



Politechnika
Śląska

Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii

prof. dr hab. inż.
Anna Chrobok

Gliwice, 15. 04. 2019 r.

Recenzja

dotycząca rozprawy habilitacyjnej oraz dorobku naukowego

dr inż. Marka Królikowskiego

w związku z postępowaniem o nadanie stopnia doktora habilitowanego

Przedmiotem rozprawy habilitacyjnej pana dr inż. Marka Królikowskiego jest cykl spójnych tematycznie 12 publikacji przedstawiony i opisany w Autoreferacie.

Sylwetka Habilitanta

Pan dr inż. Marek Królikowski ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w 2007 roku. Kierującym pracą dyplomową, pt.: *Badanie właściwości fizykochemicznych soli tetraalkiloamoniumowych* była pani Profesor dr hab. inż. Urszula Domańska – Żelazna. Od 2009 roku dr inż. Marek Królikowski został zatrudniony na stanowisku Samodzielny Chemik w Zakładzie Chemii Fizycznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. W roku 2011, pod opieką pani Profesor dr hab. inż. Urszuli Domańskiej – Żelaznej jako promotora pracy doktorskiej otrzymał stopień doktora nauk chemicznych w dyscyplinie chemia z wyróżnieniem. Praca dotyczyła zastosowania tosyłanowych cieczy jonowych jako nowoczesnych materiałów w ekstrakcji węglowodorów aromatycznych. Następnie od 2013 roku podjął pracę na stanowisku Specjalista, a od 2015 roku jako Adiunkt w tym samym Zakładzie. Habilitant odbył dwa trzymiesięczne staże zagraniczne na Uniwersytecie w KwaZulu Natal w Durbanie (RPA) w roku 2007 i 2018.

Dr inż. Marek Królikowski jest już współautorem 59 publikacji (h-index 24). Warto zwrócić uwagę, że Habilitant szlifuje wiedzę w zakresie czwartorzędowych soli amoniowych oraz cieczy jonowych od początku swojej kariery naukowej, która jest bardzo intensywna zważywszy, że Habilitant pracował nad awansem właściwie 7 lat.

Ocena osiągnięcia naukowego

Rozprawa habilitacyjna dr inż. Marka Królikowskiego stanowi spójny zbiór 12 publikacji z listy filadelfijskiej. Główne osiągnięcia naukowe Habilitant definiuje jako:

„Badania fizykochemiczne i termodynamiczne cieczy jonowych do zastosowań w procesach odsiarczania paliw”.

Tematyka podjęta przez habilitanta jest nowoczesna i bardzo istotna. Stąd też można się było spodziewać publikacji wyników w najlepszych czasopismach dotyczących tematu. Spośród 40 opublikowanych prac po uzyskaniu stopnia doktora dr inż. Marek Królikowski jako podstawę wybrał 12 publikacji opublikowanych w latach 2012-2019 stanowiących monotematyczny cykl. Udział autorski Habilitanta w tych pracach wynosi od 60 do 100%. Tym samym średni Jego udział we wszystkich publikacjach jest bardzo wysoki i wynosi ca. 80%, natomiast w aż 8 publikacjach jest autorem do korespondencji. Habilitant brał udział we współtworzeniu koncepcji pracy, planował i wykonywał eksperymenty, wykonywał obliczenia, interpretował wyniki badań oraz współredagował wraz ze współautorami manuskrypty.

Przedstawione do cyklu publikacje są opublikowane w dobrych czasopismach, głównie w *Journal of Chemical Thermodynamics* (9 pozycji) i 3 w innych o wysokim IF. Można by się zastanowić czy nie warto zdywersyfikować publikację wyników, jednak ważnym argumentem przemawiającym za trafnych wyborem czasopisma jest wysoka cytowalność prac (275 razy), tych najstarszych nawet powyżej 60-ciu razy. Habilitant jest aktywny w prezentacji wyników swoich badań uczestnicząc w konferencjach organizowanych na całym świecie. Po obronie doktoratu pracował jako wykonawca w 5 projektach, oraz jest obecnie kierownikiem projektu pt.: *Badania fizykochemiczne i termodynamiczne cieczy jonowych oraz układów eutektycznych do odsiarczania paliw ciekłych w środowisku utleniającym*, finansowany przez Narodowe Centrum Nauki, Sonata (2016–2019). Tematyka związana z zastosowaniem układów eutektycznych jest obecnie bardzo popularna i jak widać habilitant stara się utrzymywać w aktualnych trendach badawczych. Ten wątek stanowi istotny wkład w innowacyjny charakter

przedstawionych badań. Na wyróżnienie zasługuje również fakt, że Habilitant był dwukrotnie stypendystą w programie START Fundacji na rzecz Nauki Polskiej.

