na potrzebę pochłonięcia pary czynnika roboczego w procesie absorpcji pożądany jest egzotermiczny proces mieszania, ułatwiający proces absorpcji, a co za tym idzie silniejsze oddziaływania absorbentu z absorbantem. W przypadku desorpcji, gdzie celem jest oddzielenie absorbentu od absorbantu pożąda się słabszych oddziaływań międzycząsteczkowych. W związku z tym, że osiągnięcie obu tych wymagań jednocześnie nie jest możliwe, największy nacisk kładzie się na proces absorpcji, zachodzący w absorberze. Dzieje się tak, ponieważ poprzez dostarczenie odpowiedniej ilości ciepła istnieje możliwość kontroli procesu desorpcji, podczas gdy w absorberze proces przebiega w sposób niekontrolowany. Biorąc więc pod uwagę proces zachodzący w absorberze, oczekuje się otrzymania ujemnych wartości nadmiarowej entalpii mieszania, a co za tym idzie egzotermicznego procesu mieszania ($H^E < 0$). Uwalnianie ciepła, sprzyja dalszej absorpcji absorbantu, pozwalając na utrzymanie niskiej prężności pary czynnika chłodniczego, co zwiększa efektywność procesu absorpcji, a uwolnione w absorberze ciepło może być

skutecznie odprowadzane (np. przez układ chłodzenia wodnego), poprawiając sprawność cyklu.

W publikacji **P6** przedstawiono wyniki nadmiarowych entalpii mieszania dla siedmiu układów {ciecz jonowa (1) + etanol (2)}: dimetylofosforanu 1-etylo-1-metylopiperydyniowego, $[C_1C_2PIP][DMP]$, dimetylofosforanu 1-etylo-1-metylopyrolidyniowego, $[C_1C_2PYR][DMP]$, dimetylofosforanu *N,N,N*-trietylo-*N*-metyloamoniowego, $[N_{1,2,2,2}][DMP]$, dimetylofosforanu 1-hydroksyetylo-1-metylopyrolidyniowego, $[C_1C_{2OH}PYR][DMP]$, dietylofosforanu 4-etylo-4-metylomorfoliniowego $[C_1C_2MOR][DEP]$, dietylofosforanu 1-etylo-1-metylopyrolidyniowe-go, $[C_1C_2PYR][DEP]$ oraz dietylofosforanu 1-etylo-1-metyloimidazoliowego, $[C_1C_2IM][DEP]$ wykonanych w temperaturze $T = 298,15$ K i pod ciśnieniem atmosferycznym. W każdym badanym układzie wykazano ujemne wartości nadmiarowej entalpii mieszania w całym zakresie składu oraz wyznaczono minima wartości nadmiarowej entalpii mieszania, których wartości rosną w kolejności: $[N_{1,2,2,2}][DMP]$ ($H^E = -2645,9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$) < $[C_1C_2PYR][DMP]$ < $[C_1C_2IM][DEP]$ < $[C_1C_2PYR][DEP]$ < $[C_1C_2PIP][DMP]$ < $[C_1C_2MOR][DMP]$ < $[C_1C_{2OH}PYR][DMP]$ ($H^E = -881,5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Porównano dodatkowo wpływ elementów struktury cieczy jonowych na efekty cieplne związane z mieszaniem IL i etanolu i wykazano, że zwiększenie alifatycznego charakteru rdzenia kationu z pyrolidyniowego do piperydyniowego zwiększa wartości nadmiarowej entalpii mieszania (wartości mniej ujemne), wprowadzenie grupy hydroksylowej w kationie powoduje słabszy efekt egzotermiczny mieszania, a zwiększenie łańcucha alifatycznego w anionie powoduje zwiększenie wartości nadmiarowej entalpii mieszania (wartości mniej ujemne).

P7. Skonieczny M., Izdebska N., Królikowska M., Marczewski M. Corrosion behaviour of aluminum and copper in dimethyl- and diethyl phosphate ionic liquids. *Electrochimica Acta* 2024, 500, 1–12, DOI:10.1016/j.electacta.2024.144770.

W publikacji przedstawiono badania korozyjności serii dimetylo- i dietylofosforanowych cieczy jonowych. Poddanymi badaniami cieczami jonowymi były: dimetylofosforan 1,3-dimetyloimidazoliowy, $[C_1C_1IM][DMP]$, dimetylofosforan 1-etylo-1-metylopyrolidyniowy, $[C_1C_2PYR][DMP]$, dimetylofosforan 1-hydroksyetylo-1-metylopyrolidyniowy, $[C_1C_{2OH}PYR][DMP]$, dimetylofosforan 1-metylopiperydyniowy, $[C_1Py][DMP]$, dimetylofosforan 4-etylo-4-metylomorfoliniowy, $[C_1C_2MOR][DMP]$, dimetylofosforan 1-etylo-1-metylopiperydyniowy, $[C_1C_2PIP][DMP]$, dimetylofosforan *N,N,N*-trimetylo-*N*-metyloamoniowy, $[N_{1,2,2,2}][DMP]$, dietylofosforan 1-etylo-1-metyloimidazoliowy, $[C_1C_2IM][DEP]$, dietylofosforan 1-etylo-1-

metylpyrolidyniowy, $[C_1C_2PYR][DEP]$, dietylofosforan 4-etylo-4-metylomorfoliniowy, $[C_1C_2MOR][DEP]$ oraz dietylofosforan tributylo(etylo)fosfosfoniowy $[P_{2,4,4,4}][DEP]$ w kontakcie z miedzią i aluminium. Miedź, aluminium i ich stopy stosowane są jako materiał elementów konstrukcyjnych chłodziarek absorpcyjnych. W zależności od producenta, aluminium stosowane jest jako surowiec elementów złącznych (nakrętki czy śruby), mechanicznych (wały) czy też w wymiennikach ciepła. Miedź, ze względu na dobrą przewodność cieplną, stosowana jest jako materiał konstrukcyjny rur i wymienników ciepła. W przypadku konwencjonalnie stosowanej pary roboczej $\{LiBr + \text{woda}\}$ istnieje znaczący problem związany z korozją, co wykazały badania przeprowadzone na rzeczywistej jednostce absorpcyjnej w przypadku rur miedzianych znajdujących się w skraplaczu, absorberze i parowniku [109].

Przedstawione wyniki korozji ILs wobec metali porównano z korozją powodowaną przez 3 % wag. wodnego roztworu NaCl oraz wodnego roztworu bromku litu ($x_{LiBr} = 0,2549$), odpowiadającego składowi bromku litu w absorberze w rzeczywistej chłodziarce. Przeprowadzone badania miały na celu określenie jak metal reaguje w danym elektrolicie (cieczy jonowej) – czy ulega korozji, tworzy warstwę ochronną (pasywuje) lub czy zachodzą inne zjawiska elektrochemiczne. Badania pozwoliły na określenie (E_{corr} vs. $Ag/Ag^+ / mV$), czyli potencjału korozyjnego będącego równowagowym potencjałem elektrody metalicznej w danym środowisku, oznaczającym punkt, w którym szybkość reakcji anodowej i katodowej jest równa. Im bardziej ujemna wartość E_{corr} , tym metal jest bardziej podatny na korozję. Wyznaczono również prąd korozyjny ($I_{corr} / \mu A$), będący natężeniem prądu związanym z procesem korozji w stanie równowagi termochemicznej. Określa on szybkość korozji, ponieważ większy prąd oznacza szybszą reakcję utleniania metalu. Parametr ten wykorzystany został do obliczenia szybkości korozji w jednostkach mm/rok.

W przypadku miedzi, dla większości cieczy jonowych warstwa ochronna utworzona na powierzchni miedzi jest stabilna w wysokim zakresie potencjałów (od -0,4 V w porównaniu z Ag/Ag^+ do 0,4 V w porównaniu z Ag/Ag^+). Większość cieczy jonowych charakteryzuje się niskimi prądami korozyjnymi o różnych potencjałach korozyjnych. Ciecze jonowe: $[C_1C_2PYR][DMP]$, $[C_1C_1IM][DMP]$, $[C_1C_2IM][DEP]$, $[C_1C_{2OH}PYR][DMP]$, $[C_1C_2PYR][DEP]$ powodują aktywne rozpuszczanie metalu, jednakże wszystkie wymienione ciecze jonowe następnie pasywują powierzchnię metalu, a warstwa jest stabilna w szerokim zakresie potencjałów. Cieczami jonowymi, które sprawiają, że warstwa pasywacyjna na powierzchni metalu jest najmniej widoczna są $[P_{4,4,4,2}][DEP]$ i $[C_1C_2PYR][DEP]$, lecz nadal zapewniona jest jego ochrona. W pracy przedstawiono, że $[C_1C_1PIP][DMP]$, $[C_1Py][DMP]$, nie wykazują aktywnego obszaru rozpuszczania metalu (zakresu potencjałów), można zatem

stwierdzić, że warstwa pasywacyjna chroni powierzchnię metalu przed utlenianiem. $[N_{1,2,2,2}][DMP]$ również nie wykazuje obszaru aktywnego rozpuszczania miedzi, ale utworzona warstwa pasywacyjna ulega transpasywacji. Transpasywacja zachodzi dla wszystkich cieczy jonowych zawierających anion dimetylofosforanowy przy potencjałach powyżej 0,5 V względem Ag/Ag^+ . Porównując parametr szybkości korozji (ang. *corrosion rate*) wyrażony w mm/rok, rośnie on w kolejności: $[N_{1,2,2,2}][DMP] < [P_{2,4,4,4}][DEP] < [C_1C_2PYR][DEP] < [C_1C_2MOR][DMP] < [C_1C_1IM][DMP] < [C_1C_2PIP][DMP] < [C_1C_2MOR][DEP] < [C_1Py][DMP] < [C_1C_{2OH}PYR][DMP] < [C_1C_2PYR][DMP] < [C_1C_2IM][DEP] < \{LiBr (1) + woda (2)\} < 3 \% \text{ wag. NaCl}$.

W przypadku badań korozji aluminium wykazano, że jedynie $[C_1C_1IM][DMP]$ wykazuje aktywne rozpuszczanie glinu (przy -0,9 V w porównaniu do Ag/Ag^+), po czym następuje pasywacja powierzchni glinu przy -0,5 V w porównaniu do Ag/Ag^+ , a warstwa pasywacyjna jest stabilna w warunkach eksperymentu. Wykazano, że $[C_1Py][DMP]$ i $[C_1C_{2OH}PYR][DMP]$ utworzyły stabilne warstwy pasywacyjne, które nie wykazywały żadnej rekombinacji struktury ani transpasywacji. $[P_{2,4,4,4}][DEP]$ pasywował powierzchnię aluminium, jednakże w tym przypadku prąd korozyjny był znacznie wyższy niż w przypadku innych badanych cieczy jonowych, a zatem ta ciecz jonowa zapewnia najmniejszą ochronę powierzchni aluminiowej. W przypadku pozostałych cieczy jonowych utworzone zostały warstwy pasywacyjne stabilne do 0 V względem Ag/Ag^+ , a następnie dochodziło do procesu transpasywacji. Parametr szybkości korozji w przypadku aluminium rośnie w kolejności $[C_1C_2IM][DEP] = [C_1Py][DMP] < [C_1C_{2OH}PYR][DMP] < [C_1C_2PYR][DEP] < [N_{1,2,2,2}][DMP] = [C_1C_2PYR][DMP] < [C_1C_2PIP][DMP] = [C_1C_2MOR][DEP] < [C_1C_1IM][DMP] < [C_1C_2MOR][DMP] < [C_1C_2PYR][DMP] < 3 \% \text{ wag. NaCl} < \{LiBr (1) + woda (2)\}$.

Porównując uzyskane dane z danymi dla roztworów wodnych NaCl i LiBr ciecze jonowe zapewniają zadowalające parametry korozyjne (znaczaco mniej korodują powierzchnię metali), a warstwy powstałe w tych elektrolitach są bardziej stabilne w wyższym zakresie potencjałów. Mniejsze niż w przypadku roztworów soli nieorganicznych wartości prądów korozyjnych świadczą o wolniejszym procesie korozji, a także że powierzchnia metalu jest lepiej chroniona. W publikacji przedstawiono wyniki eksperymentalne w postaci liczbowej i graficznej, szczegółowy opis wykorzystywanej techniki oraz przeprowadzano dyskusję otrzymanych wyników.

5. Komentarz do Materiałów Uzupełniających

W Materiałach Uzupełniających przedstawiono nieopublikowane dotychczas dane eksperymentalne dotyczące charakterystyki termodynamicznej i fizykochemicznej dla trzech układów: {tiocyjanianu choliny, $[N_{1,1,1,2OH}][SCN]$ + etanolu}, {dicyjanoamidku choliny, $[N_{1,1,1,2OH}][DCA]$ + etanolu} oraz {tricyjanometanku choliny, $[N_{1,1,1,2OH}][TCM]$ + etanolu}. Ciecze jonowe dobrano w taki sposób, aby możliwe było określenie wpływu ilości grup nitrylowych w anionie IL na badane wielkości, a ostatecznie także na parametry COP i f , kluczowe z aplikacyjnego punktu widzenia. W Materiałach Uzupełniających zamieszczono opis procedury syntez wraz z widmami 1H i ^{13}C NMR (**Wykresy 5.-10.**) wymienionych cieczy jonowych, interpretację otrzymanych widm, wyniki eksperymentalne analizy kalorymetrycznej przedstawione w postaci danych liczbowych (**Tabela 1.**) oraz graficznie (**Wykres 11.**), dane eksperymentalne równowag fazowych ciało stałe – ciecz (SLE) w postaci danych liczbowych (**Tabela 2.**) oraz graficznie (**Wykres 12.**) wraz z parametrami NRTL użytymi do korelacji danych SLE (**Tabela 10.**), eksperymentalne dane równowag fazowych para – ciecz (VLE) w postaci danych liczbowych (**Tabela 3.**) oraz graficznie (**Wykres 13.**), dane eksperymentalne gęstości w postaci danych liczbowych wraz z policzonymi nadmiarowymi objętościami mieszania (**Tabela 4.**) oraz graficznie dla przykładowego układu $\{[N_{1,1,1,2OH}][DCA]$ + etanol} (**Wykres 14.**, **Wykres 15.**), przy wykorzystaniu parametrów do korelacji (**Tabela 11.**, **Tabela 12.**, i **Tabela 13.**), eksperymentalne dane lepkości dynamicznej w postaci danych liczbowych (**Tabela 5.**) oraz graficznie dla przykładowego układu $\{[N_{1,1,1,2OH}][DCA]$ + etanol} (**Wykres 16.**), przy wykorzystaniu parametrów do korelacji (**Tabela 14.**) W **Tabeli 6.** zestawiono badane ciecze jonowe, przedstawiono ich strukturę oraz zawartość wody. **Tabela 7.**, **Tabela 8.** i **Tabela 9.** przedstawiają parametry wykorzystane do korelacji VLE, wartości COP i współczynnika cyrkulacji, jak również obliczone wartości pojemności cieplnych, wymagane do obliczeń COP. Techniki wykorzystywane do uzyskania danych eksperymentalnych, jak również procedura obliczania współczynnika cyrkulacji i wydajności chłodniczej są analogiczne do tych, które opisane zostały w publikacjach **P1-P5.**

Wyniki analizy termicznej, wykazały, że temperatury topnienia cholinowych cieczy jonowych znacznie się różnią w zależności od anionu. Najwyższą temperaturę topnienia zaobserwowano dla $[N_{1,1,1,2OH}][TCM]$, $T_m = 392,8$ K ($\Delta_m H = 14,06$ kJ·mol⁻¹), dla $[N_{1,1,1,2OH}][SCN]$, $T_m = 335,0$ K ($\Delta_m H = 19,77$ kJ·mol⁻¹), a dla $[N_{1,1,1,2OH}][DCA]$, $T_m = 274,6$ K ($\Delta_m H = 12,23$ kJ·mol⁻¹). Ze względu na wysoką wartość temperatury topnienia $[N_{1,1,1,2OH}][SCN]$

i $[N_{1,1,1,2OH}][TCM]$ możliwe było wykonanie diagramów fazowych ciało stałe – ciecz (SLE), które skorelowano z użyciem równania NRTL. Dane eksperymentalne w postaci liczbowej i graficznej, a także wyniki korelacji przedstawiono w Materiałach Uzupełniających.

Ponadto wykazano, że prężność pary analizowanych układów maleje w kolejności $[N_{1,1,1,2OH}][SCN] > [N_{1,1,1,2OH}][DCA] > [N_{1,1,1,2OH}][TCM]$, wskazując na najniższe względne odchylenia od doskonałości opisanej równaniem Raoult’a w przypadku etanolowego roztworu tricyjanometanku choliny. W przypadku korelacji danych VLE, podobnie jak w opisanych wcześniej pracach, zastosowano analogiczne podejście korelując dane równaniem Redlicha-Kwonga. Otrzymano dzięki temu parametry dobieralne, umożliwiające obliczenie współczynnika wydajności chłodniczej i współczynnika cyrkulacji badanych układów. Ze względu na ograniczenia temperaturowe związane z wysoką wartością temperatury topnienia, pomiary gęstości układów z $[N_{1,1,1,2OH}][SCN]$ oraz $[N_{1,1,1,2OH}][TCM]$ wykonano w stosunkowo wąskim zakresie składu (maksymalnie do $x_1 = 0,2$). Zauważono, że spośród badanych układów niższe wartości gęstości otrzymano dla układu z $[N_{1,1,1,2OH}][SCN]$, z kolei $[N_{1,1,1,2OH}][DCA]$ wykazuje niższe gęstości od $[N_{1,1,1,2OH}][TCM]$ do x_1 wynoszącego około 0,16 (z małymi różnicami), by trend ulegał następnie odwróceniu. Tak samo jak w przypadku gęstości, wyniki lepkości wykazują, że najniższe wartości otrzymano dla układu z $[N_{1,1,1,2OH}][SCN]$, a lepkość $[N_{1,1,1,2OH}][DCA]$ jest wyższa do ułamka molowego IL około 0,16 niż $[N_{1,1,1,2OH}][TCM]$, a następnie trend się odwraca. Dla układu z $[N_{1,1,1,2OH}][DCA]$, której temperatura topnienia była względnie najniższa z danych gęstości obliczono nadmiarowe objętości mieszania. Otrzymano ujemne wartości V^E , a wraz ze wzrostem temperatury wartości V^E stawały się coraz bardziej ujemne.

Symulacja modelowego obiegu chłodniczego wykazała, że wartości współczynników cyrkulacji f , maleją w kolejności $[N_{1,1,1,2OH}][DCA]$ ($f = 10,8$) $>$ $[N_{1,1,1,2OH}][SCN]$ (7,8) $>$ $[N_{1,1,1,2OH}][TCM]$ (7,0), natomiast wartość COP maleje następująco: $[N_{1,1,1,2OH}][TCM]$ (COP = 0,595) $>$ $[N_{1,1,1,2OH}][SCN]$ (0,569) $>$ $[N_{1,1,1,2OH}][DCA]$ (0,505).

Dodatkowo, w Materiałach Uzupełniających zamieszczono **Tabelę 15.** z wynikami korozji wybranych cieczy jonowych w kontakcie ze stalą niestopową (węglową) St2K50 o zawartości pierwiastkowej: węgiel 0,12 %, mangan 0,6 %, fosfor 0,045 % i siarka 0,045 % (producent RECORD, Metall-Folien GmbH), uwzględniające potencjał korozyjny, E_{corr} [mV], prąd korozji, I_{corr} [μA] oraz szybkości korozji [mm/rok] oraz **Tabelę 16.** z wynikami korozji wybranych cieczy jonowych w kontakcie ze stalą nierdzewną X5CrNi18-10 o zawartości pierwiastkowej: węgiel 0,07 %, krzem 1 %, mangan 2 %, fosfor 0,045 %, siarka 0,03 %, chrom od 17,5 do 19,5 %, nikiel od 8 do 10,5 % oraz azot 0,11 % (producent RECORD, Metall-Folien

GmbH). Obliczone dane szybkości korozji przedstawione zostały graficznie na **Wykresie 17.** i **Wykresie 18.**

Uzyskane dane są niezwykle cenne z użytkowego punktu widzenia. Analizowane materiały wykorzystane są w realnych urządzeniach np. do konstrukcji rur w generatorze, elementów strukturalnych chłodziarek, tj. absorber, parownik czy skraplacz. Metodyka postępowania i wykorzystana aparatura zostały szczegółowo przedstawione w publikacji **P7.**

W przypadku korozji stali badaniom poddawano ciecze jonowe, które analizowane były w kontakcie z aluminium i miedzią: $[C_1C_2IM][DEP]$, $[C_1C_2PIP][DMP]$, $[C_1C_1IM][DMP]$, $[C_1Py][DMP]$, $[N_{1,2,2,2}][DMP]$, $[P_{2,4,4,4}][DEP]$, $[C_1C_2MOR][DEP]$, $[C_1C_2MOR][DMP]$, $[C_1C_2PYR][DEP]$, oraz dodatkowo chlorek 1-propylo-3-metyloimidazliowy, $[C_1C_3IM][Cl]$, etylosiarczan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, $[C_1C_2IM][C_2H_5SO_4]$, tricyjanometanek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, $[C_1C_2IM][TCM]$, tricyjanometanek 4-etylo-4-metylomorfoliniowy, $[C_1C_2MOR][TCM]$, oraz octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy, $[C_1C_2IM][AcO]$.

Analiza korozji cieczy jonowych wobec stali niestopowej (węglowej) St2K50 wykazała, że szybkość korozji maleje w kolejności $[C_1C_3IM][Cl] > [C_1Py][DMP] > [C_1C_2IM][C_2H_5SO_4] > [C_1C_2MOR][DMP] > [C_1C_2IM][AcO] = [C_1C_1IM][DMP] > [C_1C_2IM][TCM] > [C_1C_2MOR][TCM] = [C_1C_2IM][DEP] = [N_{1,2,2,2}][DMP] > [C_1C_2PIP][DMP] > [C_1C_2PYR][DEP] < [C_1C_2MOR][DEP] < [P_{2,4,4,4}][DEP]$. Dla stali węglowej zauważono, że większość badanych ILs zachowuje się bardzo podobnie, pasywują powierzchnię stali i od około 0,5 V względem Ag/Ag^+ ulegają transpasywacji, tworząc kolejną stabilną warstwę pasywacyjną. Odmienne zachowanie zaobserwowano w przypadku $[C_1C_2IM][TCM]$ i $[C_1C_2MOR][TCM]$, które tworzą niestabilną warstwę pasywacyjną i wykazują tendencję do korodowania powierzchni stali miękkiej przy potencjałach od około 0,7 V względem Ag/Ag^+ oraz dla $[C_1C_2IM][AcO]$, który również tworzy niestabilną warstwę pasywacyjną i koroduje powierzchnię metalu od 0,1 V względem Ag/Ag^+ . W przypadku dietylofosforanowych ILs prądy korozyjne są niskie dla wszystkich ILs, co wskazuje na to, że związki te nie wpływają na korozję powierzchni stali miękkiej, a najniższy potencjał korozyjny wykazuje $[C_1C_2IM][DEP]$. Wykazano, że wszystkie analizowane ILs z anionem dimetylofosforanowym pasywują powierzchnię stali i transpasywują przy około 0,4 V względem Ag/Ag^+ . Najniższy potencjał korozyjny wykazuje $[C_1C_2MOR][DMP]$, a najwyższy $[C_1C_{2OH}PYR][DMP]$. Wszystkie ILs, z wyjątkiem $[C_1C_2MOR][DMP]$ wykazują niskie prądy korozyjne. Analiza uzyskanych danych umożliwia stwierdzenie, że głównym elementem strukturalnym w ILs, powodującym znaczące zmiany w korozji jest anion cieczy jonowej, podczas gdy struktura kationu jest mniej znacząca.

Z badań dotyczących stali nierdzewnej X5CrNi18-10 wynika, że szybkości korozji maleje w szeregu: $[C_1C_2IM][AcO] > [C_1Py][DMP] > [C_1C_2PIP][DMP] > [C_1C_2IM][C_2H_5SO_4] > [C_1C_2MOR][DMP] > [C_1C_2IM][TCM] > [C_1C_2MOR][TCM] > [C_1C_2PYR][DEP] > [C_1C_3IM][Cl] = [C_1C_2IM][DEP] > [C_1C_1IM][DMP] > [P_{2,4,4,4}][DEP] > [C_1C_2MOR][DEP] = [N_{1,2,2,2}][DMP]$. Wykazano, że w przypadku większości ILs prąd korozji pozostaje stale niski. Wyjątek stanowią $[C_1C_2IM][AcO]$ i $[C_1Py][DMP]$. Pasywacja stali nierdzewnej wywołana działaniem ILs nie jest tak widoczna jak w przypadku stali niestopowej, a niektóre ILs ($[C_1C_2MOR][DEP]$, $[C_1C_2IM][TCM]$, $[C_1C_2MOR][TCM]$, $[C_1C_2IM][AcO]$, $[C_1C_2IM][C_2H_5SO_4]$) korodują powierzchnię stali nierdzewnej.