Ciecze jonowe coraz częściej są wprowadzane do praktyki przemysłowej. Potężne firmy chemiczne od dawna prowadzą badania w tym zakresie. Przykładem może być firma BASF (proces BASIL, ciecze jonowe do wychwytu kwasowych produktów ubocznych w procesie syntezy alkoksyfenylofosfin), Honeywell UOP (proces ISOALKY, ciecze jonowe jako kwasowe katalizatory w procesie alkilowania do produkcji wysokooktanowych benzyn), czy firma Petronas (technologia z użyciem cieczy jonowych do absorpcji rtęci z gazu ziemnego). Aby takie wdrożenia były możliwe niezbędna jest podstawowa wiedza dotycząca właściwości fizyko-chemicznych cieczy jonowych. Przedstawiony do oceny cykl publikacji dobrze wpisuje się w ten trend.

Habilitant postawił sobie ambitny i mający praktyczne zastosowanie cel. Odsiarczanie paliw płynnych to ważne zagadnienie z punktu widzenia zielonej chemii i limitów emisji związków siarki do atmosfery. Ze względu na przeróbkę surowca o coraz to większej zawartości związków siarki, otrzymywane paliwa (benzyna, olej napędowy jak i paliwo lotnicze) muszą być poddawane procesom odsiarczania, które to Habilitant w sposób przejrzysty opisał w przewodniku. Zaznaczył, że ważna jest selektywność procesu wydzielania związków siarki z paliw, tak aby nie tracić również cennych węglowodorów aromatycznych. Kosztochłonność procesu, która wiąże się z pojemnością sorpcyjną czy stabilnością sorbentu jest kolejnym ważnym parametrem w ocenie przydatności danej metody. Wyróżnił tradycyjne hydroodsiarczanie (HDS), bioodsiarczanie (BDS), odsiarczanie adsorpcyjne, odsiarczanie ekstrakcyjne (EDS) oraz odsiarczanie w środowisku utleniającym (ODS), które zachodzi w wyniku reakcji czynnika utleniającego z paliwem. Procesy ODS prowadzi się wobec lotnych rozpuszczalników organicznych, stąd też zainteresowanie cieczami jonowymi o znikomej lotności w tym procesie. Bardzo przydatna do tego celu jest analiza tabel, które Habilitant sporządził w celu lepszego zobrazowania problemu, możliwości porównania efektywności odsiarczania poszczególnych procesów w zależności od rodzaju zastosowanego procesu jak i cieczy jonowej.

Habilitant w przedstawionym cyklu publikacji zbadał możliwości zastosowania cieczy jonowych w ekstrakcji związków siarki (EDS i ODS), szczególnie niewielkich pozostałości po procesie HDS, takich jak tiofen i jego pochodne. Dokonał pomiarów współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim oraz pomiarów równowag fazowych ciec

- ciecz w układach trójskładnikowych. W celu określenia zdolności ekstrakcyjnych cieczy jonowych Habilitant trafnie wybrał 16 cieczy jonowych o zróżnicowanych właściwościach, od hydrofilowych po lipofilowe.

Pracę czyta się z przyjemnością, ładna jest szata graficzna. Habilitant w sposób uporządkowany przedstawia kolejne części rozprawy nawiązując do literatury i naświetlając wszystkie niezbędne problemy tak aby cel pracy i wyniki jego badań były zrozumiałe. W końcu warto również pochwalić bardzo staranną redakcję pracy – znalazłam tylko niewielką liczbę błędów edytorskich.

Podsumowując, przeprowadzane przez habilitanta badania pozwoliły na ustalenie wytycznych dla przyszłych zastosowań cieczy jonowych w przemysłowych procesach odsiarczania paliw. Do najważniejszych osiągnięć habilitanta należy zaliczyć wyznaczenie wpływu budowy cieczy jonowej na zdolności ekstrakcyjne związków siarki oraz oszacowanie możliwości zastosowania badanych cieczy jonowych w procesach EDS i ODS. W szczególności osiągnięcia obejmują:

- wyznaczenie współczynników aktywności w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim w celu określenia współczynników selektywności i wydajności [publikacje H1, H2, H3, H7, H8],
- wyznaczenie równowag fazowych w układach trójskładnikowych {ciecz jonowa (1) + *n*-heptan (2) + organiczny związek siarki (3)} oraz {glikol (1) + *n*-heptan (2) + organiczny związek siarki (3)}, a następnie współczynników selektywności i wydajności oraz opis otrzymanych wyników równaniem NRTL [publikacje H4, H5, H6, H11, H12],
- wyznaczenie równowag fazowych w układach dwuskładnikowych {ciecz jonowa (1) + glikol lub sulfolan (2)}, składu układów eutektycznych oraz opis uzyskanych wyników przy użyciu równań korelacyjnych NRTL, Wilson i UNIQUAC [publikacje H9, H10],
- opracowanie metody ekstrakcji związków siarki (tiofen / benzotiofen) z modelowego paliwa, z użyciem cieczy jonowych, mieszanin eutektycznych i glikoli [publikacje H10, H11, H12],
- zastosowanie do usuwania siarki czynników utleniających [publikacje H10, H11, H12].