Dla serii związków z anionem dietylofosforanowym stwierdzono, że najniższy potencjał korozji wykazuje $[C_1C_2IM][DEP]$, a najwyższy $[C_1C_2PYR][DEP]$. Wszystkie analizowane ILs mają podobne prądy korozji na poziomie 0,001 – 0,005 μA . Ponadto z przeprowadzonej analizy wynika, że $[C_1C_2PYR][DEP]$ pasywuje powierzchnię stali i ulega transpasywacji przy potencjałach powyżej 0,6 V w porównaniu z Ag/Ag^+ , a inne próbki pasywują powierzchnię stali nierdzewnej w mniej widoczny sposób i ulegają transpasywacji przy potencjałach powyżej 0,9 V w stosunku do Ag/Ag^+ . Większość dimetylofosforanowych ILs wykazuje podobne zachowanie w kontakcie ze stalą nierdzewną: najpierw pasywują powierzchnię stali, a następnie zachodzi transpasywacja przy potencjałach powyżej 0,6 V w stosunku do Ag/Ag^+ . Wyjątek stanowi $[C_1Py][DMP]$, która wykazuje najwyższy prąd korozji, a transpasywacja występuje przy 0,4 V w stosunku do Ag/Ag^+ . Tricyjanometankowe ILs, $[C_1C_2MOR][TCM]$ i $[C_1C_2IM][TCM]$ nie wykazują zachowania ochronnego i aktywnie korodują powierzchnię stali nierdzewnej. W przypadku tych cieczy jonowych najbardziej widoczną i szybką korozję obserwuje się przy potencjałach powyżej 0,7 V w stosunku do Ag/Ag^+ . W przypadku wspólnego kationu $[C_1C_2IM]^+$, najniższy potencjał korozji i najniższy prąd korozji obserwuje się dla $[C_1C_2IM][DEP]$. Z kolei $[C_1C_2IM][AcO]$ i $[C_1C_2IM][TCM]$ korodują powierzchnię stali nierdzewnej, a $[C_1C_2IM][C_2H_5SO_4]$, pomimo pasywacji powierzchni stali, koroduje przy potencjałach powyżej 0,5 V względem Ag/Ag^+ . Przeprowadzone badania wykazują, że struktura anionu znacznie silniej wpływa na wywoływanie korozji przez ILs w kontakcie ze stalą w porównaniu ze strukturą kationu cieczy jonowych. Ciecze jonowe zawierające anion tricyjanometankowy, octanowy i etylosiarczanowy w znacznie większym stopniu korodują powierzchnię w porównaniu z ILs z anionem dietylo- i dimetylofosforanowym.

6. Podsumowanie

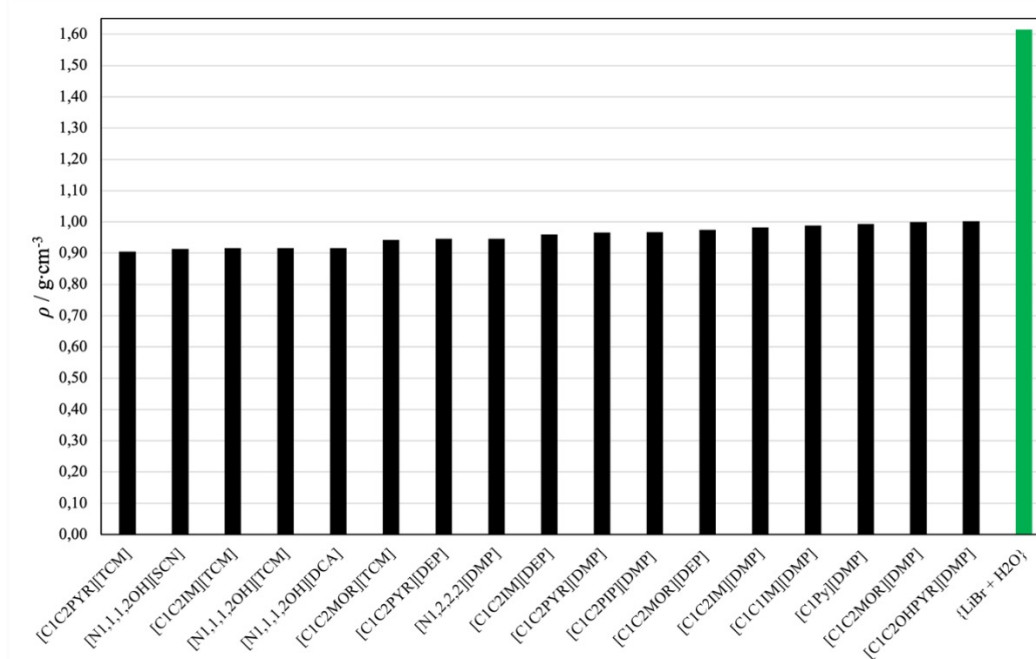
1. Na podstawie przeglądu literaturowego, który uwzględniał dane eksperymentalne równowag fazowych para – ciecz (VLE), nadmiarowej entalpii mieszania oraz wcześniejszych obliczeń współczynników wydajności chłodniczej dla polarnych rozpuszczalników wybrano do badań siedemnaście cieczy jonowych:

1. dimetylofosforan 1,3-dimetyloimidazoliowy, $[C_1C_1IM][DMP]$
2. dimetylofosforan 3-etylo-1-metylimidazliowy, $[C_1C_2IM][DMP]$
3. dimetylofosforan 1-etylo-1-metylopyrolidyniowy, $[C_1C_2PYR][DMP]$
4. dimetylofosforan 1-hydroksyetylo-1-metylopyrolidyniowy, $[C_1C_{2OH}PYR][DMP]$
5. dimetylofosforan 1-metylopirydyniowy, $[C_1Py][DMP]$
6. dimetylofosforan 4-etylo-4-metylomorfoliniowy, $[C_1C_2MOR][DMP]$
7. dimetylofosforan 1-etylo-1-metylopiperydniowy, $[C_1C_2PIP][DMP]$
8. dimetylofosforan *N,N,N*-trimetylo-*N*-metyloamoniowy, $[N_{1,2,2,2}][DMP]$
9. dietylofosforan 1-etylo-1-metyloimidazoliowy, $[C_1C_2IM][DEP]$
10. dietylofosforan 1-etylo-1-metylopyrolidyniowy, $[C_1C_2PYR][DEP]$
11. dietylofosforan 4-etylo-4-metylomorfoliniowy, $[C_1C_2MOR][DEP]$
12. tiocyjanian choliny, $[N_{1,1,1,2OH}][SCN]$
13. dicyjanoamidek choliny, $[N_{1,1,1,2OH}][DCA]$
14. tricyjanometanek choliny, $[N_{1,1,1,2OH}][TCM]$
15. tricyjanometanek 1-etylo-3-metyloimidazliowy, $[C_1C_2IM][TCM]$
16. tricyjanometanek 1-etylo-1-metylopyrolidyniowy, $[C_1C_2PYR][TCM]$
17. tricyjanometanek 4-etylo-4-metylomorfoliniowy, $[C_1C_2MOR][TCM]$

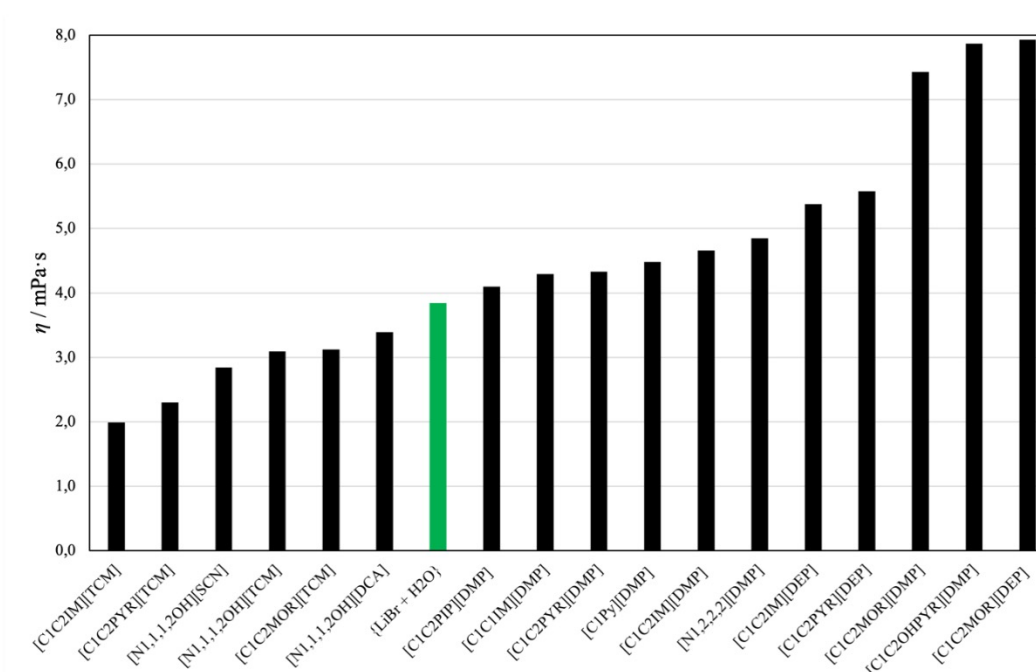
2. Przedstawiono procedury syntez i oczyszczania wybranych cieczy jonowych oraz wyniki analizy kalorymetrycznej, dzięki której potwierdzono trwałość termiczną w pożądanym zakresie temperatury. Określono temperatury przemian fazowych i odpowiadające im efekty cieplne.

3. Przedstawiono charakterystykę termodynamiczną i fizykochemiczną łącznie siedemnastu układów {ciecz jonowa + alkohol etylowy}, na którą składają się pomiary gęstości i lepkości w funkcji temperatury i składu, pomiary równowag fazowych ciało stałe – ciecz (SLE) i para – ciecz (VLE) oraz pomiary nadmiarowej entalpii mieszania. Dane eksperymentalne skorelowano odpowiednimi zależnościami matematycznymi oraz porównano wpływ elementów struktury cieczy jonowych na badane wielkości. Otrzymane wyniki porównano

również z danymi dla układów konwencjonalnych, stosowanych w technologii chłodnictwa absorpcyjnego. Na **Wykresie 1.** i **Wykresie 2.** przedstawiono porównanie danych lepkości i gęstości proponowanych układów z dostępnymi danymi dla układów konwencjonalnych.

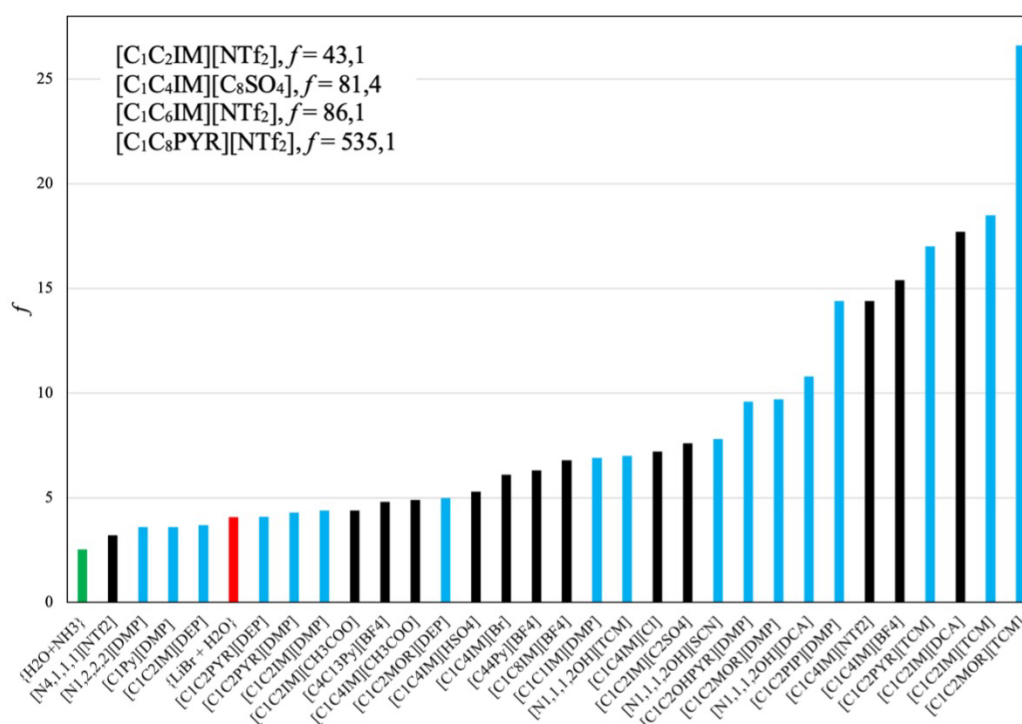


Wykres 1. Gęstość badanych układów {ciecz jonowa + alkohol etylowy} oraz układu konwencjonalnego {bromek litu + woda} dla składu: $x_1 = 0,2 \pm 0,01$ mierzonych w temperaturze, $T = 333,15$ K, przy ciśnieniu, $p = 101$ kPa.

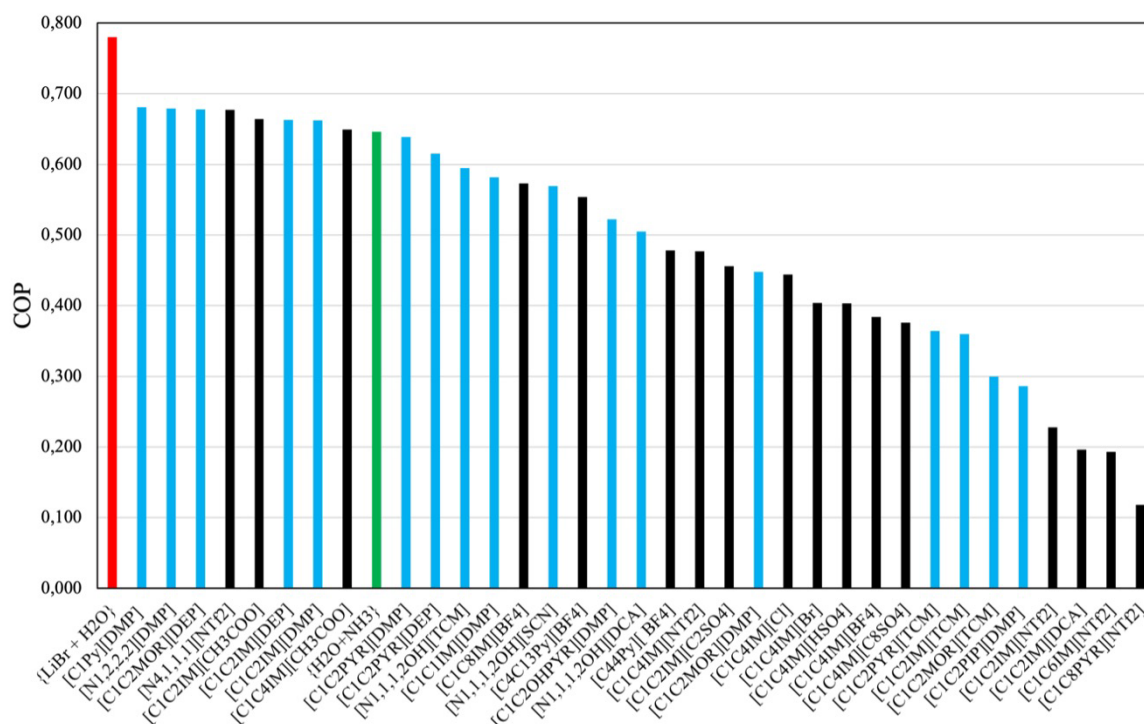


Wykres 2. Lepkość dynamiczna badanych układów {ciecz jonowa + alkohol etylowy} oraz układu konwencjonalnego {bromek litu + woda} dla składu: $x_1 = 0,2 \pm 0,01$ mierzonych w temperaturze, $T = 333,15$ K, przy ciśnieniu, $p = 101$ kPa.

4. Eksperymentalne dane gęstości wybranych układów wykorzystano do obliczeń nadmiarowej molowej objętości mieszania, natomiast na podstawie eksperymentalnych danych VLE etanolowych roztworów cieczy jonowych wyznaczono wartości współczynników aktywności etanolu.
5. Dane eksperymentalne VLE, poszerzone o dostępne dane literaturowe dla etanolowych roztworów cieczy jonowych umożliwiły obliczenie współczynnika cyrkulacji f oraz współczynnika wydajności chłodniczej COP, kluczowych z punktu widzenia określenia efektywności zastosowania proponowanych układów w technologii chłodnictwa absorpcyjnego. Symulację modelowego obiegu chłodniczego przeprowadzono we współpracy z dr. hab. inż. Kamilem Paduszyńskim, prof. uczelni. Efektem przeprowadzonych obliczeń jest wyznaczenie parametrów f i COP łącznie dla 34 układów {ciecz jonowa + etanol}. Na **Wykresie 3.** i **Wykresie 4.** przedstawiono porównanie obliczonych współczynników cyrkulacji f i współczynników wydajności chłodniczej COP par roboczych proponowanych w prowadzonych badaniach naukowych oraz w oparciu o dostępne dane literaturowe, a otrzymane dane zestawiono z wartościami dla układów konwencjonalnych.



Wykres 3. Obliczone współczynniki cyrkulacji badanych w ramach rozprawy doktorskiej układów {ciecz jonowa + alkohol etylowy} (niebieskie słupki), układów {ciecz jonowa + alkohol etylowy} wykorzystując literaturowe dane izotermiczne VLE (czarne słupki) oraz układów konwencjonalnych: {bromek litu + woda} (czerwony słupek) i {woda + amoniak} (zielony słupek).



Wykres 4. Obliczone współczynniki wydajności chłodniczej, COP, badanych w ramach rozprawy doktorskiej układów {ciecz jonowa + alkohol etylowy} (niebieskie słupki), układów {ciecz jonowa + alkohol etylowy} wykorzystując dane izotermiczne VLE z literatury (czarne słupki) oraz układów konwencjonalnych: {bromek litu + woda} (czerwony słupki) i {woda + amoniak} (zielony słupki).

6. Przedstawiono wyniki badań korozji wybranych cieczy jonowych wobec aluminium i miedzi oraz dwóch stali, będących elementami strukturalnymi chłodziarki absorpcyjnej, wykazując dużo niższą podatność metali i stali na korozję w środowisku czystych cieczy jonowych względem układu {bromek litu + woda}. Wykazano, że głównym elementem struktury IL odpowiadającym za korozję jest anion cieczy jonowej. Ponadto stwierdzono, że fosforanowe ILs w mniejszym stopniu inicjują korozję badanych metali i stali niż ich analogi zawierające anion octanowy, etylosiarczanowy czy tricyjanometanowy.

Hipoteza badawcza postawiona w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej brzmiała następująco: „para robocza {ciecz jonowa (1) + etanol (2)} stanowić może alternatywę wobec układów konwencjonalnych, ponieważ taka para robocza pozbawiona będzie wad, które istnieją w konwencjonalnych układach i umożliwi uzyskanie wysokich wartości współczynnika wydajności chłodniczej”. Aby możliwe było potwierdzenie lub obalenie hipotezy (poddanie hipotezy weryfikacji) w przypadku badanych wielkości stosowano porównania względne (porównując wpływ elementów struktury cieczy jonowych) oraz porównując uzyskane dane do wartości otrzymanych dla układów konwencjonalnych, dzięki czemu dana hipoteza

poddawana była falsyfikacji. Przy ocenie redukcjonistycznej uzyskanych danych, zauważyć można, że w przypadku parametrów transportowych tj. lepkość i gęstość dla cieczy jonowych dicyjanoamidkowych, tricyjanometanowych i tiocyjanianowych uzyskuje się najniższe wartości względem układów dimetylo- i dietylofosforanowych cieczy jonowych. Niemniej jednak, obliczone wartości współczynników cyrkulacji f oraz współczynników wydajności chłodniczej COP wykazały, że są one znacząco niższe względem odpowiedników fosforanowych. Dlatego chcąc zweryfikować hipotezę spojrzano na problem w sposób holistyczny. W przypadku układu {dimetylofosforan N,N,N -trimetylo- N -metyloamoniowy, $[N_{1,2,2,2}][DMP]$ + alkohol etylowy} parametry transportowe sytuują ten układ w pozycji gorszej względem cieczy jonowych zawierających grupy nitrylowe. Jednak mimo to, dzięki obecności etanolu, w porównaniu z układem {bromek litu + woda} uzyskano względnie znacząco niższe wartości gęstości oraz wyższe wartości lepkości, lecz różnica względna w wyższych wartościach lepkości jest dużo mniejsza niż w przypadku gęstości. Dimetylofosforan N,N,N -trimetylo- N -metyloamoniowy jest cieczą jonową, której topnienie zachodzi w relatywnie niskiej temperaturze $T = 21,75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($294,9\text{ K}$) oraz występuje pełna mieszalność (silne wiązanie) tej cieczy jonowej z alkoholem etylowym. Dzięki temu nie istniałby problem związany z krystalizacją substancji w obiegu chłodziarki. Spośród wszystkich zaproponowanych par roboczych, układ dwuskładnikowy $\{[N_{1,2,2,2}][DMP] + \text{etanol}\}$ wykazuje najniższe wartości nadmiarowej entalpii mieszania, najniższe wartości współczynnika cyrkulacji (wartości niższe niż konwencjonalny układ $\{\text{LiBr} + \text{woda}\}$ i wyższe niż $\{\text{woda} + \text{amoniak}\}$), drugą najwyższą wartość COP spośród zaproponowanych układów (wartości niższe niż konwencjonalny układ $\{\text{LiBr} + \text{woda}\}$ i wyższe niż $\{\text{woda} + \text{amoniak}\}$). Dzięki zastosowaniu etanolu możliwe by było chłodzenie poniżej $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($273,15\text{ K}$), jednocześnie bez istnienia potrzeby korzystania z kolumny rektyfikacyjnej, jak w przypadku układu $\{\text{woda} + \text{amoniak}\}$. Kontakt cieczy jonowej z elementami strukturalnymi chłodziarki absorpcyjnej, takimi jak stal nierdzewna, stal węglowa, aluminium i miedź wskazują, że w porównaniu do układu {bromek litu + woda} korozyjność jest zdecydowanie mniejsza, a w przypadku stali nierdzewnej szybkość korozji jest najmniejsza spośród wszystkich badanych ILs.

Niemniej jednak, w celu pełnej analizy korozyjności, należałoby również przeprowadzić analizę korozji wspomnianych stopów i metali w mieszaninie cieczy jonowej i etanolu. Założona hipoteza badawcza zostaje więc potwierdzona, szczególnie w przypadku potrzeby chłodzenia w niskich temperaturach (porównując z układem $\{\text{woda} + \text{amoniak}\}$). W przypadku alternatywy wobec układu $\{\text{LiBr} + \text{woda}\}$, należałoby raczej dokonać dalszych poszukiwań. Na podstawie uzyskanych danych stwierdzić można, że wyższe wartości COP uzyskiwane są

dla amoniowych cieczy jonowych, w których nie występuje heterocykliczny kation oraz dla cieczy jonowych zawierających polarny, organiczny anion, w którym znajduje się atom tlenu, taki jak anion fosforanowy lub anion octanowy. Oczywiście należy mieć również świadomość, że wartości f i COP są obliczone przy wykorzystaniu wielu założeń i modeli, dlatego chcąc w pełni zweryfikować potencjalną użyteczność zaproponowanych par roboczych należałoby wykonać badania na rzeczywistej jednostce absorpcyjnej, nie tylko z jednym efektem cieplnym, ale również przy zastosowaniu większej ilości stopni odzysku ciepła. Być może wtedy uzyskane parametry COP przewyższą te dla układu konwencjonalnego {bromek litu + woda}.

7. Publikacje P1-P7.

P1

Królikowska M.*, Grzeszyk K., Skonieczny M. Thermodynamic characterization of {1-ethyl-1-methyl-pyrrolidinium dimethylphosphate, [C₁C₂PYR][DMP], or 1-hydroxyethyl-1-methylpyrrolidinium dimethylphosphate, [C₁C_{2OH}PYR][DMP] (1) + ethanol (2)} binary systems. *Fluid Phase Equilib.* **2021**, 547, 113175
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113175>

P2

Skonieczny M.*, Królikowska M., Królikowski M. Investigation of thermodynamic properties of dimethyl phosphate-based ILs for use as working fluids in absorption refrigeration technology. *Molecules* **2023**, 28(4), 1940.
<https://doi.org/10.3390/molecules28041940>

P3

Skonieczny M.*, Królikowska M. Thermodynamic properties of {diethyl phosphate-based ionic liquid (1) + ethanol (2)} systems, experimental data and correlation. *J. Chem. Eng. Data* **2022**, 67(4), 869–885.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00924>

P4

Królikowska M*., Skonieczny M., Paduszyński K. Physicochemical and thermo-dynamic investigation of ethanolic solution of phosphonium-based ionic liquids—measurements, correlations, and application to absorption cycles. *J. Chem. Eng. Data* **2023**, 68(12), 3377–3397.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.3c00537>

P5

Królikowska M.*, Skonieczny M., Paduszyński K., Zawadzki M. Thermodynamic and physicochemical properties of {tricyanomethanide based IL + ethanol} solutions. Experimental data and correlations. *J. Chem. Eng. Data* **2025**, 70(3), 1363–1377.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.4c00694>

P6

Skonieczny M.*, Królikowska M. The study of excess enthalpy for {ionic liquid + ethanol} binary systems as new working fluids in absorption refrigeration technology. *J. Chem. Thermodyn.* **2023**, 187, 107144.

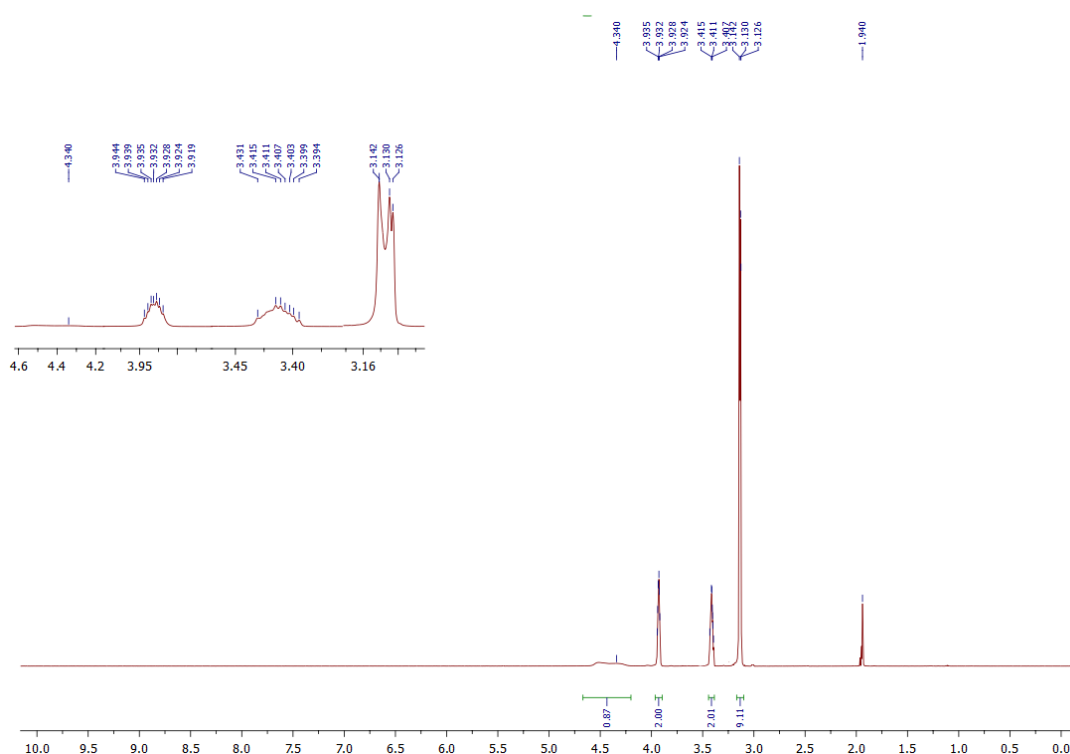
Skonieczny M.*, Izdebska N., Królikowska M., Marczewski M. Corrosion behaviour of aluminum and copper in dimethyl- and diethyl phosphate ionic liquids. *Electrochim. Acta* **2024**, 500, 1–12.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.144770>

8. Materiały Uzupełniające

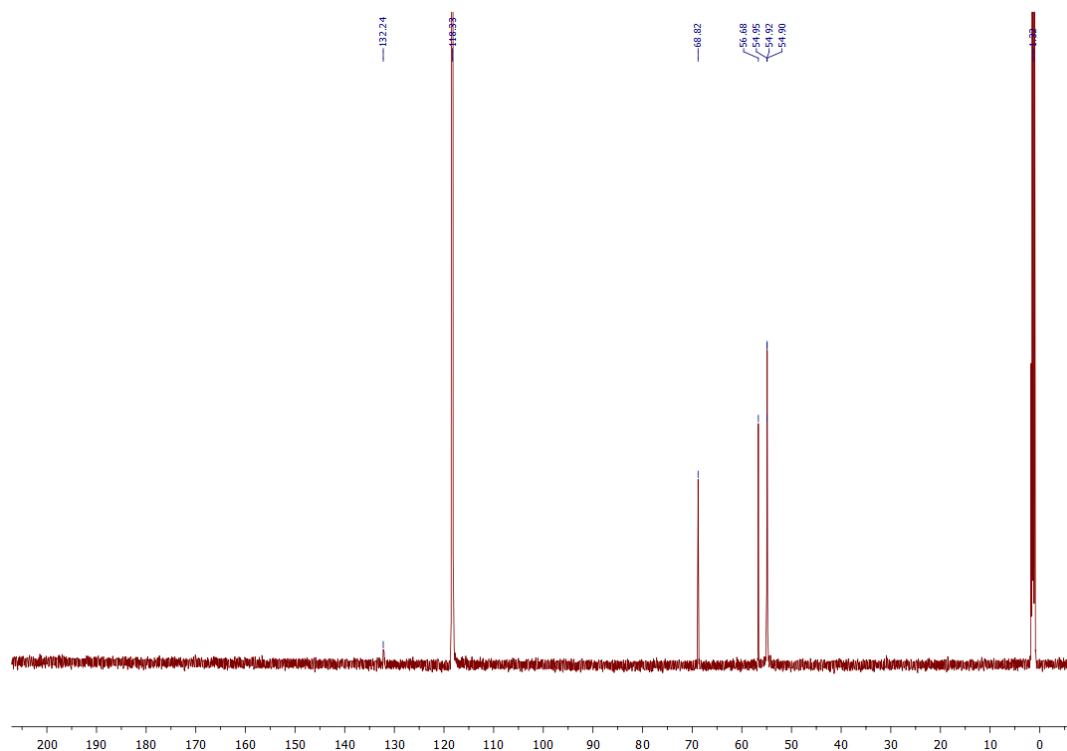
Synteza tiocyjanianu choliny, $[N_{1,1,1,2OH}][SCN]$.

W bezwodnym etanolu (300 cm^3) rozpuszczono 61,6 g $[N_{1,1,1,2OH}][Cl]$ (0,441 mol) oraz 33,6 g (0,414 mol) NaSCN, po czym odparowano rozpuszczalnik za pomocą wyparki obrotowej. Suszenie azeotropowe powtórzono dwukrotnie, a następnie dodano 200 cm^3 bezwodnego acetonu oraz 10 g węgla aktywnego i mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Węgiel aktywny i wytrącony NaCl usunięto przez filtrację próżniową, a filtrat zagęszczono i schłodzono. Następnie skrzystalizowany produkt odfiltrowano i wysuszone w suszarce próżniowej w temperaturze $65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Otrzymano 60,9 g (0,375 mol) białego stałego produktu, przy wydajności reakcji 90,6 %. Analiza metodą spektrometrii fluorescencji atomowej wykazała zawartość chloru wynoszącą 4,300 ppm (co odpowiada 1,7 % $[N_{1,1,1,2OH}][Cl]$).



Wykres 5. Widmo ^1H NMR $[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{SCN}]$.

^1H NMR (600MHz, CD_3CN): δ (ppm): 4,34 (1H, br. s, OH), 3,94-3,92 (2H, m, CH_2), 3,43-3,39 (2H, m, CH_2), 3,14 (3H, s, CH_3), 3,13 (3H, s, CH_3), 3,13 (3H, s, CH_3).



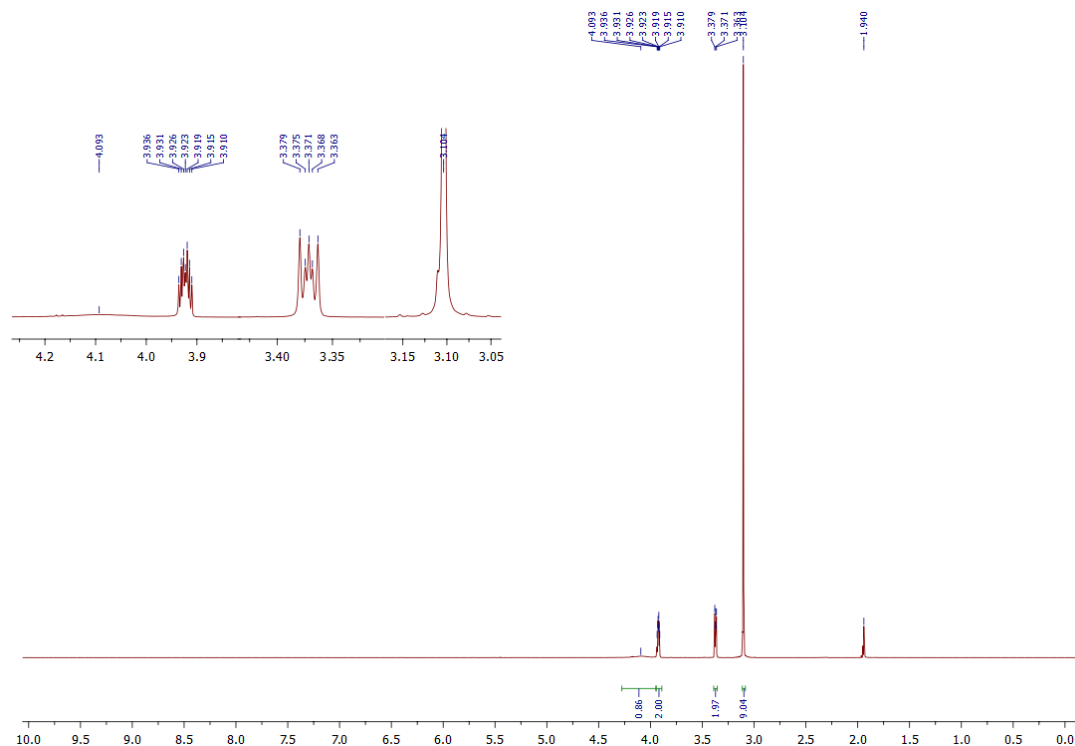
Wykres 6. Widmo ^{13}C NMR $[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{SCN}]$.

^{13}C NMR (150MHz, CD_3CN): δ (ppm): 132,24 (SCN), 68,82 (CH_2), 56,68 (CH_2), 54,95 (CH_3), 54,92 (CH_3), 54,90 (CH_3).

Synteza dicyjanoamidku choliny, $[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{DCA}]$.

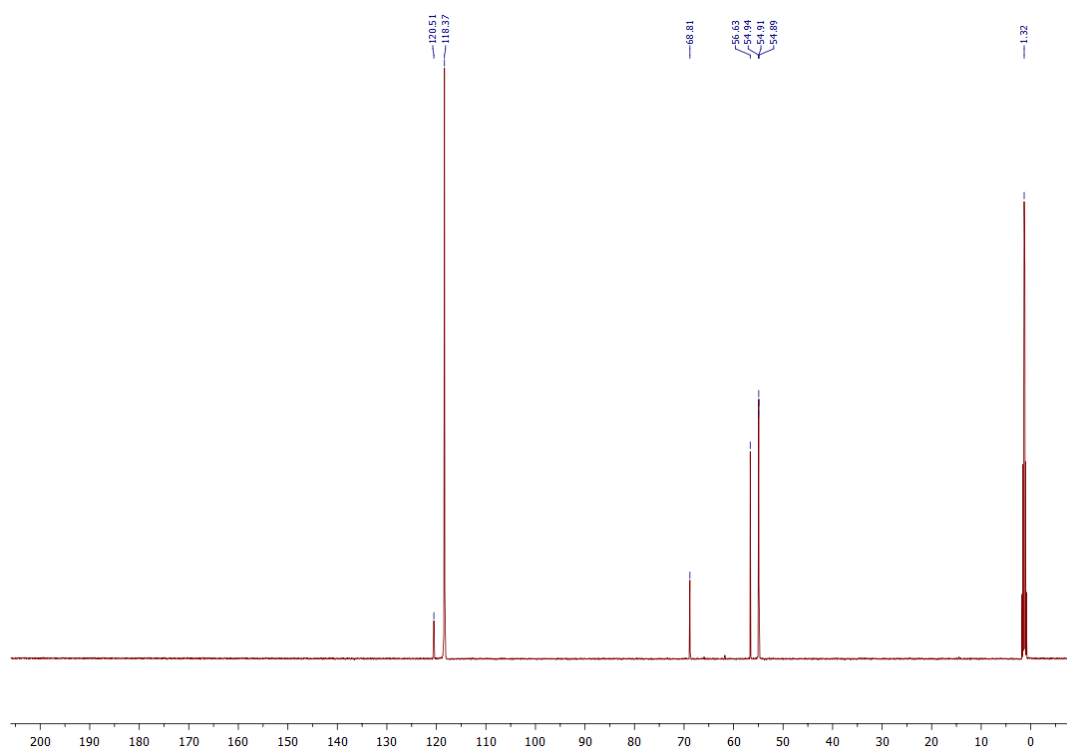
Ze względu na niepełną wymianę jonową zachodzącą w warunkach bezwodnego acetonu, podstawienie anionu DCA^- przeprowadzono za pomocą AgDCA . W tym celu roztwór o masie 85,0 g (0,500 mola) AgNO_3 w 200 cm^3 wody destylowanej zmieszano z 44,6 g (0,501 mola) NaDCA . Powstały osad odfiltrowano i przemyto kilkakrotnie wodą destylowaną. Świeżo wytrącony AgDCA dodano do roztworu 64,5 g (0,462 mola) $[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{Cl}]$ w 200 cm^3 wody destylowanej. Mieszaninę mieszano w temperaturze pokojowej przez 72 h, a następnie przefiltrowano w celu usunięcia AgCl i nadmiaru AgDCA . Filtrat zagęszczono za pomocą wyparki obrotowej, a do mieszaniny dodano bezwodny etanol, aby odparować azeotrop.

Następnie dodano 200 cm³ bezwodnego acetonu i odfiltrowano osad. Po odparowaniu rozpuszczalnika i wysuszeniu próżniowym pozostałości uzyskano 76,93 g (0,452 mola) żółtej cieczy, z wydajnością reakcji 97,8 %. Analiza metodą spektrometrii fluorescencji atomowej wykazała zawartość chloru wynoszącą 4,600 ppm (co odpowiada 1,8 % [N_{1,1,1,2OH}][Cl]).



Wykres 7. Widmo ¹H NMR [N_{1,1,1,2OH}][DCA].

¹H NMR (600MHz, CD₃CN): δ (ppm): 4,09 (1H, br. s, OH), 3,94-3,91 (2H, m, CH₂), 3,8-3,36 (2H, m, CH₂), 3,10 (9H, s, CH₃).

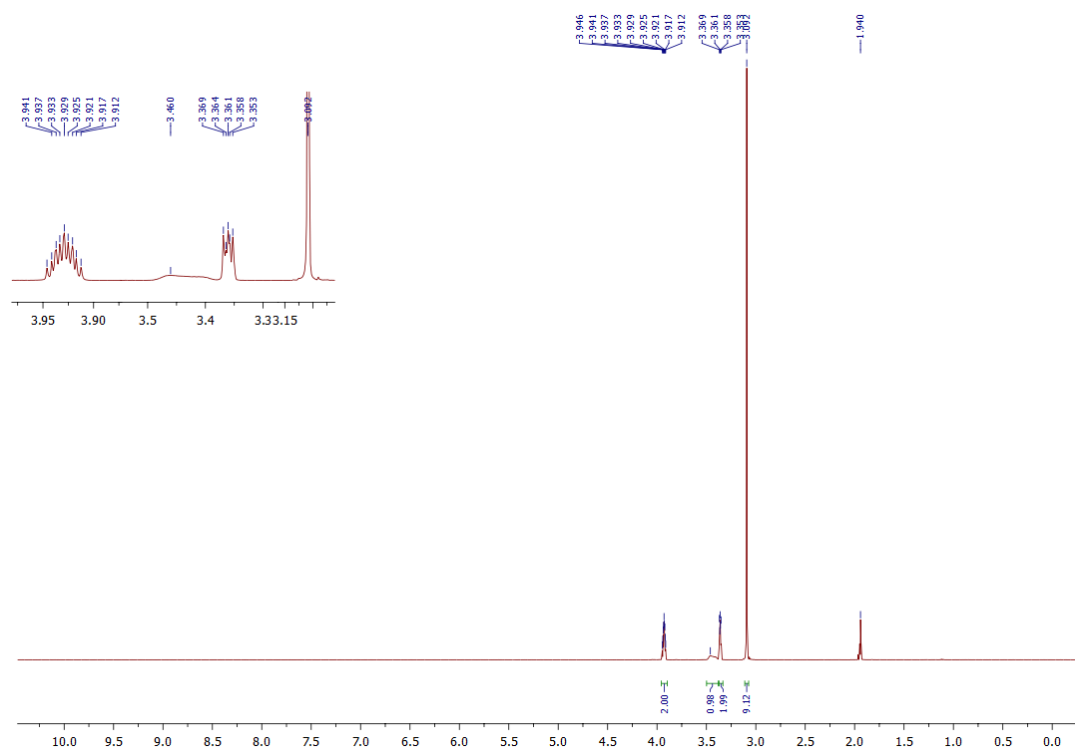


Wykres 8. Widmo ^{13}C NMR $[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{DCA}]$.

^{13}C NMR (150MHz, CD_3CN): δ (ppm): 120,51 (CN), 68,81 (CH_2), 56,63 (CH_2), 54,94 (CH_3), 54,91 (CH_3), 54,89 (CH_3).

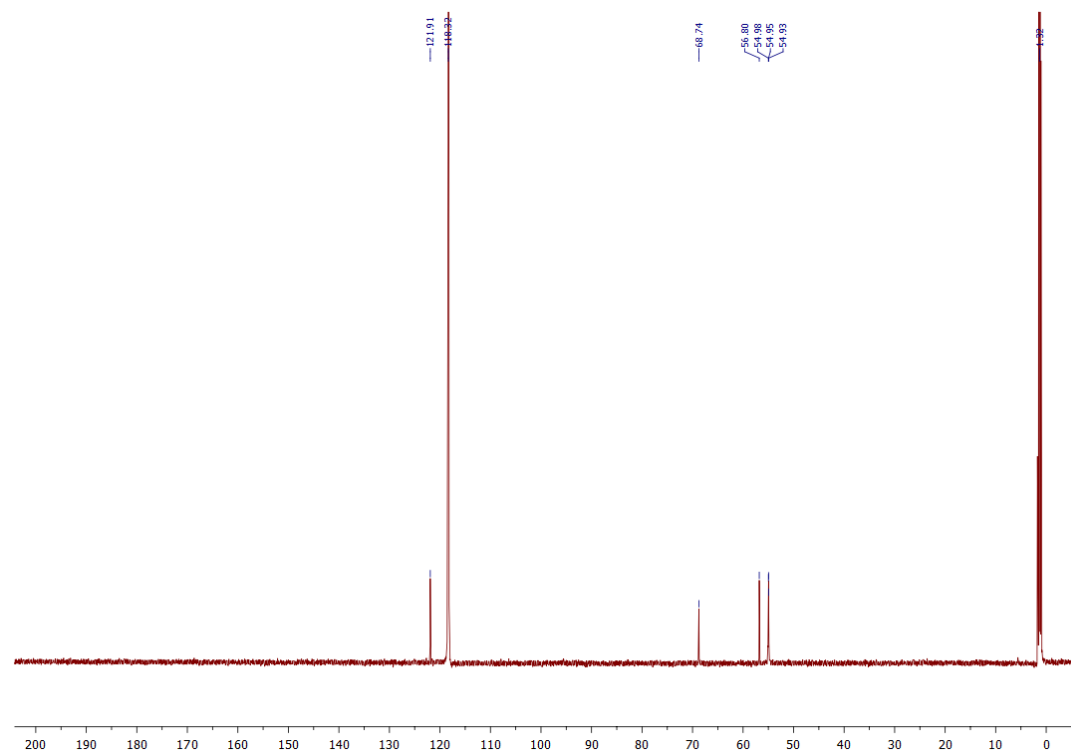
Synteza tricyjanometanku choliny, $[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{TCM}]$.

W bezwodnym etanolu (300 cm^3) zostały rozpuszczone 41,6 g $[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{Cl}]$ (0,298 mol) oraz 33,6 g (0,298 mol) NaTCM, a następnie odparowano rozpuszczalnik. Suszenie azeotropowe powtórzono 2 razy, następnie dodano 200 cm^3 bezwodnego acetonu i mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Wytrącony NaCl usunięto przez filtrację próżniową, a filtrat zagęszczono i ochłodzono. Wykryształizowany produkt odfiltrowano i wysuszono w suszarce próżniowej w temperaturze $65\text{ }^\circ\text{C}$. Otrzymano masę 53,4 g (0,275 mola) białego stałego produktu otrzymanego z wydajnością reakcji 92,2 %. Analiza metodą spektrometrii fluorescencji atomowej nie wykazała obecności chloru.



Wykres 9. Widmo ^1H NMR $[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{TCM}]$.

^1H NMR (600MHz, CD_3CN): δ (ppm): 3,94-3,91 (2H, m, CH_2), 3,46 (1H, br. s, OH), 3,37-3,35 (2H, m, CH_2), 3,09 (9H, s, CH_3).



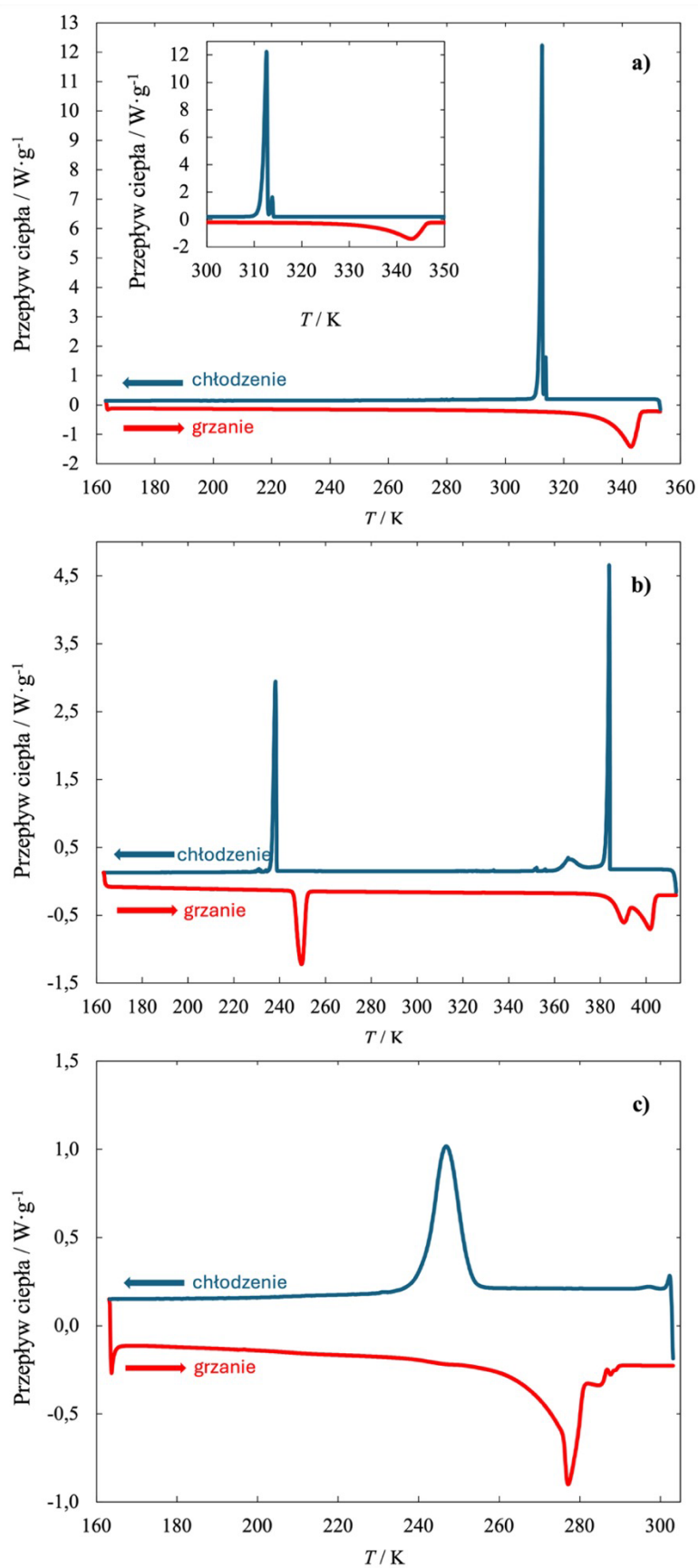
Wykres 10. Widmo ^{13}C NMR $[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{TCM}]$.

^{13}C NMR (150MHz, CD_3CN): δ (ppm): 121,91 (SCN), 68,74 (CH_2), 56,80 (CH_2), 54,98 (CH_3), 54,95 (CH_3), 54,93 (CH_3).

Tabela 1. Charakterystyka termofizyczna czystych cieczy jonowych: temperatura przejścia fazowego (ciało stałe – ciało stałe), $T_{\text{tr},1}$ (K), entalpia przejścia fazowego (ciało stałe – ciało stałe), $\Delta_{\text{tr},1}H$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), temperatura topnienia, T_{m} (K), entalpia topnienia, $\Delta_{\text{m}}H$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) mierzona techniką DSC przy ciśnieniu atmosferycznym ($p = 0,1$ MPa).^a

IL	$T_{\text{tr},1}$ (K)	$\Delta_{\text{tr},1}H$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	T_{m} (K)	$\Delta_{\text{m}}H$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{SCN}]$	-	-	334,97 (onset)	19,77
$[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{TCM}]$	246,18 (onset)	9,14	392,77 (onset)	14,06
$[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{DCA}]$	-	-	274,64 (onset)	12,23

^a niepewności standardowe u wynoszą: $u(T) = 0,4$ K, $u(p) = 3$ kPa oraz niepewność względna $u_r(\Delta H) = 0,03$.

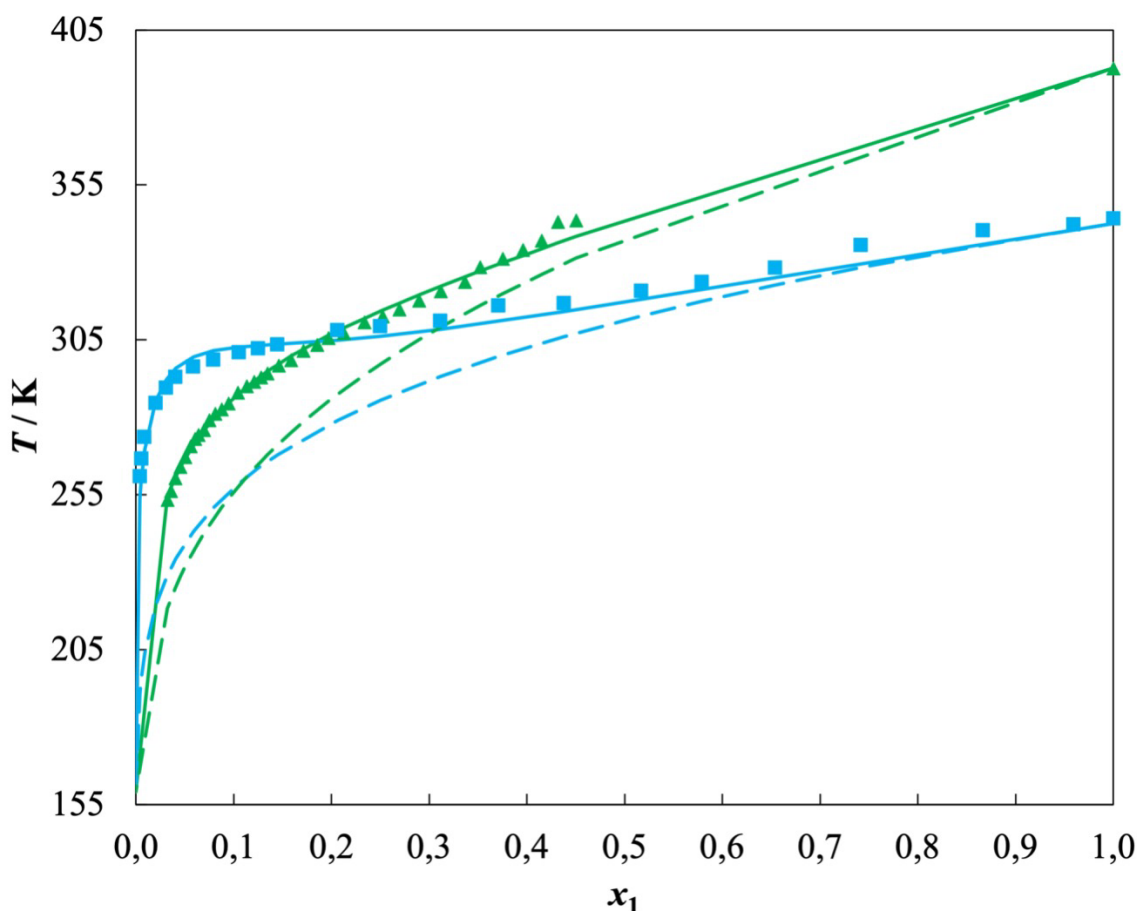


Wykres 11. Termogramy otrzymane techniką DSC (różnicowej kalorymetrii skaningowej) dla cieczy jonowych: a) [N_{1,1,1,2OH}][SCN], b) [N_{1,1,1,2OH}][TCM], c) [N_{1,1,1,2OH}][DCA].

Tabela 2. Dane eksperymentalne SLE dla układu dwuskładnikowego {IL (1) + etanol (2)}: temperatura równowaga, T (K); ułamek molowy cieczy jonowej, x_1 .^a

x_1	T (K)	x_1	T (K)	x_1	T (K)	x_1	T (K)
{[N _{1,1,1,2OH}][SCN] (1) + etanol (2)}							
1,0000	344,24	0,5168	320,80	0,1448	303,61	0,0309	289,56
0,9596	342,37	0,4378	316,88	0,1250	302,34	0,0201	284,73
0,8668	340,36	0,3708	316,09	0,1054	301,11	0,0088	273,66
0,7418	335,58	0,3114	311,26	0,0792	298,72	0,0054	266,67
0,6540	328,36	0,2501	309,49	0,0585	296,41	0,0039	261,09
0,5788	323,75	0,2063	308,13	0,0406	293,05		
{[N _{1,1,1,2OH}][TCM] (1) + etanol (2)}							
0,4745	350,59	0,2694	314,88	0,1278	292,94	0,0606	273,10
0,4504	343,64	0,2524	312,61	0,1209	291,55	0,0561	270,65
0,4317	343,04	0,2336	310,69	0,1133	290,01	0,0503	267,28
0,4154	337,11	0,2126	307,19	0,1044	288,07	0,0453	264,11
0,3962	334,03	0,1970	305,70	0,0949	284,52	0,0402	260,43
0,3755	331,23	0,1856	303,39	0,0876	282,56	0,0359	256,22
0,3523	328,46	0,1716	301,49	0,0809	281,11	0,0322	253,34
0,3368	323,77	0,1586	298,42	0,0752	279,07		
0,3121	320,76	0,1464	296,76	0,0695	275,95		
0,2898	317,66	0,1346	294,28	0,0642	274,43		

^a niepewności standardowe u wynoszą: $u(x_1) = 5 \cdot 10^{-4}$; $u(T) = 0,05$ K oraz $u(p) = 5$ kPa.



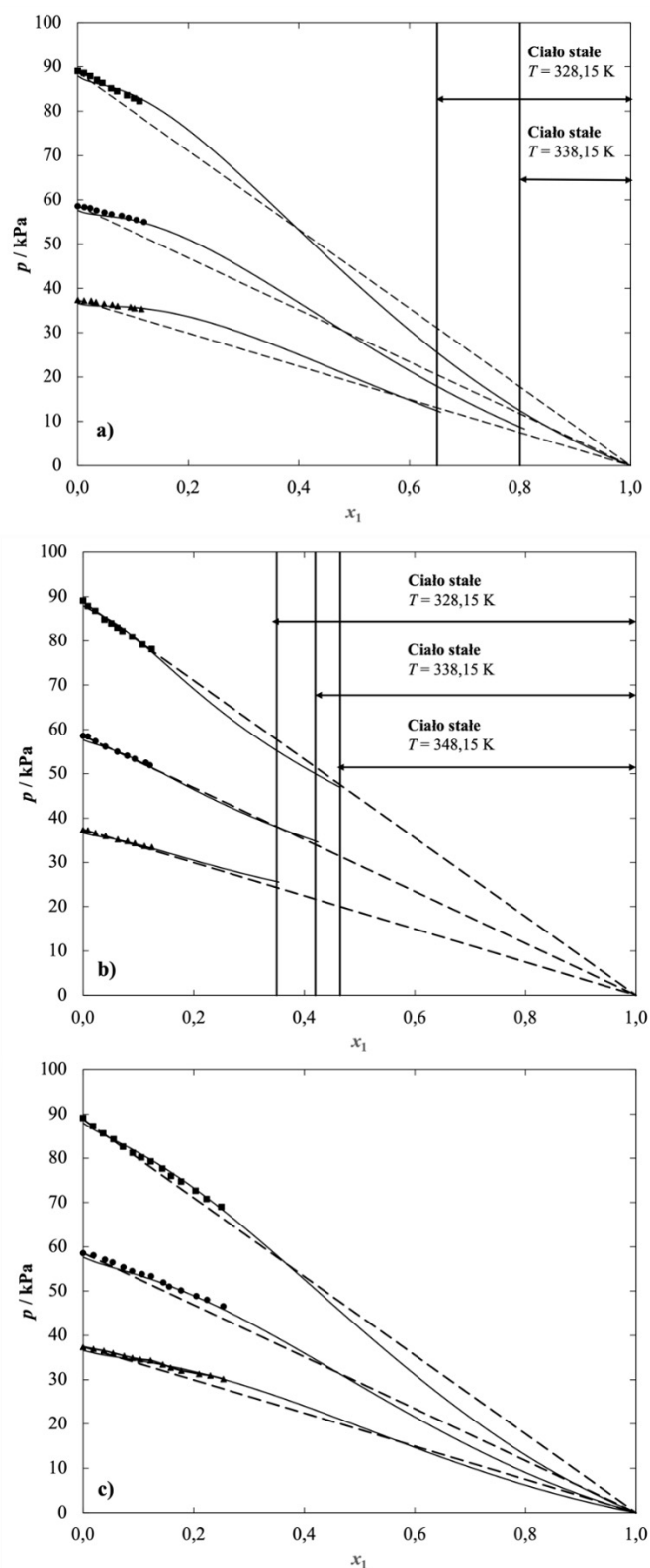
Wykres 12. Dane równowag fazowych ciało stałe – ciecz dla układu {[N_{1,1,1,2OH}][TCM] + etanol} (kolor zielony) i układu {[N_{1,1,1,2OH}][SCN] + etanol} (kolor niebieski). Punkty - dane eksperymentalne, linie ciągłe – korelacja NRTL, linie przerywane – rozpuszczalność doskonała.

Tabela 3. Eksperymentalne dane równowagi fazowej para – ciecz (VLE) {IL (1) + etanol (2)}: temperatura równowagowa, T (K); ciśnienie równowagowe, P (kPa), ułamek molowy cieczy jonowej, x_1 ; współczynnik aktywności etanolu, γ_2 .^a

x_1	P (kPa)	γ_2	x_1	P (kPa)	γ_2	x_1	P (kPa)	γ_2
$T = 328,15$ K			$T = 338,15$ K			$T = 348,15$ K		
{[N _{1,1,1,2OH}][SCN] (1) + etanol (2)}								
0,0000	37,42	1,000	0,0000	58,60	1,000	0,0000	89,12	1,000
0,0115	37,27	1,008	0,0120	58,40	1,009	0,0110	88,62	1,005
0,0242	37,18	1,018	0,0226	58,15	1,015	0,0225	87,95	1,010
0,0331	36,92	1,020	0,0340	57,63	1,018	0,0350	87,08	1,013
0,0475	36,57	1,026	0,0482	57,18	1,025	0,0445	86,41	1,015
0,0622	36,36	1,036	0,0611	56,76	1,031	0,0601	85,17	1,017

0,0722	36,06	1,039	0,0792	56,44	1,046	0,0712	84,55	1,021
0,0954	35,82	1,058	0,0917	55,98	1,052	0,0890	83,62	1,030
0,1022	35,55	1,058	0,1060	55,47	1,059	0,1013	82,94	1,036
0,1154	35,35	1,068	0,1196	55,04	1,067	0,1115	82,30	1,039
{[N _{1,1,1,2OH}][DCA] (1) + etanol (2)}								
0,0000	37,42	1,000	0,000	58,60	1,000	0,000	89,12	1,000
0,0188	36,96	1,007	0,019	58,13	1,011	0,018	87,30	0,998
0,0378	36,56	1,015	0,039	57,13	1,015	0,037	85,61	0,997
0,0543	36,04	1,018	0,053	56,50	1,019	0,055	84,31	1,002
0,0743	35,38	1,021	0,073	55,41	1,020	0,072	82,64	1,000
0,0894	34,95	1,026	0,089	54,54	1,021	0,090	81,25	1,002
0,1033	34,58	1,031	0,107	53,87	1,029	0,105	80,20	1,006
0,1222	34,38	1,047	0,123	53,40	1,039	0,122	79,30	1,014
0,1443	33,46	1,045	0,145	51,97	1,038	0,143	77,70	1,018
0,1587	32,76	1,041	0,156	51,04	1,032	0,159	76,05	1,015
0,1777	32,06	1,042	0,177	50,18	1,041	0,177	74,73	1,019
0,2101	31,31	1,059	0,205	48,91	1,050	0,204	72,70	1,024
0,2301	30,95	1,074	0,224	48,07	1,057	0,223	70,86	1,024
0,2535	30,15	1,000	0,254	46,64	1,066	0,250	69,06	1,033
{[N _{1,1,1,2OH}][TCM] (1) + etanol (2)}								
0,000	37,42	1,000	0,000	58,60	1,000	0,000	89,12	1,000
0,009	37,29	1,005	0,009	58,49	1,007	0,009	87,95	0,996
0,022	36,67	1,002	0,023	57,39	1,002	0,022	86,81	0,996
0,041	35,98	1,002	0,041	56,18	0,999	0,039	84,90	0,991
0,063	35,24	1,005	0,062	55,01	1,001	0,051	83,99	0,993
0,081	34,82	1,012	0,080	54,08	1,003	0,062	83,05	0,994
0,094	34,37	1,014	0,093	53,40	1,005	0,071	82,28	0,994
0,111	33,74	1,014	0,113	52,52	1,011	0,089	80,94	0,997
0,125	33,44	1,021	0,121	51,95	1,008	0,108	79,19	0,996
						0,124	78,13	1,001

^a niepewności standardowe u wynoszą: $u(x_1) = 2 \cdot 10^{-3}$; $u(P) = 0,5$ kPa and $u(T) = 0,05$ K.



Wykres 13. Izotermiczne dane równowag fazowych para – ciecz wykonane w $T = 328,15 \text{ K}$, $338,15 \text{ K}$, $348,15 \text{ K}$ dla układów a) $\{[N_{1,1,1,2OH}][SCN] + \text{etanol}\}$, b) $\{[N_{1,1,1,2OH}][TCM] + \text{etanol}\}$, c) $\{[N_{1,1,1,2OH}][DCA] + \text{etanol}\}$. Punkty – dane eksperymentalne, linie ciągłe – korelacja równaniem stanu Redlicha-Kwonga, linie przerywane – roztwór doskonały (prawo Raoult’a).

Tabela 4. Dane eksperymentalne gęstości, ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) i nadmiarowej objętości mieszania, V^E ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) dla układu {IL (1) + etanol (2)} w funkcji temperatury, T (K) oraz składu, x_1 , wykonane przy ciśnieniu atmosferycznym ($p = 0,1$ MPa).^a

T (K)	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	328,15	333,15	338,15
x_1										
0,1997					0,91396	0,91055	0,90688	0,90321	0,89954	0,89587
0,1600				0,89657	0,89280	0,88932	0,88584	0,88224	0,87866	0,87512
0,1193				0,87222	0,86847	0,86462	0,85961	0,85465	0,85098	0,84731
0,0997		0,87599	0,86277	0,85907	0,85519	0,85139	0,84756	0,84373	0,83987	0,83597
0,0798		0,85656	0,84887	0,84500	0,84111	0,83722	0,83330	0,82936	0,82539	0,82090
0,0400		0,82641	0,81832	0,81422	0,81016	0,80603	0,80186	0,79770	0,79346	0,78920
0,0203		0,80906	0,80492	0,79652	0,79229	0,78803	0,78375	0,77942	0,77502	0,77058
0,0000		0,78953	0,78528	0,77660	0,77221	0,76777	0,76328	0,75874	0,75413	0,74944
1,0000	1,10706	1,10403	1,10099	1,09798	1,09497	1,09201	1,08906	1,08612	1,08322	1,08035
0,9001	1,09674	1,09364	1,09058	1,08752	1,08452	1,08155	1,07860	1,07567	1,07275	1,06983
0,7996	1,08413	1,08107	1,07798	1,07495	1,07192	1,06889	1,06593	1,06298	1,06004	1,05712
0,6999	1,06981	1,06670	1,06362	1,06054	1,05749	1,05447	1,05147	1,04845	1,04544	1,04241
0,6006	1,05296	1,04983	1,04670	1,04359	1,04050	1,03743	1,03438	1,03135	1,02834	1,02535
0,4996	1,03224	1,02906	1,02588	1,02272	1,01959	1,01645	1,01332	1,01024	1,00715	1,00406
0,3997	1,00580	1,00252	0,99928	0,99604	0,99279	0,98959	0,98639	0,98319	0,98001	0,97678
0,3001	0,97333	0,96995	0,96658	0,96321	0,95987	0,95652	0,95319	0,94988	0,94655	0,94325
0,2005	0,93066	0,92719	0,92366	0,92011	0,91654	0,91296	0,90940	0,90598	0,90238	0,89882
0,1601	0,90978	0,90611	0,90246	0,89880	0,89516	0,89150	0,88785	0,88419	0,88050	0,87685
0,1202	0,88633	0,88258	0,87880	0,87504	0,87125	0,86747	0,86367	0,85988	0,85605	0,85221
0,1002	0,87313	0,86932	0,86549	0,86164	0,85775	0,85389	0,85003	0,84614	0,84224	0,83832
0,0799	0,85878	0,85484	0,85094	0,84699	0,84305	0,83912	0,83511	0,83115	0,82712	0,82310
0,0402	0,82748	0,82339	0,81933	0,81522	0,81107	0,80694	0,80276	0,79858	0,79435	0,79008
0,0201	0,80941	0,80519	0,80104	0,79683	0,79263	0,78831	0,78409	0,77981	0,77539	0,77096

Tabela 4 cd. Dane eksperymentalne gęstości, ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) i nadmiarowej objętości mieszania, V^E ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) dla układu {IL (1) + etanol (2)} w funkcji temperatury, T (K) oraz składu, x_1 , wykonane przy ciśnieniu atmosferycznym ($p = 0,1$ MPa).^a

T (K)	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	328,15	333,15	338,15
x_1	{[N _{1,1,1,2OH}][DCA] (1) + etanol (2)}, V^E ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)									
0,9001	-0,3307	-0,3342	-0,3449	-0,3523	-0,3682	-0,3823	-0,3986	-0,4169	-0,4323	-0,4447
0,7996	-0,5783	-0,5996	-0,6197	-0,6449	-0,6711	-0,6928	-0,7236	-0,7559	-0,7865	-0,8183
0,6999	-0,8415	-0,8693	-0,9037	-0,9367	-0,9745	-1,0129	-1,0546	-1,0949	-1,1348	-1,1720
0,6006	-1,0856	-1,1236	-1,1653	-1,2087	-1,2560	-1,3038	-1,3555	-1,4112	-1,4691	-1,5304
0,4996	-1,2972	-1,3425	-1,3920	-1,4439	-1,5011	-1,5567	-1,6158	-1,6827	-1,7497	-1,8193
0,3997	-1,3462	-1,3932	-1,4487	-1,5054	-1,5637	-1,6276	-1,6946	-1,7647	-1,8395	-1,9129
0,3001	-1,3725	-1,4219	-1,4772	-1,5346	-1,5975	-1,6614	-1,7309	-1,8060	-1,8831	-1,9679
0,2005	-1,2306	-1,2824	-1,3347	-1,3880	-1,4427	-1,4994	-1,5620	-1,6410	-1,7094	-1,7872
0,1601	-1,1394	-1,1786	-1,2249	-1,2734	-1,3265	-1,3813	-1,4413	-1,5049	-1,5712	-1,6474
0,1202	-1,0058	-1,0420	-1,0815	-1,1256	-1,1703	-1,2195	-1,2715	-1,3288	-1,3885	-1,4540
0,1002	-0,8996	-0,9323	-0,9692	-1,0076	-1,0458	-1,0901	-1,1388	-1,1898	-1,2456	-1,3066
0,0799	-0,7786	-0,8024	-0,8349	-0,8666	-0,9020	-0,9421	-0,9803	-1,0269	-1,0738	-1,1283
0,0402	-0,4824	-0,4960	-0,5173	-0,5380	-0,5584	-0,5843	-0,6106	-0,6414	-0,6740	-0,7104
0,0201	-0,2689	-0,2724	-0,2865	-0,2992	-0,3153	-0,3261	-0,3489	-0,3714	-0,3885	-0,4117
	{[N _{1,1,1,2OH}][TCM] (1) + etanol (2)}, ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)									
0,1999			0,90337	0,89939	0,89572	0,89175	0,88808	0,88411	0,88014	0,87647
0,1599			0,90337	0,89939	0,89572	0,89175	0,88808	0,88411	0,88014	0,87647
0,1204	0,88798	0,88413	0,88027	0,87642	0,87253	0,86866	0,86476	0,86089	0,85698	0,85305
0,1004	0,87528	0,87138	0,86747	0,86355	0,85963	0,85569	0,85174	0,84777	0,84379	0,83978
0,0802	0,86125	0,85729	0,85332	0,84934	0,84535	0,84133	0,83731	0,83327	0,82921	0,82512
0,0402	0,82947	0,82539	0,82130	0,81714	0,81298	0,80881	0,80460	0,80036	0,79609	0,79177
0,0202	0,81099	0,80682	0,80262	0,79837	0,79414	0,78988	0,78553	0,78120	0,77679	0,77233

^a niepewności standardowe u wynoszą: $u(x_1) = 1 \cdot 10^{-4}$; $u(\rho) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $u(T) = 0,01 \text{ K}$; $u(p) = 3 \text{ kPa}$, $u(V^E) = 0,006 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabela 5. Dane eksperymentalne lepkości dynamicznej, η (mPa·s) dla układu {IL (1) + etanol (2)} w funkcji temperatury, T (K) oraz składu, x_1 , wykonane przy ciśnieniu atmosferycznym ($p = 0,1$ MPa).^a

T (K)	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	328,15	333,15	338,15
x_1	{[N _{1,1,1,2OH}][SCN] (1) + etanol (2)}									
0,1997					2,84	2,75	2,68	2,62	2,57	2,55
0,1600				2,42	2,33	2,26	2,20	2,15	2,13	2,12
0,1193			2,18	2,07	1,97	1,90	1,84	1,79	1,76	1,75
0,0997			1,89	1,77	1,69	1,62	1,55	1,52	1,50	1,49
0,0798	1,82	1,65	1,55	1,49	1,42	1,35	1,30	1,26	1,24	1,22
0,0400	1,54	1,45	1,36	1,26	1,19	1,10	1,05	1,02	1,00	0,99
0,0203	1,29	1,18	1,09	1,01	0,93	0,88	0,84	0,80	0,77	0,76
	{[N _{1,1,1,2OH}][DCA] (1) + etanol (2)}									
1,0000	110,8	87,66	71,12	58,46	48,66	40,47	34,33	29,18	25,07	21,40
0,9001	84,00	68,39	55,90	46,92	38,99	32,80	27,46	23,57	19,28	17,98
0,7996	54,55	46,55	39,26	33,06	28,48	25,07	21,82	18,99	16,50	15,82
0,6999	36,62	32,05	28,08	24,66	21,89	19,45	17,34	16,10	14,70	13,90
0,6006	27,19	24,06	21,29	19,08	17,21	15,78	14,40	13,18	11,90	11,20
0,4996	18,13	16,17	14,44	13,12	11,94	10,91	9,99	9,27	8,60	8,13
0,3997	11,12	10,18	9,41	8,69	8,05	7,55	7,08	6,63	6,36	6,10
0,3001	7,12	6,62	6,19	5,79	5,47	5,13	4,86	4,57	4,37	4,20
0,2005	4,26	4,01	3,83	3,59	3,39	3,22	3,09	2,95	2,85	2,78
0,1601	3,42	3,20	3,00	2,81	2,65	2,51	2,38	2,27	2,16	2,09
0,1202	2,80	2,60	2,43	2,28	2,13	2,01	1,90	1,80	1,72	1,64
0,1002	2,52	2,30	2,18	2,05	1,90	1,78	1,69	1,61	1,55	1,49
0,0799	2,14	2,01	1,87	1,76	1,66	1,57	1,49	1,43	1,35	1,30
0,0402	1,79	1,64	1,50	1,39	1,28	1,18	1,11	1,03	0,96	0,91
0,0201	1,50	1,37	1,25	1,15	1,05	0,98	0,90	0,84	0,78	0,74

Tabela 5 cd. Dane eksperymentalne lepkości dynamicznej, η (mPa·s) dla układu {IL (1) + etanol (2)} w funkcji temperatury, T (K) oraz składu, x_1 , wykonane przy ciśnieniu atmosferycznym ($p = 0,1$ MPa).^a

T (K)	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	328,15	333,15	338,15
x_1	{[N _{1,1,1,2OH}][TCM] (1) + etanol (2)}									
0,1999				3,21	3,09	2,96	2,86	2,77	2,72	2,67
0,1599			2,81	2,65	2,55	2,47	2,40	2,33	2,28	2,23
0,1204	2,68	2,54	2,44	2,32	2,23	2,16	2,09	2,01	1,95	1,91
0,1004	2,27	2,16	2,05	1,98	1,92	1,86	1,80	1,76	1,72	1,70
0,0802	2,04	1,88	1,78	1,70	1,65	1,61	1,56	1,51	1,48	1,46
0,0402	1,73	1,60	1,51	1,42	1,35	1,28	1,23	1,18	1,13	1,10
0,0202	1,50	1,38	1,28	1,20	1,13	1,08	1,01	0,96	0,92	0,90

^a niepewności standardowe u wynoszą: $u(x_1) = 1 \cdot 10^{-4}$; $u(T) = 0,01$ K; $u(p) = 3$ kPa, a niepewność względna $u_r(\eta) = 0,03$.

Tabela 6. Struktury, czystość, zawartość wody i masa molowa badanych cieczy jonowych.

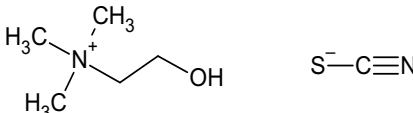
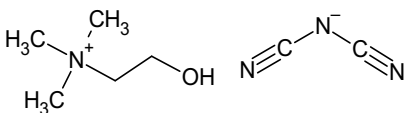
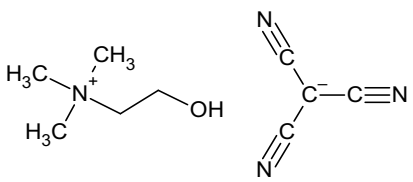
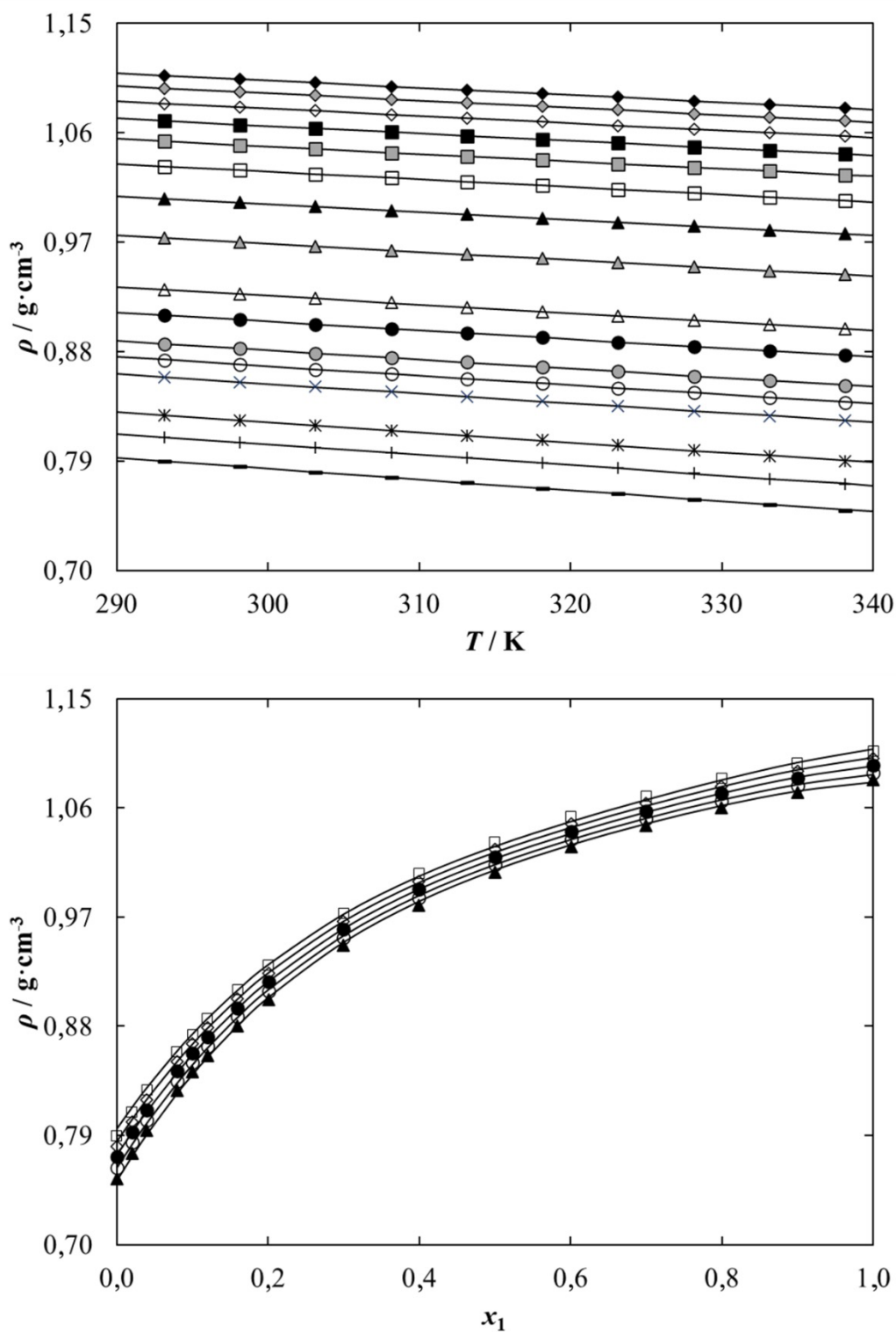
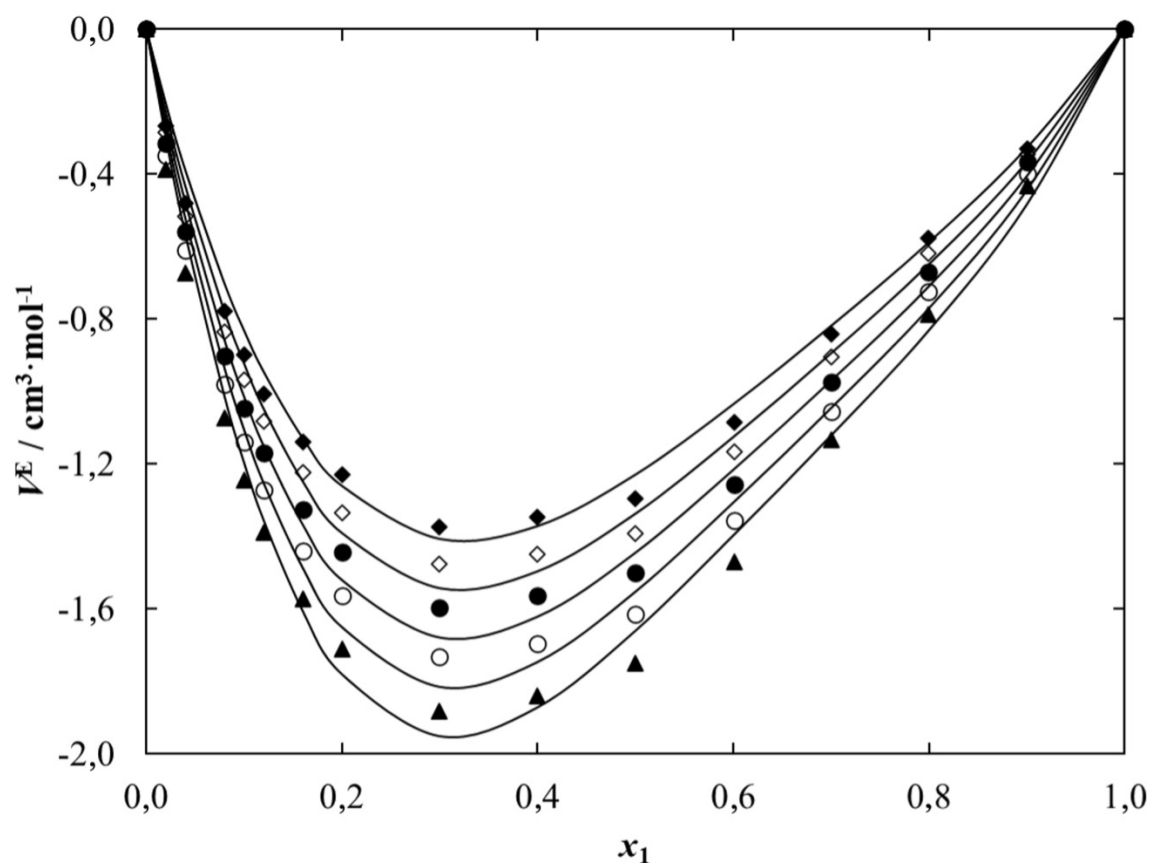
Nazwa i struktura chemiczna cieczy jonowej	Skrót	Czystość	Zawartość wody (ppm)	Masa molowa M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Tiocyjanian cholinyl 	$[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{SCN}]$	>98%	1000	162,25
Dicyjanoamidek cholinyl 	$[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{DCA}]$	>98%	2000	170,21
Tricyjanometanek cholinyl 	$[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{TCM}]$	>99%	1500	194,23

Tabela 7. Parametry równania stanu Redlicha-Kwonga użyte do korelacji danych VLE układu {ciecz jonowa (1) + etanol (2)} oraz wynikające z nich średnie kwadratowe błędów (RMSE) i średnia wartości bezwzględnych różnic względnych (AARE) pomiędzy skorelowanym i eksperymentalnym ciśnieniem pary.

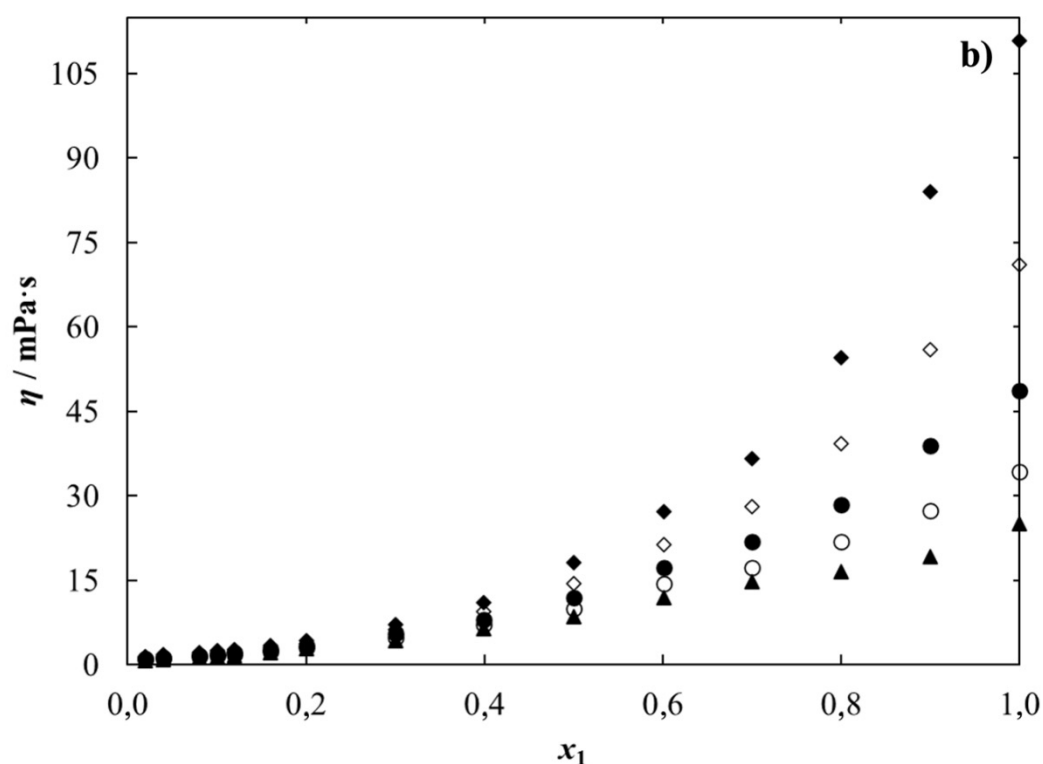
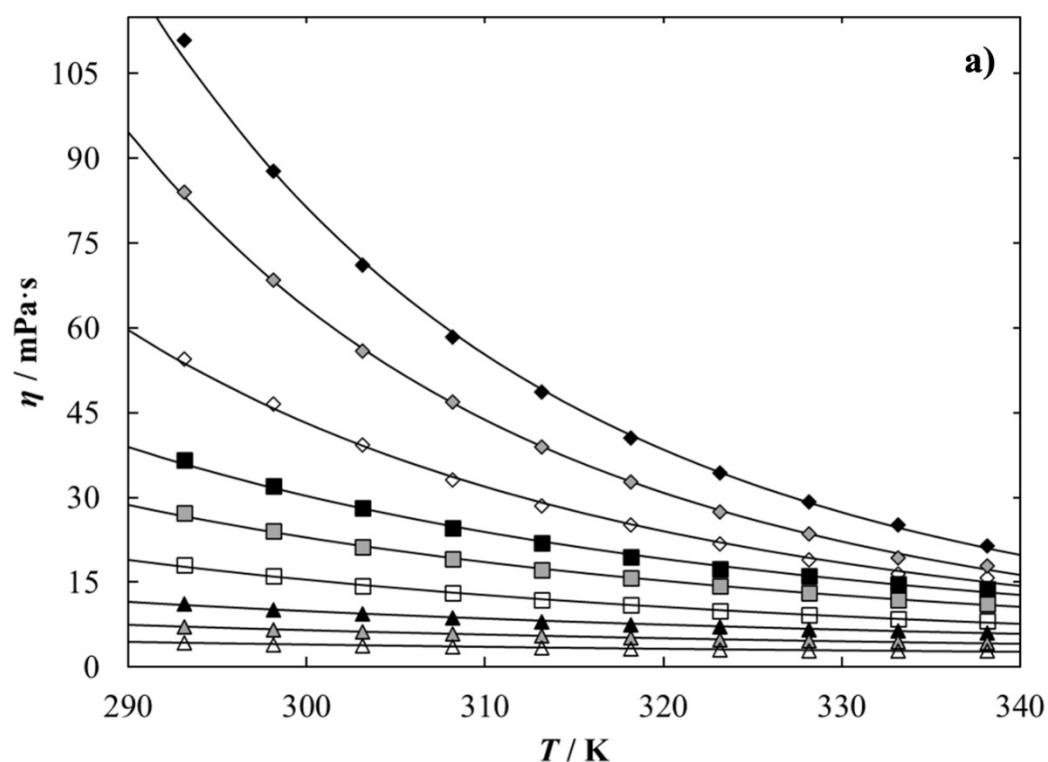
Ciecz jonowa	$[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{SCN}]$	$[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{DCA}]$	$[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{TCM}]$
T_c (K)	879,9	879,0	1031,2
p_c (bar)	20,34	26,51	22,67
β_1	3,1108	1,8734	2,3713
k_{12}	-0,2252	-0,2066	-0,2730
τ_{12} (K)	-48,99	-51,39	-52,95
m_{12}	0,1907	0,1807	0,2053
RMSE (kPa)	0,949	0,674	0,488
AARE (%)	2,28	1,17	0,75



Wykres 14. Dane gęstości, ρ , dla układu $\{[N_{1,1,1,2OH}][DCA] (1) + \text{etanol} (2)\}$ w funkcji: **(a)** temperatury dla składów IL, x_1 : $\blacklozenge$, 1,0000; $\blacklozenge$, 0,9001; $\blacklozenge$, 0,7996; $\blacksquare$, 0,6999; $\blacksquare$, 0,6006; $\square$, 0,4996; $\blacktriangle$, 0,3997; $\blacktriangle$, 0,3001; $\triangle$, 0,2005; $\bullet$, 0,1601; $\bullet$, 0,1202; $\circ$, 0,1002; $\times$, 0,0799; $*$, 0,0402; $+$, 0,0201; $-$ 0,0000. Punkty – dane eksperymentalne; linie ciągłe – korelacja przy wykorzystaniu parametrów przedstawionych w Tabeli 12, **(b)** składu w temperaturze, T : $\square$, 293,15 K; $\blacklozenge$, 303,15 K; $\bullet$, 313,15 K; $\circ$, 323,15 K; $\blacktriangle$, 333,15 K. Punkty – dane eksperymentalne; linie ciągłe – korelacja przy wykorzystaniu parametrów przedstawionych w Tabeli 13.



Wykres 15. Nadmiarowa objętość mieszania, V^E , dla układu {[N_{1,1,1,2OH}][DCA] (1) + etanol (2)} w funkcji składu IL, x_1 , w temperaturach, T : ♦, 293,15 K; ◇, 303,15 K; ●, 313,15 K; ○, 323,15 K; ▲, 333,15 K. Punkty – dane eksperymentalne, linie ciągłe – korelacja równaniem Redlicha-Kistera, wykorzystując parametry przedstawione w **Tabeli 11**.



Wykres 16. Dane lepkości dynamicznej, η , dla układu $\{[N_{1,1,1,2OH}][DCA] (1) + \text{etanol} (2)\}$ w funkcji: **(a)** temperatury dla składów IL, x_1 : $\blacklozenge$, 1,0000; $\blacklozenge$, 0,9001; $\diamond$, 0,7996; $\blacksquare$, 0,6999; $\blacksquare$, 0,6006; $\square$, 0,4996; $\blacktriangle$, 0,3997; $\blacktriangle$, 0,3001; $\triangle$, 0,2005; Punkty – dane eksperymentalne; linia ciągła – korelacja przy wykorzystaniu parametrów z **Tabeli 14**; **(b)** składu w temperaturze, T : $\blacklozenge$, 293,15 K; $\diamond$, 303,15 K; $\bullet$, 313,15 K; $\circ$, 323,15 K; $\blacktriangle$, 333,15 K. Punkty – dane eksperymentalne.

Tabela 8. Porównanie cyklu absorpcji termodynamicznej z wykorzystaniem mieszaniny {IL (1) + etanol (2)} jako płynu roboczego.^a

IL	w _G (% wag.)	w _A (% wag.)	<i>f</i>	COP
[N _{1,1,1,2OH}][SCN]	94,34	82,19	7,8	0,569
[N _{1,1,1,2OH}][DCA]	95,29	86,45	10,8	0,505
[N _{1,1,1,2OH}][TCM]	95,42	81,86	7,0	0,595

^a indeksy G, C, A, E odpowiadają: generatorowi, skraplaczowi, absorberowi i parownikowi. Warunki cyklu: $T_g / T_c / T_a / T_e = 100 / 40 / 30 / 10$ °C; w_G – ułamek wagowy absorbentu w generatorze; w_A – ułamek wagowy absorbentu w absorberze; f : współczynnik cyrkulacji (roztwór / czynnik chłodniczy), COP: współczynnik wydajności chłodniczej.

Tabela 9. Korelacje pojemności cieplnej gazu doskonałego (C_p^0) dla badanych cieczy jonowych wykorzystane do obliczeń COP.^a

Ciecz jonowa	a_0	a_1	$10^4 a_2$
[N _{1,1,1,2OH}][SCN]	36,700	0,5817	-1,950
[N _{1,1,1,2OH}][DCA]	39,383	0,6419	-2,170
[N _{1,1,1,2OH}][TCM]	40,423	0,7120	-2,430

^a Obliczone przy wykorzystaniu metody Harrisona-Seaton. Dla ILs: $C_p^0 / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = a_0 + a_1 (T/\text{K}) + a_2 (T/\text{K})^2$. Dla etanolu: $c_p^0 / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 25,128 + 0,0735 (T/\text{K}) + 3,0295 \cdot 10^{-4} (T/\text{K})^2 - 3,34 \cdot 10^{-7} (T/\text{K})^3$.

Tabela 10. Parametry NRTL użyte do korelacji danych SLE {IL + etanol} z odchyleniami standardowymi (σ).

Parametry NRTL			(σ)
$g_{12} - g_{22} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$g_{21} - g_{11} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\alpha_{12} = \alpha_{21}$	$T (\text{K})$
{[N _{1,1,1,2OH}][SCN] (1) + etanol (2)}			
196,24	6806,57	0,5	3,83
{[N _{1,1,1,2OH}][TCM] (1) + etanol (2)}			
-865,49	3865,09	0,5	1,88

Tabela 11. Parametry dla równania Redlicha-Kistera użyte do korelacji nadmiarowej objętości mieszania V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) dla układu $\{[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{DCA}] (1) + \text{etanol} (2)\}$ wraz z odchyleniem standardowym, σ .^a

$10^2 \cdot a_0$	$10^2 \cdot a_1$	$10^2 \cdot a_2$	b_0	b_1	b_2	σ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
-4,309	3,605	-4,587	7,714	-7,075	11,063	0,053

$$^a V^E / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = x_1 x_2 \sum_{k=0}^K A_k (x_1 - x_2)^k = x_1 x_2 [A_0 + A_1(x_1 - x_2) + A_2(x_1 - x_2)^2];$$

$$^a A_k = a_k + b_k T / K; \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (V_i^{E(\text{calc})} - V_i^{E(\text{exp})})^2}{n-p}}$$

Tabela 12. Parametry użyte do korelacji temperaturowej zależności gęstości dla układu $\{[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{DCA}] (1) + \text{etanol} (2)\}$.^a

x_1	ρ_0 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$10^4 \alpha_P$ (K^{-1})	$10^4 \cdot \sigma$
$\{[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{DCA}] (1) + \text{etanol} (2)\}$			
1,0000	1,10399	5,432	0,58
0,9001	1,09361	5,514	0,75
0,7996	1,08103	5,609	0,60
0,6999	1,06670	5,756	0,27
0,6006	1,04980	5,907	0,44
0,4996	1,02905	6,150	0,20
0,3997	1,00253	6,498	0,18
0,3001	0,96995	6,976	0,11
0,2005	0,92719	7,743	0,78
0,1601	0,90615	8,189	0,74
0,1202	0,88263	8,720	1,11
0,1002	0,86937	9,042	1,22
0,0799	0,85492	9,423	1,44
0,0402	0,82350	10,269	1,93
0,0201	0,80533	10,789	2,35

$$^a \rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) = \rho_0 \exp[-\alpha_P (T - T_0)], T_0 = 298,15 \text{ K}; \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\rho^{\text{calc}} - \rho^{\text{exp}})^2}{n-2}}$$

Tabela 13. Parametry użyte do korelacji zależności gęstości od składu dla układu {[N_{1,1,1,2OH}][DCA] (1) + etanol (2)}. ^a

{[N _{1,1,1,2OH}][DCA] (1) + etanol (2)}					
$10^3 a$	a'	$10^3 b$	b'	$10^3 c$	c'
-0,159	0,047	0,402	0,028	-0,479	0,024
$10^3 d$	d'	$10^3 e$	e'	σ	
0,275	0,102	-0,107	1,109	0,002	

$$^a \rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) = (aT/K + a')x^4 + (bT/K + b')x^3 + (cT/K + c')x^2 + (dT/K + d')x + (eT/K + e');$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\rho^{\text{calc}} - \rho^{\text{exp}})^2}{n-p}}$$

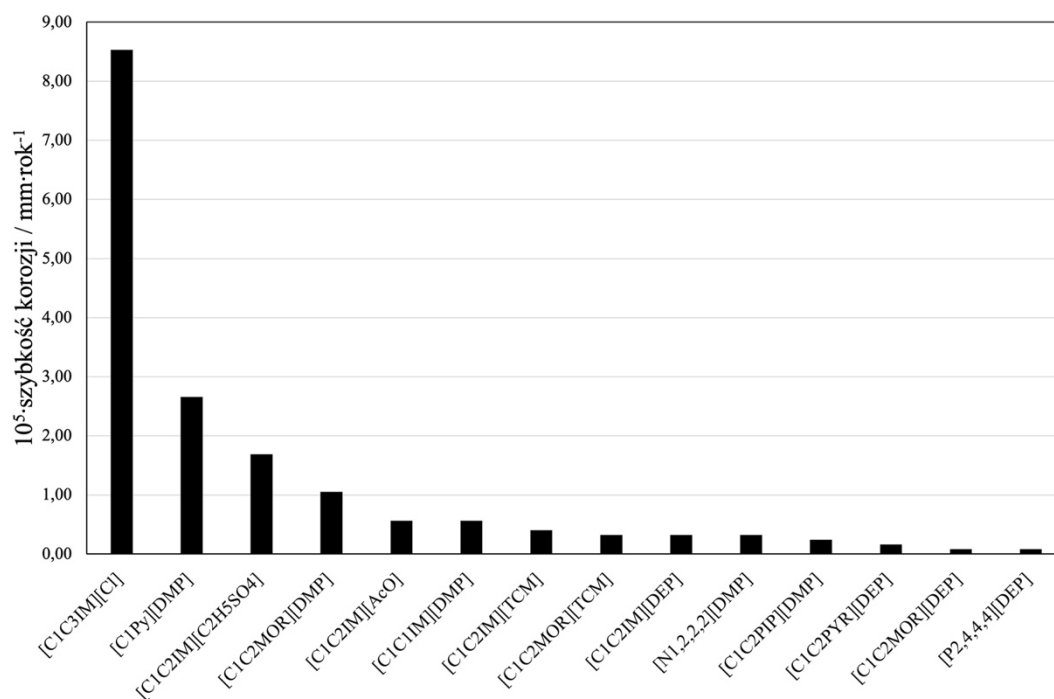
Tabela 14. Parametry użyte do korelacji temperaturowej zależności lepkości dynamicznej dla układu {[N_{1,1,1,2OH}][DCA] (1) + etanol (2)}. ^a

x_1	A	$10^{-3} B$ (K)	σ
{[N _{1,1,1,2OH}][DCA] (1) + etanol (2)}			
1,0000	-7,564	-3,589	1,247
0,9001	-7,421	-3,472	0,515
0,7996	-5,639	-2,821	0,622
0,6999	-3,882	-2,187	0,499
0,6006	-3,388	-1,956	0,232
0,4996	-3,193	-1,780	0,177
0,3997	-2,186	-1,342	0,110
0,3001	-2,056	-1,176	0,033
0,2005	-1,865	-0,969	0,035
0,1601	-2,532	-1,100	0,020
0,1202	-3,011	-1,182	0,014
0,1002	-3,065	-1,164	0,026
0,0799	-3,014	-1,105	0,012
0,0402	-4,546	-1,502	0,007
0,0201	-4,977	-1,577	0,006

$$^a \ln \eta (\text{mPa} \cdot \text{s}) = A - \frac{B}{T (\text{K})} ; \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\eta^{\text{calc}} - \eta^{\text{exp}})^2}{n-2}}$$

Tabela 15. Dane potencjału korozyjnego, E_{corr} (mV), prądu korozyjnego, I_{corr} (μA) oraz szybkości korozji ($\text{mm}\cdot\text{rok}^{-1}$) dla stali niestopowej (węglowej) St2K50.

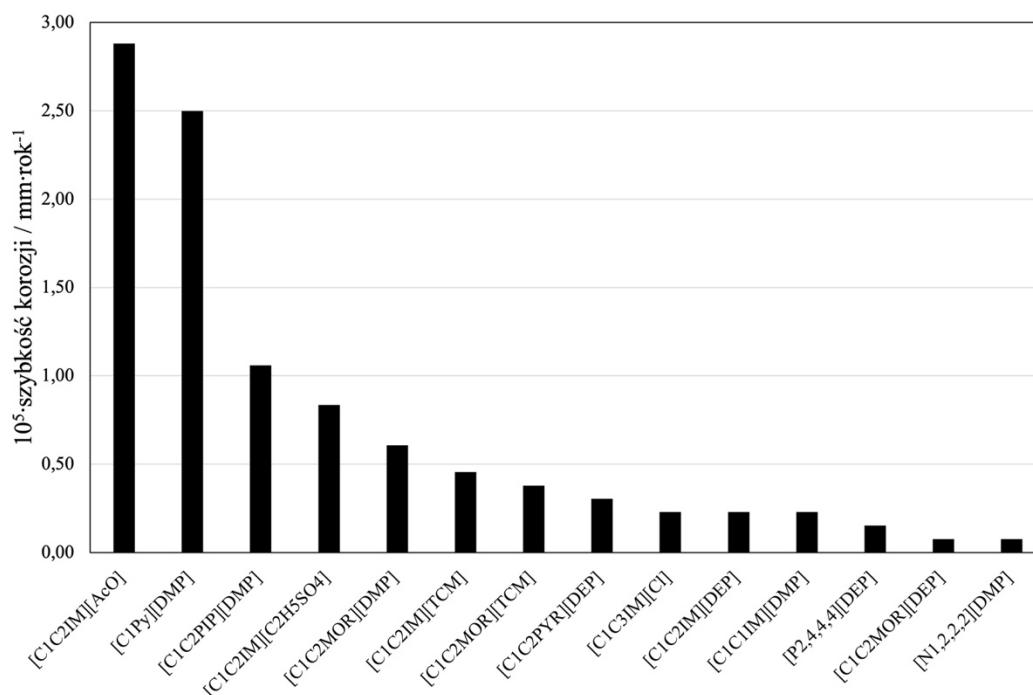
IL	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA)	Szybkość korozji ($\text{mm}\cdot\text{rok}^{-1}$)
[C ₁ C ₃ IM][Cl]	-335,135	0,082	$8,53\cdot 10^{-5}$
[C ₁ C ₂ IM][DEP]	-568,270	0,003	$3,22\cdot 10^{-6}$
[C ₁ C ₂ IM][C ₂ H ₅ SO ₄]	-116,787	0,016	$1,69\cdot 10^{-5}$
[C ₁ C ₂ IM][TCM]	-391,781	0,006	$4,03\cdot 10^{-6}$
[C ₁ C ₂ MOR][TCM]	-439,853	0,004	$3,22\cdot 10^{-6}$
[C ₁ C ₂ PIP][DMP]	-603,541	0,003	$2,42\cdot 10^{-6}$
[C ₁ C ₁ IM][DMP]	-645,545	0,007	$5,64\cdot 10^{-6}$
[C ₁ Py][DMP]	-770,612	0,033	$2,66\cdot 10^{-5}$
[N _{1,2,2,2}][DMP]	-617,553	0,004	$3,22\cdot 10^{-6}$
[P _{2,4,4,4}][DEP]	-546,739	0,001	$8,03\cdot 10^{-7}$
[C ₁ C ₂ IM][AcO]	-669,027	0,007	$5,64\cdot 10^{-6}$
[C ₁ C ₂ MOR][DEP]	-448,680	0,001	$8,05\cdot 10^{-7}$
[C ₁ C ₂ MOR][DMP]	-632,435	0,013	$1,05\cdot 10^{-5}$
[C ₁ C ₂ PYR][DEP]	-540,280	0,002	$1,61\cdot 10^{-6}$



Wykres 17. Szybkość korozji stali niestopowej (węglowej) St2K50.

Tabela 16. Dane potencjału korozyjnego, E_{corr} (mV), prądu korozyjnego, I_{corr} (μA) oraz szybkości korozji ($\text{mm}\cdot\text{rok}^{-1}$) dla stali nierdzewnej X5CrNi18-10.

IL	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA)	Szybkość korozji ($\text{mm}\cdot\text{rok}^{-1}$)
[C ₁ C ₃ IM][Cl]	-468,372	0,003	$2,28\cdot 10^{-6}$
[C ₁ C ₂ IM][DEP]	-612,015	0,004	$2,28\cdot 10^{-6}$
[C ₁ C ₂ IM][C ₂ H ₅ SO ₄]	-161,928	0,011	$8,35\cdot 10^{-6}$
[C ₁ C ₂ IM][TCM]	-297,041	0,005	$4,55\cdot 10^{-6}$
[C ₁ C ₂ MOR][TCM]	-422,971	0,005	$3,79\cdot 10^{-6}$
[C ₁ C ₂ PIP][DMP]	-602,139	0,014	$1,06\cdot 10^{-5}$
[C ₁ C ₁ IM][DMP]	-655,152	0,004	$2,28\cdot 10^{-6}$
[C ₁ Py][DMP]	-702,065	0,032	$2,50\cdot 10^{-5}$
[N _{1,2,2,2}][DMP]	-636,585	0,002	$7,59\cdot 10^{-7}$
[P _{2,4,4,4}][DEP]	-549,352	0,003	$1,52\cdot 10^{-6}$
[C ₁ C ₂ IM][AcO]	-256,134	0,044	$2,88\cdot 10^{-5}$
[C ₁ C ₂ MOR][DEP]	-393,781	0,001	$7,59\cdot 10^{-7}$
[C ₁ C ₂ MOR][DMP]	-603,476	0,011	$6,07\cdot 10^{-6}$
[C ₁ C ₂ PYR][DEP]	-167,473	0,005	$3,03\cdot 10^{-6}$



Wykres 18. Szybkości korozji stali nierdzewnej X5CrNi18-10.

9. Dorobek naukowy Doktoranta

Imię i nazwisko: Michał Skonieczny

ORCID: 0000-0002-5030-1325

Scopus ID: 57202422644

h-index (Scopus): 7

Dane na dzień: 16.06.2025

Publikacje naukowe

czasopisma z listy filadelfijskiej

1. Królikowska M., Zawadzki M., Skonieczny M. The influence of bromide-based ionic liquids on solubility of {LiBr (1) + water (2)} system. Experimental (solid + liquid) phase equilibrium data. Part 2. *J. Mol. Liq.* **2018**, 265, 316–326. DOI:10.1016/j.molliq.2018.06.006.
(26 cytowań, 100 p. ministerialnych, IF: 5,3)
2. Królikowska M., Romańska K., Paduszyński K., Skonieczny M. The study on the influence of glycols on the vapor pressure, density and dynamic viscosity of lithium bromide aqueous solution. *Fluid Phase Equilib.* **2020**, 519, 112640. DOI:10.1016/j.fluid.2020.112640.
(8 cytowań, 100 p. ministerialnych, IF: 2,8)
3. Królikowska M., Skonieczny M., Paduszyński K., Zawadzki M. Vapor pressure and physicochemical properties of {LiBr + IL-based additive + water} mixtures: experimental data and COSMO-RS predictions. *J. Solution Chem.* **2021**, 50, 473–502. DOI:10.1007/s10953-021-01071-w.
(9 cytowań, 40 p. ministerialnych, IF: 1,4)
4. Królikowska M., Grzeszyk K., Skonieczny M., Królikowski M., Zawadzki M. New experimental data on thermodynamic properties of the aqueous solution of *N,N*-diethyl-*N*-methylammonium bromide and *N,N*-diethyl-*N*-methylammonium methanesulfonate. *J. Chem. Eng. Data* **2021**, 66, 2281–2294. DOI:10.1021/acs.jced.1c00111.
(5 cytowań, 70 p. ministerialnych, IF: 2,0)
5. Królikowska M., Gos N., Skonieczny M. Temperature and composition dependence of the thermodynamic properties of an aqueous solution of 1-ethyl-3-methyl-imidazolium

formate and 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. *J. Chem. Eng. Data* **2021**, *66*, 3300–3314. DOI:10.1021/acs.jced.1c00349.

(14 cytowań, 70 p. ministerialnych, IF: 2,0)

6. Królikowska M., Grzeszyk K., Skonieczny M. Thermodynamic characterization of {1-ethyl-1-methyl-pyrrolidinium dimethylphosphate, [C₁C₂PYR][DMP], or 1-hydroxyethyl-1-methylpyrrolidinium dimethylphosphate, [C₁C₂OH-PYR][DMP] (1) + ethanol (2)} binary systems. *Fluid Phase Equilib.* **2021**, *547*, 113175. DOI:10.1016/j.fluid.2021.113175.

(17 cytowań, 100 p. ministerialnych, IF: 2,8)

7. Skonieczny M., Królikowska M. Thermodynamic properties of {diethyl phosphate-based ionic liquid (1) + ethanol (2)} systems, experimental data and correlation. *J. Chem. Eng. Data* **2022**, *67*, 869–885. DOI:10.1021/acs.jced.1c00924.

(16 cytowań, 70 p. ministerialnych, IF: 2,0)

8. Skonieczny M., Królikowska M., Królikowski M. Investigation of thermodynamic properties of dimethyl phosphate-based ILs for use as working fluids in absorption refrigeration technology. *Molecules* **2023**, *28*, 1940. DOI:10.3390/molecules28041940.

(6 cytowań, 140 p. ministerialnych, IF: 4,2)

9. Skonieczny M., Królikowska M. The study of excess enthalpy for {ionic liquid + ethanol} binary systems as new working fluids in absorption refrigeration technology. *J. Chem. Thermodyn.* **2023**, *187*, 107144. DOI:10.1016/j.jct.2023.107144.

(6 cytowań, 100 p. ministerialnych, IF: 2,2)

10. Królikowska M., Skonieczny M., Paduszyński K. Physicochemical and thermodynamic investigation of ethanolic solution of phosphonium-based ionic liquids—measurements, correlations, and application to absorption cycles. *J. Chem. Eng. Data* **2023**, *68*, 3377–3397. DOI:10.1021/acs.jced.3c00537.

(7 cytowań, 70 p. ministerialnych, IF: 2,0)

11. Skonieczny M., Izdebska N., Królikowska M., Marczewski M. Corrosion behaviour of aluminum and copper in dimethyl- and diethyl phosphate ionic liquids. *Electrochim. Acta* **2024**, *500*, 1–12. DOI:10.1016/j.electacta.2024.144770.

(4 cytowania, 100 p. ministerialnych, IF: 5,5)

12. Królikowska, M., Skonieczny, M., Paduszyński, K., Zawadzki, M. Thermodynamic and physicochemical properties of {tricyanomethanide based IL + ethanol} solutions. Experimental data and correlations. *J. Chem. Eng. Data* **2025**, *70*, 1363–1377. DOI:10.1021/acs.jced.4c00694.

(0 cytowań, 70 p. ministerialnych, IF: 2,0)

13. Królikowska, M., Więckowski, M., Skonieczny, M. *P-ρ-T* measurements and derived properties of series dimethyl – and diethyl phosphate – based ionic liquids. *Fluid Phase Equilib.* **2025**, *591*, 114313. DOI:10.1016/j.fluid.2024.114313.

(0 cytowań, 100 p. ministerialnych, IF: 2,8)

Wystąpienia konferencyjne

1. Królikowska, M., Zawadzki, M., Skonieczny, M., The influence of bromide-based ionic liquids on solubility of {LiBr (1) + water (2)} system. Experimental (solid + liquid) phase equilibrium data, XI Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design, EQUIFASE, Córdoba, Argentyna, 22–25.10.2018.
2. Skonieczny, M., Królikowska, M. Physicochemical and thermodynamic characteristics of the newly proposed working pairs in absorption refrigeration technology, 17th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, online, 29.08–03.09.2021.
3. Królikowska, M., Skonieczny, M., Charakterystyka termodynamiczna i fizykochemiczna układów cieczy jonowych do zastosowań w chłodziarkach absorpcyjnych, 65 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Toruń, Polska, 18–22.09.2023.
4. Skonieczny, M., Królikowska, M., The study of newly proposed working fluids in absorption refrigeration technology, International Young Chemists Conference on Augmenting Chemistry, Augustów, Polska, 14–16.04.2024.
5. Skonieczny, M., Królikowska, M. Nowe pary robocze w technologii chłodnictwa absorpcyjnego, XX Warszawskim Seminarium Doktorantów Chemików – ChemSession'24, Warszawa, Polska, 28.06.2024.
6. Królikowska, M., Skonieczny, M. Charakterystyka płynów roboczych na bazie cieczy jonowych do zastosowań w agregatach absorpcyjnych, 66. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Poznań, Polska, 15-20.09.2024.
7. Królikowska, M., Skonieczny, M., Paduszyński, K. Ethanolic solution of phosphonium-based ionic liquids – measurements, correlations and application to absorption cycle, 7th Iberoamerican Meeting on Ionic Liquids (IMIL24) Coimbra, Portugalia, 20–22.11.2024.

Projekty badawcze

1. Projekt badawczy IP2015037974: *Ciecze jonowe jako nowej generacji dodatki do płynów chłodniczych w technologii chłodnictwa absorpcyjnego*, finansowany ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, 2016–2019, charakter udziału: wykonawca.
2. Projekt wewnętrzny w dyscyplinie Nauki Chemiczne w ramach konkursu NCHEM.4: *Charakterystyka termodynamiczna i fizykochemiczna cieczy jonowych do zastosowań w chłodziarkach absorpcyjnych*, Politechnika Warszawska, 2023–2024, charakter udziału: wykonawca.

10. Bibliografia

- [1] Hansen, N. "How Did the Ancient Egyptians Cool Their Homes?", TheCollector.com, **2022**, <https://www.thecollector.com/ancient-egyptians-cooling-air-condition/> (dostęp: 16.06.2025).
- [2] Dehghani-Sanij, A.; Bahadori, M. N. The history of traditional Iranian ice-houses, *Ice-Houses: Energy, Architecture and Sustainability*, **2021**, 131–151, ISBN9780128222751.
- [3] Deming, D. The aqueducts and water supply of Ancient Rome. *Groundwater* **2019**, 58(1), 152–161. <https://doi.org/10.1111/gwat.12958>.
- [4] "From Benjamin Franklin to John Lining, 17 June 1758," Founders Online, National Archives, <https://founders.archives.gov/documents/Franklin/01-08-02-0023>. [oryginalne źródło: The Papers of Benjamin Franklin, vol. 8, April 1, 1758, through December 31, 1759, ed. Leonard W. Labaree. New Haven and London: Yale University Press, **1965**, 108–112.
- [5] Horbaniuc, B.D. Refrigeration and air-conditioning. *Encyclopedia of Energy* **2004**, 261–289. <https://doi.org/10.1016/B0-12-176480-X/00085-1>.
- [6] Edelmann, F. T. The life and legacy of Thomas Midgley Jr. *Pap. proc. R. Soc. Tasmania*. **2016**, 150(1), 45–49. DOI: 10.26749/rstpp.150.1.45.
- [7] Molina, M. J.; Rowland, F. S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone, *Nature* **1974**, 249, 810–812. <https://doi.org/10.1038/249810a0>.
- [8] Solmon, S.; Garcia, R. R.; Rowland, F. S.; Wuebbles, D. J. On the depletion of Antarctic ozone. *Nature* **1986**, 321, 755–758. <https://doi.org/10.1038/321755a0>.
- [9] Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer, 1522 UNTS 3, 26 ILM 1541, 1550, **1987**,

https://treaties.un.org/pages/ViewDetails.aspx?src=TREATY&mtdsg_no=XXVII-2-a&chapter=27&clang=_en (dostęp: 16.06.2025).

- [10] Goyal, P.; Baredar, P.; Mittal, A.; Siddiqui, A. R. Adsorption refrigeration technology – An overview of theory and its solar energy applications. *Renew. Sust. Energ.* **2016**, *53*, 1389–1410. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.027>.
- [11] Eames, I. W.; Wu, S. A valve operated absorption refrigerator. *Appl. Therm. Eng.* **2003**, *23*(4), 417–429. [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(02\)00210-7](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(02)00210-7).
- [12] Eames, I. W. A LiBr-H₂O absorption refrigerator incorporating a thermally activated solution pumping mechanism. *Entropy* **2017**, *19*(3), 90. <https://doi.org/10.3390/e19030090>.
- [13] Benhmidene, A.; Chaouachi, B.; Gabsi, S. A Review of bubble pump technologies. *J. Appl. Sci.* **2010**, *10*(16), 1806–1813. DOI: 10.3923/jas.2010.1806.1813.
- [14] Srihirin, P.; Aphornratana, S.; Chungpaibulpatana, S. A review of absorption refrigeration technologies. *Renew. Sust. Energ.* **2001**, *5*(4), 343–372. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(01\)00003-X](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(01)00003-X).
- [15] Rêgo, A. T.; Hanriot, S. M.; Oliveira, A. F.; Brito, P.; Rêgo, T. F. U. Automotive exhaust gas flow control for an ammonia–water absorption refrigeration system. *Appl. Therm. Eng.* **2014**, *64*(1-2), 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.12.018>.
- [16] Hanriot, S.; Brito, P.; Maia, C.; Rêgo, A. Analysis of working parameters for an ammonia-water absorption refrigeration system powered by automotive exhaust gas. *Case Stud. Therm. Eng.* **2019**, *13*, 100406. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2019.100406>.
- [17] El-Kharouf, A.; Pandya, B.; Amakiri, E.; Steinberger-Wilckens, R. Coupling of engine exhaust and fuel cell exhaust with vapour absorption refrigeration/air conditioning systems for transport applications: A review. *Therm. Sci. Eng. Prog.* **2020**, *18*, 100550. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100550>.
- [18] Tetemke Y.; Paramasivam, V.; Tadele, F.; Selvaraj, S. K. Analyzed of vapor absorption refrigeration systems powered by geothermal energy: Site in Ethiopia. *Mater. Today Proc.* **2021**, *46*, 7570–7580. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.642>.
- [19] Chakravarty, K. H.; Sadi, M.; Chakravarty, H.; Alsagri, A. S.; Howard, T. J.; Arabkoohsar, A. A review on integration of renewable energy processes in vapor absorption chiller for sustainable cooling. *Sustain. Energy Technol. Assess.* **2022**, *50*, 101822. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101822>.
- [20] Salmi, W.; Vanttola, J.; Elg, M.; Kuosa, M.; Lahdelma, R. Using waste heat of ship as energy source for an absorption refrigeration system. *Appl. Therm. Eng.* **2017**, *115*, 501–516. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.12.131>.

- [21] Ebrahimi, K.; Jones, G. F.; Fleischer, A. S. Thermo-economic analysis of steady state waste heat recovery in data centers using absorption refrigeration. *Appl. Energy* **2015**, *139*, 384–397. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.10.067>.
- [22] Cui, P.; Yu, M.; Liu, Z.; Zhu, Z.; Yang, S. Energy, exergy, and economic (3E) analyses and multi-objective optimization of a cascade absorption refrigeration system for low-grade waste heat recovery. *Energy Convers. Manage* **2019**, *184*, 249–261. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.01.047>.
- [23] Bai, Y.; Lu, D.; Liu, Z.; Gong, M.; Shen, J. An improved absorption refrigeration system for recovering two waste heat with different temperatures: Parametric analysis and comparative study. *Int. J. Refrig.* **2022**, *133*, 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2021.10.019>.
- [24] Salilih, M.; Bamaga, C.; Almatrafi, E.; Abulkhair, H.; Alhumade, H.; Bamasag, A.; Ahmed, I.; Alsairi, A.; Nurrohman, Albeirutty, M. Performance analysis of a novel absorption-refrigeration driven membrane condenser system for recovery of water and waste heat from flue gas. *Int. J. Refrig.* **2023**, *156*, 219–231. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2023.10.011>.
- [25] Freeman, J.; Markides, C. N. A solar diffusion-absorption refrigeration system for off-grid cold-chain provision, Part II: System simulation and assessment of performance. *Renew. Energy* **2024**, *230*, 120717. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.120717>.
- [26] Chien, Z.-J.; Cho, H.-P.; Jwo, C.-S.; Chien, C.-C.; Chen, S.-L.; Chen, Y.-L. Experimental Investigation on an Absorption Refrigerator Driven by Solar Cells. *Int. J. Photoenergy* **2013**, 490124. <https://doi.org/10.1155/2013/490124>.
- [27] Mustafa, A. A.; Noranai, Z.; Imran, A. A. Solar absorption cooling systems: a review. *J. Therm. Eng.* **2021**, *7(4)*, 970–983. <https://doi.org/10.18186/thermal.931165>.
- [28] Khudhur, J.; Akroot, A.; Al-Samari, A. Experimental investigation of direct solar photovoltaics that drives absorption refrigeration system. *J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci.* **2023**, *106(1)*, 116–135. <https://doi.org/10.37934/arfmts.106.1.116135>.
- [29] Bellos, E.; Chatzovoulos, I.; Tzivanidis, C. Yearly investigation of a solar-driven absorption refrigeration system with ammonia-water absorption pair. *Therm. Sci. Eng. Prog.* **2021**, *23(1)*, 100885. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2021.100885>.
- [30] Coitinho Constantino, M.; Kanizawa, F. T. Evaluation of pressure drop effect on COP of single-stage vapor compression refrigeration cycles. *Therm. Sci. Eng. Prog.* **2022**, *28*, 101048. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2021.101048>.
- [31] Shirazi, A.; Taylor, R. A.; White, S. D.; Morrison, G. L. A systematic parametric study and feasibility assessment of solar-assisted single-effect, double-effect, and triple-effect

absorption chillers for heating and cooling applications. *Energy Convers. Manage* **2016**, *114*, 258–277. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.01.070>.

[32] Gomri, R.; Investigation of the potential of application of single effect and multiple effect absorption cooling systems. *Energy Convers. Manage* **2010**, *51*(8), 1629–1636. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.12.039>.

[33] Nérot, B.; Lamaison, N.; Bavière, R.; Lacarrière, B.; Mabrouk, M. T. Techno-economic relevance of absorption chillers to enhance existing 3GDH. *Energy Reports* **2021**, *7*, 282–293. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.08.144>.

[34] Bellos, E.; Tzivanidis, C.; Symeou, C.; Antonopoulos, K. A. *Energy Convers. Manage* **2017**, *137*, 34–48. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.01.041>.

[35] Szega, M.; Żymełka, P. Thermodynamic and economic analysis of the production of electricity, heat, and cold in the combined heat and power unit with the absorption chillers. *J. Energy Resour. Technol.* **2017**, *140*(5), 052002. <https://doi.org/10.1115/1.4037369>.

[36] Broesicke, O. A.; Thomas, V. M.; Grubert, E.; Crittenden, J. C. Water consumption in absorption chillers is not negligible: Water-for-cooling consumption of chiller systems for commercial buildings in the United States. *Sustain. Energy Technol. Assessments* **2024**, *67*, 103827. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2024.103827>.

[37] Absorption Chillers Market Size, Share, Competitive Landscape and Trend Analysis Report, by Refrigerant Type, by Energy Source, by Application, by End-user Industry : Global Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2018-2031, *Allied Market Research*, **2023**, <https://www.alliedmarketresearch.com/absorption-chillers-market> (dostęp: 16.06.2025).

[38] Keppler, D. Absorption chillers as a contribution to a climate-friendly refrigeration supply regime: Factors of influence on their further diffusion. *J. Clean. Prod.* **2018**, *172*, 1535–1544. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.276>.

[39] Kim, D. S.; Infante Ferreira, C. A. Air-cooled LiBr–water absorption chillers for solar air conditioning in extremely hot weathers. *Energy Convers. Manage* **2009**, *50*(4), 1018–1025. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.12.021>.

[40] Tahmasebzadehbaie, M.; Nobar, S. N.; Derehaki, M. Thermodynamic analysis of the NGL plant in a sample gas refinery and problem solving by designing an absorption chiller. *Appl. Therm. Eng.* **2019**, *159*, 113963. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.113963>.

[41] Popli, S.; Rodgers, P.; Eveloy, V. Gas turbine efficiency enhancement using waste heat powered absorption chillers in the oil and gas industry. *Appl. Therm. Eng.* **2013**, *50*(1), 918–931. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.06.018>.

- [42] Erickson, D. C.; Anand, G.; Papar, R. A.; Tang, J. Refinery waste heat powered absorption refrigeration: cycle specification and design. Proceedings of the ASME 1998 International Mechanical Engineering Congress and Exposition. Advanced Energy Systems. Anaheim, California, USA. November 15–20, **1998**, 91–402. <https://doi.org/10.1115/IMECE1998-0866>.
- [43] Wu, E.; Wang, B.; Shi, W.; Li, X. Absorption heating technologies: A review and perspective. *Appl. Energy* **2014**, *130*, 51–71. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.05.027>.
- [44] Kalinowski, P.; Hwang, Y.; Radermacher, R.; Al Hashimi, S.; Rodgers, P. Application of waste heat powered absorption refrigeration system to the LNG recovery process. *Int. J. Refrig.* **2009**, *32*(4), 687–694. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2009.01.029>.
- [45] Guido, W. H.; Lanser, W.; Petersen, S.; Ziegler, F. Performance of absorption chillers in field tests. *Appl. Therm. Eng.* **2018**, *134*, 353–359. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.02.013>.
- [46] Albers, J. New absorption chiller and control strategy for the solar assisted cooling system at the German federal environment agency. *Int. J. Refrig.* **2014**, *39*, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.08.015>.
- [47] Tsoutsos, T.; Aloumpi, E.; Gkouskos, Z.; Karagiorgas, M. Design of a solar absorption cooling system in a Greek hospital. *Energy Build.* **2010**, *42*(2), 265–272. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2009.09.002>.
- [48] Ayoub, D. S.; Wardhana, M. F. V.; Coronas, A. Performance analysis of a reversible water/LiBr absorption heat pump connected to district heating network in warm and cold climates. *Energy* **2023**, *268*, 126679. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.126679>.
- [49] Lizarte, R.; Izquierdo, M.; Marcos, J. D.; Palacios, E. An innovative solar-driven directly air-cooled LiBr–H₂O absorption chiller prototype for residential use. *Energy Build.* **2012**, *47*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2011.11.011>.
- [50] Ascione, F.; Bianco, N.; De Masi, R. F.; Vanoli, G. P. Rehabilitation of the building envelope of hospitals: Achievable energy savings and microclimatic control on varying the HVAC systems in Mediterranean climates. *Energy Build.* **2013**, *60*, 125–138. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2013.01.021>.
- [51] Franchini, G.; Brumana, G.; Perdichizzi, A. Performance prediction of a solar district cooling system in Riyadh, Saudi Arabia – A case study. *Energy Convers. Manage* **2018**, *166*, 372–384. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.04.048>.
- [52] Said, S. A. M.; Spindler, K.; El-Shaarawi, M. A.; Siddiqui, M. U.; Schmid, F.; Bierling, B.; Khan, M. M. A. Design, construction and operation of a solar powered ammonia–water

absorption refrigeration system in Saudi Arabia. *Int. J. Refrig.* **2016**, *62*, 222–231. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2015.10.026>.

[53] Agrawal, T.; Varun; Kumar, A. Solar absorption refrigeration system for air-conditioning of a classroom building in northern India. *J. Inst. Eng. India Ser. C* **2015**, *96*, 389–396. <https://doi.org/10.1007/s40032-015-0180-2>.

[54] Longo, S.; Palomba, V.; Beccali, M.; Cellura, M.; Vasta, S. Energy balance and life cycle assessment of small size residential solar heating and cooling systems equipped with adsorption chillers. *Sol. Energy* **2017**, *158*, 543–558. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.10.009>.

[55] Ayadi, O.; Mauro, A.; Aprile, M.; Motta, M. Performance assessment for solar heating and cooling system for office building in Italy. *Energy Procedia* **2012**, *30*, 490–494. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.11.058>.

[56] Nedaei, N.; Hamrang, F.; Farshi, L.G. Design and 3E analysis of a hybrid power plant integrated with a single-effect absorption chiller driven by a heliostat field: A case study for Doha, Qatar. *Energy* **2022**, *239*, 122415. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122415>.

[57] Alhamid, M. I.; Coronas, A.; Lubis, A.; Ayoub, D. S.; Nasruddin, Saito, K.; Yabase, H. *Appl. Therm. Eng.* **2020**, 115524. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115524>.

[58] Lin, P.; Wang, R. Z.; Xia, Z. Z.; Ma, Q. Experimental investigation on heat transportation over long distance by ammonia–water absorption cycle. *Energy Convers. Manage* **2009**, *50*(9), 2331–2339. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.05.016>.

[59] Zhang, J.; Mei, N.; Yuan, H. Design, analysis, and operation optimisation of a shipborne absorption refrigeration–ice thermal storage system based on waste-heat utilization. *Therm. Sci. Eng. Prog.* **2024**, *53*, 102720. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2024.102720>.

[60] Díaz-Secades, L. A.; González, R.; Rivera, N. Waste heat recovery from marine engines and their limiting factors: Bibliometric analysis and further systematic review. *Cleaner Energy Systems* **2023**, *6*, 100083. <https://doi.org/10.1016/j.cles.2023.100083>.

[61] Ghafurian, M. M.; Niazmand, H. New approach for estimating the cooling capacity of the absorption and compression chillers in a trigeneration system. *Int. J. Refrig.* **2018**, *86*, 89–106. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2017.11.026>.

[62] Poredoš, A.; Kitanovski, A.; Tuma, M. The energy efficiency of chillers in a trigeneration plant. *Forsch Ingenieurwes* **2002**, *67*, 40–44. <https://doi.org/10.1007/s10010-001-0071-y>.

[63] Neyer, D.; Ostheimer, M.; Hauer, N.; Halmdienst, C.; Pink, W. Application of an adapted single-/half- effect NH₃/H₂O absorption chiller in tri-generation and solar cooling systems. *Sol. Energy* **2018**, *173*, 715–727. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.08.010>.

- [64] Kim, K. J.; Berman, N. S.; Wood, B. D. Absorption of water vapor into LiBr solutions with 2-ethyl-1-hexanol. *AIChE J.* **1996**, *42*(3), 884–888. <https://doi.org/10.1002/aic.690420326>.
- [65] Kim, J.-S.; Lee, H.; Il Yu, S. Absorption of water vapour into lithium bromide-based solutions with additives using a simple stagnant pool absorber. *Int. J. Refrig.* **1999**, *22*(3), 188–193. [https://doi.org/10.1016/S0140-7007\(98\)00061-9](https://doi.org/10.1016/S0140-7007(98)00061-9).
- [66] De Lucas, A.; Donate, M.; Rodríguez, J. F. Vapor pressures, densities, and viscosities of the (water + lithium bromide + sodium formate) system and (water + lithium bromide + potassium formate) system. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*(1), 18–22. <https://doi.org/10.1021/jc010312x>.
- [67] De Lucas, A.; Donate, M.; Rodríguez, J. F. Vapour pressures, densities, and viscosities of the (water + lithium bromide + potassium acetate) system and (water + lithium bromide + sodium lactate) system. *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, *38*(1), 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.04.007>.
- [68] Iyoki, S.; Iwasaki, S.; Kuriyama, Y.; Uemura, T. Solubilities for the two ternary systems water + lithium bromide + lithium iodide and water + lithium chloride + lithium nitrate at various temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*(3), 396–398. <https://doi.org/10.1021/jc00011a016>.
- [69] Park, Y.; Kim, J.-S.; Lee, H. Solubilities and vapor pressures of the lithium bromide + calcium nitrate + water system. *Int. J. Thermophys.* **1997**, *18*, 1575–1582. <https://doi.org/10.1007/BF02575352>.
- [70] Kim, J.-S.; Park, Y.; Lee, H.; Il Yu, S. Heat capacities of the water + lithium bromide + ethanamine and water + lithium bromide + 1,3-propanediol systems. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, *42*(2), 371–373. <https://doi.org/10.1021/jc9602879>.
- [71] Park, Y.; Kim, J.-S.; Lee, H. Thermodynamic properties of the lithium bromide + diethanamine + water system. Conference: American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers (ASHRAE) annual meeting, Boston, MA (United States), 28 Jun - 2 Jul **1997**.
- [72] Iyoki, S.; Gouda, H.; Uemura, T. Heat capacities of ethylamine + water + lithium bromide from 313.15 K to 373.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*(5), 893–894. <https://doi.org/10.1021/jc980084f>.
- [73] Królikowska, M.; Romańska, K. The experimental study on the influence of crown ethers and glycols on the mutual solubility of lithium bromide in water. *Fluid Phase Equilib.* **2019**, *483*, 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.11.036>.

- [74] Królikowska, M.; Zawadzki, M.; Skonieczny, M. The influence of bromide-based ionic liquids on solubility of {LiBr (1) + water (2)} system. Experimental (solid + liquid) phase equilibrium data. Part 2. *J. Mol. Liq.* **2018**, *265*, 316–326. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.006>.
- [75] Królikowska, M.; Zawadzki, M. The experimental study on influence of zwitterionic compounds on solubility of lithium bromide in water. *Fluid Phase Equilib.* **2018**, *475*, 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.07.021>.
- [76] Li, Y.; Zhou, C.; Wang, Y.; Luo, C. Performance analysis of a double-effect absorption refrigeration cycle using a low-temperature ethanol solution as the working pair. *Case Stud. Therm. Eng.* **2023**, *42*, 102699. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2023.102699>.
- [77] Riffat, S. B.; James, S. E.; Wong, C. W. Experimental analysis of the absorption and desorption rates of HCOOK/H₂O and LiBr/H₂O. *Int. J. Energy Res.* **1998**, *22*, 1099–1103. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-114X\(19981010\)22:12<1099::AID-ER450>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-114X(19981010)22:12<1099::AID-ER450>3.0.CO;2-K).
- [78] Karno, A.; Ajib, S. Thermodynamic analysis of an absorption refrigeration machine with new working fluid for solar applications. *Heat Mass Transf.* **2008**, *45*, 71–81. <https://doi.org/10.1007/s00231-008-0408-2>.
- [79] Pilatowsky, I.; Rivera, W.; Romero, R. J. Thermodynamic analysis of monomethylamine–water solutions in a single-stage solar absorption refrigeration cycle at low generator temperatures. *Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, *70*(3), 287–300. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(01\)00071-X](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(01)00071-X).
- [80] Infante Ferreira, C. A. Thermodynamic and physical property data equations for ammonia–lithium nitrate and ammonia–sodium thiocyanate solutions. *Sol. Energy* **1984**, *32*(2), 231–236. [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(84\)80040-7](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(84)80040-7).
- [81] Sun, D. W. Comparison of the performances of NH₃–H₂O, NH₃–LiNO₃ and NH₃–NaSCN absorption refrigeration systems. *Energy Convers. Manage* **1998**, *39*(5-6), 357–368. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(97\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(97)00027-7).
- [82] Safarov, J. T. The investigation of the (*p,p,T*) and (*ps,ps,Ts*) properties of {(1–*x*)CH₃OH + *x*LiBr} for the application in absorption refrigeration machines and heat pumps. *J. Chem. Thermodyn.* **2003**, *35*(12), 1929–1937. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2003.08.015>.
- [83] Safarov, J. T. Study of thermodynamic properties of binary solutions of lithium bromide or lithium chloride with methanol. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *236*(1-2), 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.07.002>.

- [84] Kumar, S.; Prévost, M.; Bugarel, R. Comparison of various working pairs for absorption refrigeration systems: application of R21 and R22 as refrigerants. *Int. J. Refrig.* **1991**, *14*(5), 304–310. [https://doi.org/10.1016/0140-7007\(91\)90046-J](https://doi.org/10.1016/0140-7007(91)90046-J).
- [85] Zhang, X.; Cai, L.; Chen, T.; Qiao, J.; Zhang, X. Vapor-liquid equilibrium measurements and assessments of Low-GWP absorption working pairs (R32+DMETEG, R152a+DMETEG, and R161+DMETEG) for absorption refrigeration systems. *Energy* **2021**, *224*, 120082. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120082>.
- [86] Liu, X.; Ye, Z.; Bai, L.; He, M. Performance comparison of two absorption-compression hybrid refrigeration systems using R1234yf/ionic liquid as working pair. *Energy Convers. Manage* **2019**, *181*(1), 319–330. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.12.030>.
- [87] Zhang, X.; Cai, L.; Cen, T.; Zhang, X. Performance analysis of a novel compression-assisted absorption power and refrigeration system with selected 1,1-difluoroethane/ionic liquid. *J. Clean. Prod.* **2022**, *340*, 130856. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130856>.
- [88] Becker, T. M.; Wang, M.; Kabra, A.; Jamali, S. H.; Ramdin, M.; Dubbeldam, D.; Infante Ferreira, C. A.; Vlugt, T. J. H. Absorption refrigeration cycles with ammonia–ionic liquid working pairs studied by molecular simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 5442–5452. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00442>.
- [89] Gong, Y.; Yang, L.; Lu, Z.; Wang, L.; Li, H. Thermodynamic performance assessment of ammonia/ionic liquid based half-effect absorption refrigeration cycle. *Case Stud. Therm. Eng.* **2021**, *25*, 100924. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2021.100924>.
- [90] Kim, S.; Kohl, P. A. Theoretical and experimental investigation of an absorption refrigeration system using R134a/[bmim][PF₆] working fluid. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*(37), 13459–13465. <https://doi.org/10.1021/ie400985c>.
- [91] Liu, X.; Li, J.; Hou, K.; Wang, S.; He, M. New environment friendly working pairs of dimethyl ether and ionic liquids for absorption refrigeration with high COP. *Int. J. Refrig.* **2022**, *134*, 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2021.11.031>.
- [92] Wang, S.; Hou, K.; Zhang, Z.; Huang, S.; Liu, X.; He, M. Vapor-liquid equilibrium for dimethyl ether and three imidazolium ionic liquids as working pairs in absorption-refrigeration cycle. *J. Mol. Liq.* **2023**, *390*, 131742. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121742>.
- [93] Lee, Y.; Lee, G.; Cho, J.; Choi, B.; Han, N. G.; Kim, D. K. Evaluation of ionic liquids as absorbents for absorption refrigeration systems using hydrofluoro-olefin refrigerant. *Case Stud. Therm. Eng.* **2023**, *45*, 102920. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2023.102920>.
- [94] Moreno, D.; Ferro, V.R.; de Riva, J.; Santiago, R.; Moya, C.; Larriba, M.; Palomar, J. Absorption refrigeration cycles based on ionic liquids: Refrigerant/absorbent selection by

thermodynamic and process analysis. *Appl. Energy* **2018**, *213*, 179–194. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.034>.

[95] Peng, L.; Wu, W.; Hou, Y.; Li, K.; Zhang, H. Experimental investigation on solubility characteristics of CO₂–ionic liquids as new working pairs for absorption refrigeration systems. *J. Eng. Thermophys.* **2021**, *30*, 330–339. <https://doi.org/10.1134/S1810232821020144>.

[96] Wu, W.-D.; Wu, J.; Hou, Y.; Su, L.; Zhang, H. Predicting CO₂ solubility in imidazole ionic liquids for use in absorption refrigeration systems by using the group contribution equation of state method. *Int. J. Thermophys.* **2017**, *38*, 133. <https://doi.org/10.1007/s10765-017-2265-z>.

[97] Wang, Y.; Huang, S.; Liu, X.; He, M. Thermodynamic model for CO₂ absorption in imidazolium-based ionic liquids using cubic plus association equation of state. *J. Mol. Liq.* **2023**, *378*, 121587. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121587>.

[98] Kallitsis, K.; Koulocheris, V.; Pappa, G.; Voutsas, E. Evaluation of water + imidazolium ionic liquids as working pairs in absorption refrigeration cycles. *Appl. Therm. Eng.* **2023**, *233*, 121201. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2023.121201>.

[99] Zhai, C.; Sui, Z.; Wu, W. Geometry optimization of plate heat exchangers as absorbers in compact absorption refrigeration systems using H₂O/ionic liquids. *Appl. Therm. Eng.* **2021**, *186*, 116554. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.116554>.

[100] de Araújo, H. V.; Parolin Massuchetto, L. H.; Corrêa do Nascimento, R. B.; Rocha de Carvalho, S. M.; Hallak Dangelo, J. V. Thermodynamic performance analysis of a single-effect absorption refrigeration system operating with water and 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids mixtures. *Appl. Therm. Eng.* **2022**, *201*, 117761. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117761>.

[101] Królikowska, M.; Paduszyński, K.; Zawadzki, M. (Vapor + liquid) phase equilibria of an aqueous solution of bromide-based ionic liquids – measurements, correlations and application to absorption cycles. *Fluid Phase Equilib.* **2019**, *494*, 201–211. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.05.003>.

[102] Wang, M.; Infate Ferreira, C. A. Absorption heat pump cycles with NH₃ – ionic liquid working pairs. *Appl. Energy* **2017**, *204*, 819–830. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.07.074>.

[103] Redlich, O.; Kwong, J. N. S. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.* **1949**, *44(1)*, 233–244. <https://doi.org/10.1021/cr60137a013>.

- [104] Yokozeki, A.; Shiflett, M. B. Water solubility in ionic liquids and application to absorption cycles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 9496–9503. <https://doi.org/10.1021/ie1011432>.
- [105] Gude, M.; Teja, A. S. Vapor-liquid critical properties of elements and compounds. 4. Aliphatic alkanols. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*(5), 1025–1036. <https://doi.org/10.1021/je00021a001>.
- [106] Valderrama, J. O.; Forero, L. A.; Rojas, R. E. Extension of a group contribution method to estimate the critical properties of ionic liquids of high molecular mass. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 3480–3487. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00260>.
- [107] Harrison, B. K.; Seaton, W. H. Solution to missing group problem for estimation of ideal gas heat capacities. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, *27*, 1536–1540. <https://doi.org/10.1021/ie00080a031>.
- [108] Królikowska, M.; Zawadzki, M.; Skonieczny, M. The influence of bromide-based ionic liquids on solubility of {LiBr (1) + water (2)} system. Experimental (solid + liquid) phase equilibrium data. Part 2. *J. Mol. Liq.* **2018**, *265*, 316–326. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.104>.
- [109] Brotzu, A.; Felli, F.; Natali, S.; Pilone, D. Pipeline corrosion failure in an absorption chiller. *Procedia Eng.* **2015**, *109*, 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.06.205>.
- [110] Baza danych Knovel, Physical Properties of Alcohols, <https://app.knovel.com/kn/resources/kpHOSP0005/toc?filter=table> (dostęp: 18.06.2025).

11. Wykaz symboli i skrótów

Czynniki chłodnicze

CFC – chlorofluorowęglowodory
 HCFC – hydrochlorofluorowęglowodory
 HFC – hydrochlorofluorowęglowodory
 R-12 – dichlorodifluorometan
 R-22 – chlorodifluorometan
 R134 - 1,1,2,2-tetrafluoroetan
 R-134a - 1,1,1,2-tetrafluoroetan
 R600a – izobutan
 R1270 – propan
 R-717 – amoniak

R-744 – dwutlenek węgla

R-729 – powietrze

R152a - 1,1-difluoroetan

R161 – fluoroetan

R1234yf - 2,3,3,3-tetrafluoropropen

Ciecze jonowe

Imidazoliowe

[MMIM][DMP], [C₁C₁IM][DMP] - dimetylofosforan 1,3-dimetyloimidazoliowy

[EMIM][AcO], [C₁C₂IM][CH₃COO] – octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy

[EMIM][SCN] - tiocyjanian 1-etylo-3-metyloimidazoliowy

[EMIM][DCA], [C₁C₂IM][DCA] – dicyjanoamidek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy

[EMIM][BF₄] - tetrafluoroboran 1-etylo-3-metyloimidazoliowy

[EMIM][DMP], [C₁C₂IM][DMP] - dimetylofosforan 3-etylo-1-metyloimidazoliowy

[EMIM][DEP], [C₁C₂IM][DEP] - dietylofosforan 1-etylo-1-metyloimidazoliowy

[EMIM][TCM], [C₁C₂IM][TCM] - tricyjanometanek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy

[EMIM][C₂SO₄], [C₁C₂IM][C₂H₅SO₄] – etylosiarczan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy

[EMIM][NTf₂], [C₁C₂IM][NTf₂] - bis(trifluorometylosulfonylo)imid 1-etylo-3-metyloimidazoliowy

[EMIM][TCM], [C₁C₂IM][TCM] - tricyjanometanek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy

[BMIM][C₈SO₄], [C₁C₄IM][C₈SO₄] – oktylosiarczan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy

[BMIM][AcO], [C₁C₄IM][CH₃COO] – octan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy

[BMIM][HSO₄], [C₁C₄IM][HSO₄] – wodorosiarczan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy

[BMIM][Cl], [C₁C₄IM][Cl] – chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy

[BMIM][Br], [C₁C₄IM][Br] – bromek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy

[BMIM][PF₆] - heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy

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

[BMIM][NTf₂] - bis(trifluorometylosulfonylo)imid 1-butylo-3-metyloimidazoliowy

[BMIM][DMP], [C₁C₄IM][DMP] – dimetylofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy

[PMIM][Cl], [C₁C₃IM][Cl] - chlorek 1-propylo-3-metyloimidazoliowy

[HMIM][PF₆] - heksafluorofosforan 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy

[HMIM][BF₄] - tetrafluoroboran 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy

[HMIM][TfO] - trifluorometanosulfonian 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy

[HMIM][NTf₂] - bis(trifluorometylosulfonylo)imid 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy

[OMIM][BF₄] - tetrafluoroboran 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy

Amoniove

[N_{1,1,2,0H}][AcO] - octan *N,N*-dimetylo-*N*-hydroksyetyloamoniowy

[N_{2,2,1,0}][MeSO₄] – metanosulfonian-*N,N*-dietylo-*N*-metyloamoniowy

[N_{1,2,2,2}][DMP] – dimetylofosforan-*N,N,N*-trimetylo-*N*-metyloamoniowy

[N_{1,1,1,2,0H}][SCN] - tiocyjanian choliny (*N*-hydroksyetylo-*N,N,N*-trimetyloamoniowy)

[N_{1,1,1,2,0H}][DCA] - dicyjanoamidek choliny

[N_{1,1,1,2,0H}][TCM] - tricyjanometanek choliny

[N_{4,1,1,1}][NTf₂] - bis(trifluorometylosulfonylo)imid *N*-butylo-*N,N,N*-trimetyloamoniowy

Pyrolidyniowe

[C₁C₂PYR][DMP] - dimetylofosforan 1-etylo-1-metylopyrolidyniowy

[C₁C_{2,0H}PYR][DMP] - dimetylofosforan 1-hydroksyetylo-1-metylopyrolidyniowy

[C₁C₂PYR][DEP] - dietylofosforan 1-etylo-1-metylopyrolidyniowy

[C₁C₂PYR][TCM] - tricyjanometanek 1-etylo-1-metylopyrolidyniowy

[C₁C₈PYR][NTf₂] - bis(trifluorometylosulfonylo)imid 1-oktylo-1-metylopyrolidyniowy

Pirydyniowe

[C₁Py][DMP] - dimetylofosforan 1-metylopirydyniowy

[C₄Py][BF₄] – tetrafluoroboran 1-butylopirydyniowy

Morfoliniowe

[C₁C₂MOR][DMP] - dimetylofosforan 4-etylo-4-metylomorfoliniowy

[C₁C₂MOR][DEP] - dietylofosforan 4-etylo-4-metylomorfoliniowy

[C₁C₂MOR][TCM] - tricyjanometanek 4-etylo-4-metylomorfoliniowy

Piperydyniowe

[C₁C₂PIP][DMP] - dimetylofosforan 1-etylo-1-metylopiperydyniowy

Fosfoniowe

[P_{4,4,4,2}][DEP] – dietylofosforan tributylo(etylo)fosfoniowy

Wielkości termofizyczne, termodynamiczne i fizykochemiczne

Q_a – ciepło absorpcji (kJ)

Q_g – ciepło dostarczone do desorbera (generatora, warnika) (kJ)

Q_c – ciepło skraplania (kJ)

Q_e – ciepło parowania (kJ) $\frac{Q}{m}$, $\dot{Q}$ - strumień ciepła (kJ·s⁻¹, kW)

C_p^0 - pojemność cieplna gazu doskonałego (J·mol⁻¹·K⁻¹)

$\Delta_g C_p$ – pojemność cieplna w temperaturze zeszklenia (J·mol⁻¹·K⁻¹)

H – entalpia (kJ)

$\Delta_{tr,l}H$ - entalpia przejścia fazowego (ciało stałe – ciało stałe) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

$\Delta_m H$ - entalpia topnienia ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

V^E – nadmiarowa objętość mieszania ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)

η – lepkość dynamiczna ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)

T – temperatura (K, $^{\circ}\text{C}$)

$T_{tr,l}$ – temperatura przejścia fazowego (ciało stałe – ciało stałe) (K)

T_m - temperatura topnienia (K)

T_g – temperatura zeszklenia (K)

T_{con} – temperatura skraplania ($^{\circ}\text{C}$)

T_a – temperatura absorpcji ($^{\circ}\text{C}$)

T_c – temperatura czynnika chłodniczego ($^{\circ}\text{C}$)

T_g – temperatura w generatorze ($^{\circ}\text{C}$)

T_G – temperatura medium grzewczego ($^{\circ}\text{C}$)

T_c – temperatura krytyczna ($^{\circ}\text{C}$)

x – ułamek molowy

w – ułamek wagowy (%)

ρ – gęstość ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

p – ciśnienie (MPa, kPa, bar)

p_c – ciśnienie krytyczne (bar)

E_{corr} vs. Ag/Ag^+ - potencjał korozyjny (mV)

I_{corr} – prąd korozyjny (μA)

$\Delta\eta$ – odchylenia od addytywności

γ_2 – współczynnik aktywności etanolu

S – entropia ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

V – objętość molowa ($\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)

M – masa molowa ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Inne

VLE – równowaga para – ciecz (ang. *vapor-liquid equilibrium*)

SLE – równowaga ciało stałe – ciecz (ang. *solid-liquid equilibrium*)

DSC – różnicowa kalorymetria skaningowa (ang. *Differential Scanning Calorimetry*)

DMF – dimetyloforamid

DMETEG - eter dimetylowy glikolu tetraetylenowego

ODP - potencjał niszczenia ozonu

GWP - potencjał tworzenia efektu cieplarnianego

COP, ε_{ca} – współczynnik wydajności chłodniczej

CAGR - skumulowany roczny wskaźnik wzrostu (ang. *Compound Annual Growth Rate*)

CHP – skojarzona gospodarka energetyczna, kogeneracja (ang. *Combined Heat and Power*)

OCV – napięcie w obwodzie otwartym (ang. *Open Circuit Voltage*)

LSV - woltamperometria liniowa (ang. *Linear Sweep Voltammetry*)

Model NRTL – Nielosowy model dwóch cieczy (ang. *Non-random two-liquid model*)

RMSE - Średnie kwadratowe błędów (ang. *Root Mean Square Error*)

AARE - Średnia wartości bezwzględnych różnic względnych (ang. *Average Absolute Relative Error*)

f – współczynnik cyrkulacji

σ - odchylenie standardowe

u – niepewność standardowa

u_r – względna (relatywna) niepewność standardowa

IL – ciecz jonowa

R – stała gazowa

l_a - praca sprężania w obiegu chłodniczym [J]

l_c - praca wytworzona w obiegu napędowym [J]

η_{ca} - sprawność wytworzenia mocy napędowej

$\dot{m}_b$ – strumień masowy roztworu bogatego [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$]

$\dot{m}$ - strumień masowy czynnika chłodniczego [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$]

$\dot{m}_u$ – strumień masowy roztworu ubogiego [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$]

ξ_b – stężenie masowe roztworu bogatego [%]

ξ_u – stężenie masowe roztworu ubogiego [%]

12. Spis rysunków

Rysunek 1. Schemat ideowy chłodziarki absorpcyjnej. 15

Rysunek 2. Odwracalny absorpcyjny obieg chłodniczy w układzie współrzędnych T - S . T_e – temperatura parowania, T_{con} – temperatura skraplania, T_a – temperatura absorpcji, T_c – temperatura czynnika chłodniczego, T_g – temperatura w generatorze, T_G – temperatura medium grzewczego, Q_a – ciepło absorpcji, Q_e – ciepło parowania, Q_c – ciepło skraplania... 26

Rysunek 3. Schemat ideowy chłodziarki absorpcyjnej z założonymi do obliczeń temperaturami oraz numeracją wlotu i wylotu strumienia.	29
---	----

13. Spis tabel

Tabela 1. Charakterystyka termofizyczna czystych cieczy jonowych: temperatura przejścia fazowego (ciało stałe – ciało stałe), $T_{tr,1}$ (K), entalpia przejścia fazowego (ciało stałe – ciało stałe), $\Delta_{tr,1}H$ (kJ·mol ⁻¹), temperatura topnienia, T_m (K), entalpia topnienia, $\Delta_m H$ (kJ·mol ⁻¹) mierzona techniką DSC przy ciśnieniu atmosferycznym ($p = 0,1$ MPa). ^a	68
Tabela 2. Dane eksperymentalne SLE dla układu dwuskładnikowego {IL (1) + etanol (2)}: temperatura równowaga, T (K); ułamek molowy cieczy jonowej, x_1 . ^a	70
Tabela 3. Eksperymentalne dane równowagi fazowej para – ciecz (VLE) {IL (1) + etanol (2)}: temperatura równowagowa, T (K); ciśnienie równowagowe, P (kPa), ułamek molowy cieczy jonowej, x_1 ; współczynnik aktywności etanolu, γ_2 . ^a	71
Tabela 4. Dane eksperymentalne gęstości, ρ (g·cm ⁻³) i nadmiarowej objętości mieszania, V^E (cm ³ ·mol ⁻¹) dla układu {IL (1) + etanol (2)} w funkcji temperatury, T (K) oraz składu, x_1 , wykonane przy ciśnieniu atmosferycznym ($p = 0,1$ MPa). ^a	74
Tabela 5. Dane eksperymentalne lepkości dynamicznej, η (mPa·s) dla układu {IL (1) + etanol (2)} w funkcji temperatury, T (K) oraz składu, x_1 , wykonane przy ciśnieniu atmosferycznym ($p = 0,1$ MPa). ^a	76
Tabela 6. Struktury, czystość, zawartość wody i masa molowa badanych cieczy jonowych.	78
Tabela 7. Parametry równania stanu Redlicha-Kwonga użyte do korelacji danych VLE układu {ciecz jonowa (1) + etanol (2)} oraz wynikające z nich średnie kwadratowe błędów (RMSE) i średnia wartości bezwzględnych różnic względnych (AARE) pomiędzy skorelowanym i eksperymentalnym ciśnieniem pary.	78
Tabela 8. Porównanie cyklu absorpcji termodynamicznej z wykorzystaniem mieszaniny {IL (1) + etanol (2)} jako płynu roboczego. ^a	82
Tabela 9. Korelacje pojemności cieplnej gazu doskonałego (C_p^0) dla badanych cieczy jonowych wykorzystane do obliczeń COP. ^a	82
Tabela 10. Parametry NRTL użyte do korelacji danych SLE {IL + etanol} z odchyleniami standardowymi (σ).	82

Tabela 11. Parametry dla równania Redlicha-Kistera użyte do korelacji nadmiarowej objętości mieszania V^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) dla układu $\{[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{DCA}]$ (1) + etanol (2)} wraz z odchyleniem standardowym, σ . ^a	83
Tabela 12. Parametry użyte do korelacji temperaturowej zależności gęstości dla układu $\{[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{DCA}]$ (1) + etanol (2)}. ^a	83
Tabela 13. Parametry użyte do korelacji zależności gęstości od składu dla układu $\{[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{DCA}]$ (1) + etanol (2)}. ^a	84
Tabela 14. Parametry użyte do korelacji temperaturowej zależności lepkości dynamicznej dla układu $\{[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{DCA}]$ (1) + etanol (2)}. ^a	84
Tabela 15. Dane potencjału korozyjnego, E_{corr} (mV), prądu korozyjnego, I_{corr} (μA) oraz szybkości korozji ($\text{mm} \cdot \text{rok}^{-1}$) dla stali niestopowej (węglowej) St2K50.....	85
Tabela 16. Dane potencjału korozyjnego, E_{corr} (mV), prądu korozyjnego, I_{corr} (μA) oraz szybkości korozji ($\text{mm} \cdot \text{rok}^{-1}$) dla stali nierdzewnej X5CrNi18-10.....	86

14. Spis wykresów

Wykres 1. Gęstość badanych układów {ciecz jonowa + alkohol etylowy} oraz układu konwencjonalnego {bromek litu + woda} dla składu: $x_1 = 0,2 \pm 0,01$ mierzonych w temperaturze, $T = 333,15$ K, przy ciśnieniu, $p = 101$ kPa.	57
Wykres 2. Lepkość badanych układów {ciecz jonowa + alkohol etylowy} oraz układu konwencjonalnego {bromek litu + woda} dla składu: $x_1 = 0,2 \pm 0,01$ mierzonych w temperaturze, $T = 333,15$ K, przy ciśnieniu, $p = 101$ kPa.	57
Wykres 3. Obliczone współczynniki cyrkulacji badanych w ramach rozprawy doktorskiej układów {ciecz jonowa + alkohol etylowy} (niebieskie słupki), układów {ciecz jonowa + alkohol etylowy} wykorzystując literaturowe dane izotermiczne VLE (czarne słupki) oraz układów konwencjonalnych: {bromek litu + woda} (czerwony słupek) i {woda + amoniak} (zielony słupek).	58
Wykres 4. Obliczone współczynniki wydajności chłodniczej, COP, badanych w ramach rozprawy doktorskiej układów {ciecz jonowa + alkohol etylowy} (niebieskie słupki), układów {ciecz jonowa + alkohol etylowy} wykorzystując dane izotermiczne VLE z literatury (czarne słupki) oraz układów konwencjonalnych: {bromek litu + woda} (czerwony słupek) i {woda + amoniak} (zielony słupek).	59
Wykres 5. Widmo ^1H NMR $[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{SCN}]$	64

Wykres 6. Widmo ^{13}C NMR $[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{SCN}]$.	64
Wykres 7. Widmo ^1H NMR $[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{DCA}]$.	65
Wykres 8. Widmo ^{13}C NMR $[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{DCA}]$.	66
Wykres 9. Widmo ^1H NMR $[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{TCM}]$.	67
Wykres 10. Widmo ^{13}C NMR $[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{TCM}]$.	67
Wykres 11. Termogramy otrzymane techniką DSC (różnicowej kalorymetrii skaningowej) dla cieczy jonowych: a) $[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{SCN}]$, b) $[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{TCM}]$, c) $[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{DCA}]$.	69
Wykres 12. Dane równowag fazowych ciało stałe – ciecz dla układu $\{[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{TCM}] + \text{etanol}\}$ (kolor zielony) i układu $\{[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{SCN}] + \text{etanol}\}$ (kolor niebieski). Punkty - dane eksperymentalne, linie ciągłe – korelacja NRTL, linie przerywane – rozpuszczalność doskonała.	71
Wykres 13. Izotermiczne dane równowag fazowych para - ciecz wykonane w $T = 328,15 \text{ K}$, $338,15 \text{ K}$, $348,15 \text{ K}$ dla układów a) $\{[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{SCN}] + \text{etanol}\}$, b) $\{[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{TCM}] + \text{etanol}\}$, c) $\{[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{DCA}] + \text{etanol}\}$. Punkty – dane eksperymentalne, linie ciągłe – korelacja równaniem stanu Redlicha-Kwonga, linie przerywane – roztwór doskonały (prawo Raoult’a).	73
Wykres 14. Dane gęstości, ρ , dla układu $\{[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{DCA}] (1) + \text{etanol} (2)\}$ w funkcji: (a) temperatury dla składów IL, x_1 : $\blacklozenge$, 1,0000; $\blacklozenge$, 0,9001; $\blacklozenge$, 0,7996; $\blacksquare$, 0,6999; $\blacksquare$, 0,6006; $\square$, 0,4996; $\blacktriangle$, 0,3997; $\blacktriangle$, 0,3001; $\triangle$, 0,2005; $\bullet$, 0,1601; $\bullet$, 0,1202; $\circ$, 0,1002; $\times$, 0,0799; $\star$, 0,0402; $+$, 0,0201; $—$ 0,0000. Punkty – dane eksperymentalne; linie ciągłe – korelacja przy wykorzystaniu parametrów przedstawionych w Tabeli 12, (b) składu w temperaturze, T : $\square$, 293,15 K; $\blacklozenge$, 303,15 K; $\bullet$, 313,15 K; $\circ$, 323,15 K; $\blacktriangle$, 333,15 K. Punkty – dane eksperymentalne; linie ciągłe – korelacja przy wykorzystaniu parametrów przedstawionych w Tabeli 13.	79
Wykres 15. Nadmiarowa objętość mieszania, V^E , dla układu $\{[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{DCA}] (1) + \text{etanol} (2)\}$ w funkcji składu IL, x_1 , w temperaturach, T : $\blacklozenge$, 293,15 K; $\blacklozenge$, 303,15 K; $\bullet$, 313,15 K; $\circ$, 323,15 K; $\blacktriangle$, 333,15 K. Punkty – dane eksperymentalne, linie ciągłe – korelacja równaniem Redlicha-Kistera wykorzystując parametry przedstawione w Tabeli 11.	80
Wykres 16. Dane lepkości dynamicznej, η , dla układu $\{[\text{N}_{1,1,1,2\text{OH}}][\text{DCA}] (1) + \text{etanol} (2)\}$ w funkcji: (a) temperatury dla składów IL, x_1 : $\blacklozenge$, 1,0000; $\blacklozenge$, 0,9001; $\blacklozenge$, 0,7996; $\blacksquare$, 0,6999; $\blacksquare$, 0,6006; $\square$, 0,4996; $\blacktriangle$, 0,3997; $\blacktriangle$, 0,3001; $\triangle$, 0,2005; Punkty – dane eksperymentalne; linia ciągła – korelacja przy wykorzystaniu parametrów z Tabeli 14; (b) składu w temperaturze, T :	

◆, 293,15 K; ◇, 303,15 K; ●, 313,15 K; ○, 323,15 K; ▲, 333,15 K. Punkty – dane eksperymentalne.

..... 81

Wykres 17. Szybkość korozji stali niestopowej (węglowej) St2K50. 85

Wykres 18. Szybkości korozji stali nierdzewnej X5CrNi18-10. 86

15. Oświadczenia współautorów

Mgr inż. Michał Skonieczny

Warszawa, dn. 04.06.2025

Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Fizycznej

Politechnika Warszawska

ul. Noakowskiego 3

00-664 Warszawa

OŚWIADCZENIE

Niniejszym oświadczam, że w pracach:

1. „Thermodynamic characterization of {1-ethyl-1-methyl-pyrrolidinium dimethylphosphate, [C₁C₂PYR][DMP], or 1-hydroxyethyl-1-methylpyrrolidinium dimethylphosphate, [C₁C₂OH-PYR][DMP] (1) + ethanol (2)} binary systems.”, Fluid Phase Equilibria, M. Królikowska, K. Grzeszyk, M. Skonieczny, 2021, 547, 113175, DOI:10.1016/j.fluid.2021.113175.

Mój wkład w powstanie publikacji obejmował: zaplanowanie i przeprowadzenie niektórych badań eksperymentalnych, nadzór merytoryczny nad przeprowadzanymi eksperymentami, interpretację i analizę wyników oraz walidację stosowanej do uzyskania danych aparatury i wykonanych za ich pomocą pomiarów.

2. “Thermodynamic Properties of {Diethyl Phosphate-Based Ionic Liquid (1) + Ethanol (2)} Systems, Experimental Data and Correlation.”, Chemical and Engineering Data, M. Skonieczny, M. Królikowska, 2022, 67(4), 869-885, DOI:10.1021/acs.jced.1c00924.

Mój wkład w powstanie publikacji obejmował: określenie metodologii badań, wykonanie pomiarów eksperymentalnych wszystkich badanych wielkości, analiza i wizualizacja danych, pisanie publikacji, redakcję manuskryptu, przeprowadzenie procesu publikacji wyników.

3. "Investigation of Thermodynamic Properties of Dimethyl Phosphate-Based ILs for Use as Working Fluids in Absorption Refrigeration Technology.", *Molecules*, M. Skonieczny, M. Królikowska, M. Królikowski, 2023, 28(4), 1940, DOI:10.3390/molecules28041940.

Mój wkład w powstanie publikacji obejmował: zaplanowanie i przeprowadzenie badań eksperymentalnych, interpretację i analizę wyników oraz walidację stosowanej do uzyskania danych aparatury i wykonanych za ich pomocą pomiarów, przeprowadzenie procesu publikacji wyników, a także udział w przygotowaniu ostatecznej wersji manuskryptu.

4. "The study of excess enthalpy for {ionic liquid + ethanol} binary systems as new working fluids in absorption refrigeration technology.", *Journal of Chemical Thermodynamics*, M. Skonieczny, M. Królikowska, 2023, 187, 107144, DOI:10.1016/j.jct.2023.107144.

Mój wkład w powstanie publikacji obejmował: określenie metodologii badań, walidację stosowanej do uzyskania danych aparatury i wykonanych za ich pomocą pomiarów. wykonanie pomiarów eksperymentalnych badanych wielkości, analiza i wizualizacja danych, przeprowadzenie procesu publikacji wyników.

5. "Physicochemical and Thermodynamic Investigation of Ethanolic Solution of Phosphonium-Based Ionic Liquids—Measurements, Correlations, and Application to Absorption Cycles.", *Journal of Chemical and Engineering Data*, M. Królikowska, M. Skonieczny, K. Paduszyński, 2023, 68(12), 3377-3397, DOI:10.1021/acs.jced.3c00537.

Mój wkład w powstanie publikacji obejmował: określenie metodologii badań, walidację stosowanej do uzyskania danych aparatury i wykonanych za ich pomocą pomiarów. wykonanie pomiarów eksperymentalnych badanych wielkości, analizę danych, redakcję manuskryptu i udział w przygotowaniu ostatecznej wersji manuskryptu.

6. "Corrosion behaviour of aluminum and copper in dimethyl- and diethyl phosphate ionic liquids.", *Electrochimica Acta*, M. Skonieczny, N. Izdebska, M. Królikowska, M. Marczewski, 2024, 500, 1-12, DOI:10.1016/j.electacta.2024.144770.

Mój wkład w powstanie publikacji obejmował: określenie konceptu i metodologii, wykonanie doświadczeń, pisanie manuskryptu, przeprowadzenie procesu publikacji wyników.

7. "Thermodynamic and physicochemical properties of {tricyanomethanide based IL + ethanol} solutions. Experimental data and correlations.", Journal of Chemical and Engineering Data, M. Królikowska, M. Skonieczny, K. Paduszyński, M. Zawadzki, 2025, 70(3), 1363-1377, DOI:10.1021/acs.jced.4c00694.

Mój wkład w powstanie publikacji obejmował: określenie metodologii, wykonanie pomiarów badanych wielkości, analiza danych eksperymentalnych i wizualizacja danych.

Michał Skonieczny

Dr hab. inż. Marta Królikowska, prof. uczelni
Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Fizycznej
Politechnika Warszawska
ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa

Warszawa, dn. 04.06.2025

OŚWIADCZENIE

Niniejszym oświadczam, że w pracach:

1. „Thermodynamic characterization of {1-ethyl-1-methyl-pyrrolidinium dimethylphosphate, [C₁C₂PYR][DMP], or 1-hydroxyethyl-1-methylpyrrolidinium dimethylphosphate, [C₁C₂OH-PYR][DMP] (1) + ethanol (2)} binary systems.”, Fluid Phase Equilibria, M. Królikowska, K. Grzeszyk, M. Skonieczny, 2021, 547, 113175, DOI:10.1016/j.fluid.2021.113175.

Mój wkład w powstanie publikacji obejmował: opiekę merytoryczną, określenie metodologii, współudział w analizie, korelacji wizualizacji danych, współudział w wykonaniu badań naukowych, pisanie i edycję manuskryptu, korespondencję z redakcją czasopisma i udzielenie odpowiedzi na recenzje.

2. “Thermodynamic Properties of {Diethyl Phosphate-Based Ionic Liquid (1) + Ethanol (2)} Systems, Experimental Data and Correlation.”, Chemical and Engineering Data, M. Skonieczny, M. Królikowska, 2022, 67(4), 869-885, DOI:10.1021/acs.jced.1c00924.

Mój wkład w powstanie publikacji obejmował: opiekę merytoryczną, wizualizację, analizę i korelację danych, współudział w pisaniu i edycji manuskryptu.

3. “Investigation of Thermodynamic Properties of Dimethyl Phosphate-Based ILs for Use as Working Fluids in Absorption Refrigeration Technology.”, Molecules, M. Skonieczny, M. Królikowska, M. Królikowski, 2023, 28(4), 1940, DOI:10.3390/molecules28041940.

Mój wkład w powstanie publikacji obejmował: opiekę merytoryczną, określenie metodologii, wizualizację, analizę i korelację danych, współudział w wykonaniu prac badawczych, współudział w pisaniu manuskryptu.

4. "The study of excess enthalpy for {ionic liquid + ethanol} binary systems as new working fluids in absorption refrigeration technology.", *Journal of Chemical Thermodynamics*, M. Skonieczny, M. Królikowska, 2023, 187, 107144, DOI:10.1016/j.jct.2023.107144.

Mój wkład w powstanie publikacji obejmował: opiekę merytoryczną, wizualizację, analizę i korelację danych, współudział w pisaniu i edycji manuskryptu.

5. "Physicochemical and Thermodynamic Investigation of Ethanolic Solution of Phosphonium-Based Ionic Liquids—Measurements, Correlations, and Application to Absorption Cycles.", *Journal of Chemical and Engineering Data*, M. Królikowska, M. Skonieczny, K. Paduszyński, 2023, 68(12), 3377-3397, DOI:10.1021/acs.jced.3c00537.

Mój wkład w powstanie publikacji obejmował: administrowanie projektu badawczego, zapewnienie finansowania, opiekę merytoryczną, wizualizację, analizę i korelację danych, współudział w pisaniu i edycji manuskryptu oraz korespondencję z redakcją czasopisma i udzielenie odpowiedzi na recenzje.

6. "Corrosion behaviour of aluminum and copper in dimethyl- and diethyl phosphate ionic liquids.", *Electrochimica Acta*, M. Skonieczny, N. Izdebska, M. Królikowska, M. Marczewski, 2024, 500, 1-12, DOI:10.1016/j.electacta.2024.144770.

Mój wkład w powstanie publikacji obejmował: opiekę merytoryczną, współudział w pisaniu i edycji manuskryptu, walidację danych, określenie metodologii, zapewnienie finansowania i administrację projektem badawczym.

7. "Thermodynamic and physicochemical properties of {tricyanomethanide based IL + ethanol} solutions. Experimental data and correlations.", *Journal of Chemical and Engineering*

Data, M. Królikowska, M. Skonieczny, K. Paduszyński, M. Zawadzki, 2025, 70(3), 1363-1377,
DOI:10.1021/acs.jced.4c00694.

Mój wkład w powstanie publikacji obejmował: opiekę merytoryczną, koncepcje badań, współudział w wykonaniu badań, analizę, walidację i wizualizację danych, zapewnienie finansowania, pisanie manuskryptu oraz korespondencję z redakcją czasopisma i udzielenie odpowiedzi na recenzje.

Marta Królikowska

Dr hab. inż. Marek Królikowski, prof. uczelni
Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Fizycznej
Politechnika Warszawska
ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa

Warszawa, dn. 04.06.2025

OŚWIADCZENIE

Niniejszym oświadczam, że w pracy:

1. "Investigation of Thermodynamic Properties of Dimethyl Phosphate-Based ILs for Use as Working Fluids in Absorption Refrigeration Technology.", *Molecules*, M. Skonieczny, M. Królikowska, M. Królikowski, 2023, 28(4), 1940, DOI:10.3390/molecules28041940.

Mój wkład w powstanie publikacji obejmował nadzór merytoryczny oraz analizę formalną manuskryptu.



Dr hab. inż. Kamil Paduszyński, prof. uczelni
Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Fizycznej
Politechnika Warszawska
ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa

Warszawa, dn. 30.05.2025

OŚWIADCZENIE

Niniejszym oświadczam, że w pracach:

1. "Physicochemical and Thermodynamic Investigation of Ethanolic Solution of Phosphonium-Based Ionic Liquids—Measurements, Correlations, and Application to Absorption Cycles.", *Journal of Chemical and Engineering Data*, M. Królikowska, M. Skonieczny, K. Paduszyński, 2023, 68(12), 3377-3397, DOI:10.1021/acs.jced.3c00537.

Mój wkład w powstanie publikacji obejmował: analizę i walidację danych oraz określenie metodologii obliczeń.

2. "Thermodynamic and physicochemical properties of {tricyanomethanide based IL + ethanol} solutions. Experimental data and correlations.", *Journal of Chemical and Engineering Data*, M. Królikowska, M. Skonieczny, K. Paduszyński, M. Zawadzki, 2025, 70(3), 1363-1377, DOI:10.1021/acs.jced.4c00694.

Mój wkład w powstanie publikacji obejmował: analizę i walidację danych oraz określenie metodologii obliczeń.

Kamil Paduszyński

Mgr inż. Natalia Izdebska

Warszawa, dn. 27.05.25

Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej

Politechnika Warszawska

ul. Noakowskiego 3

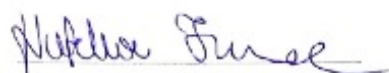
00-664 Warszawa

OŚWIADCZENIE

Niniejszym oświadczam, że w pracy:

1. "Corrosion behaviour of aluminum and copper in dimethyl- and diethyl phosphate ionic liquids.", *Electrochimica Acta*, M. Skonieczny, N. Izdebska, M. Królikowska, M. Marczewski, 2024, 500, 1-12, DOI:10.1016/j.electacta.2024.144770.

Mój wkład w powstanie publikacji obejmował: wykonanie doświadczeń, analizę, walidację i wizualizację uzyskanych z doświadczeń danych eksperymentalnych, określenie koncepcji postępowania i metodologii.



Dr inż. Maciej Marczewski

Warszawa, dn. 28.05.2025

Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej

Politechnika Warszawska

ul. Noakowskiego 3

00-664 Warszawa

OŚWIADCZENIE

Niniejszym oświadczam, że w pracy:

1. "Corrosion behaviour of aluminum and copper in dimethyl- and diethyl phosphate ionic liquids.", *Electrochimica Acta*, M. Skonieczny, N. Izdebska, M. Królikowska, M. Marczewski, 2024, 500, 1-12, DOI:10.1016/j.electacta.2024.144770.

Mój wkład w powstanie publikacji obejmował: określenie koncepcji postępowania, nadzór merytoryczny i wizualizację przedstawionych w publikacji treści.



Mgr inż. Katarzyna Grzeszyk
Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Fizycznej
Politechnika Warszawska
ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa

Warszawa, dn. 22. 05. 2025

OŚWIADCZENIE

Niniejszym oświadczam, że w pracy:

1. „Thermodynamic characterization of {1-ethyl-1-methyl-pyrrolidinium dimethylphosphate, $[C_1C_2PYR][DMP]$, or 1-hydroxyethyl-1-methylpyrrolidinium dimethylphosphate, $[C_1C_{2OH}PYR][DMP]$ (1) + ethanol (2)} binary systems”, Fluid Phase Equilibria, M. Królikowska, K. Grzeszyk, M. Skonieczny, 2021, 547, 113175, DOI:10.1016/j.fluid.2021.113175.

Mój wkład pracy polegał na wykonaniu doświadczeń oraz walidacji uzyskanych z doświadczeń danych eksperymentalnych.

Katarzyna Grzeszyk

Dr inż. Maciej Zawadzki

Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Fizycznej

Poli technika Warszawska

ul. Noakowskiego 3

00-664 Warszawa

Warszawa, dn. 2025-05-30

OŚWIADCZENIE

Niniejszym oświadczam, że w pracy:

1. "Thermodynamic and physicochemical properties of {tricyanomethanide based IL + ethanol} solutions. Experimental data and correlations.", Journal of Chemical and Engineering Data, M. Królikowska, M. Skonieczny, K. Paduszyński, M. Zawadzki, 2025, 70(3), 1363-1377, DOI:10.1021/acs.jced.4c00694.

Mój wkład w powstanie publikacji obejmował wykonanie doświadczeń oraz określenie metodologii badań w celu uzyskania danych empirycznych.

Zawadzki M