Ocena całości dorobku, współprac naukowych, pracy organizacyjnej i dydaktycznej

Oprócz prac wchodzących w skład ocenianego osiągnięcia, Habilitant jest współautorem 45 innych publikacji z listy JCR oraz 2 spoza listy. Występował na 33 konferencjach o zasięgu międzynarodowym. W ramach działalności dydaktycznej Habilitant prowadzi zajęcia

laboratoryjne w Zakładzie Chemii Fizycznej z Termodynamiki i Chemii fizycznej, ćwiczenia rachunkowe z Chemii fizycznej, laboratorium Metod badania materiałów oraz wykład z Fizykochemii roztworów i równowag fazowych. Był opiekunem (i opiekunem pomocniczym) 9 prac inżynierskich i magisterskich. Wyniki tych prac są przedmiotem 8 publikacji. Dodatkowo Habilitant aktywnie udzielał się w ramach wolontariatu naukowego w programie „Politechnika dla Młodego Chemika” pracując z młodzieżą szkół średnich. Pan dr inż. Marek Królikowski jest recenzentem w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, gdzie zrecenzował 44 artykuły naukowe. Uczestniczył w organizacji 61. Zjazdu Naukowego PTChem, był członkiem komitetu organizacyjnego konferencji „Medicina-Scientia-Cultura” z okazji obchodów 150-tych urodzin Marii Skłodowskiej-Curie, jest członkiem PTChem (sekcja Termodynamiki).

Na wyróżnienie zasługuje podjęcie współpracy z Wydziałem Inżynierii Chemicznej na Uniwersytecie w KwaZulu Natal w Durbanie w Republice Południowej Afryki, której rezultatem jest 8 wspólnych publikacji oraz realizacja wspólnego projektu badawczego finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (HARMONIA), którego habilitant był wykonawcą. Równocześnie pan dr inż. Marek Królikowski odbył w tym ośrodku dwa trzymiesięczne staże naukowe oraz był recenzentem pracy magisterskiej i doktorskiej. W ramach dodatkowej działalności naukowej, podjął współpracę z Instytutem Chemii Przemysłowej w Warszawie w ramach realizacji wspólnej pracy magisterskiej.

Podsumowanie

Oceniana praca habilitacyjna to przykład solidnego i przemyślanego projektu badawczego, a jej rezultaty wnoszą istotną wartość do chemii analitycznej oraz są bazą dla przyszłych zastosowań. Wyraźny aspekt praktyczny badań prowadzonych przez Habilitanta w mojej ocenie podnosi dodatkowo ich wartość. Imponuje ogromem włożonej przez Habilitanta pracy. Szeroki zakres przeprowadzonych badań świadczy nie tylko o bardzo dobrym rozumieniu przez Habilitanta zagadnień związanych z badaną problematyką, ale również o Jego wysokich umiejętnościach syntetycznych i analitycznych.

Na wyróżnienie należy wysoki poziom naukowy zwartego cyklu publikacji, w których Habilitant ma dominujący wkład. Habilitant zrealizował bardzo obszerny program badawczy, wykazując przy tym wysokie kompetencje zarówno w zakresie planowania eksperymentu jak i opracowania wyników i formułowania wniosków. Ponadto, całkowity dorobek publikacyjny,

aktywność konferencyjna i udział w projektach badawczych są imponujące na tak wczesnym etapie kariery. Zdobyte doświadczenia z pewnością zaowocują w dalszym rozwoju naukowym.

W podsumowaniu stwierdzam, że przedstawiony do oceny monotematyczny cykl publikacji stanowi znaczący wkład w zakresie badań nad wykorzystaniem cieczy jonowych w procesie odsiarczania paliw. Całokształt dorobku, w tym działalność naukowa, dydaktyczna i organizacyjna pana dr inż. Marka Królikowskiego spełniają wszystkie wymagania ustawowe do nadania stopnia doktora habilitowanego w dziedzinie nauk chemicznych, w dyscyplinie chemia. Wniosuję o dopuszczenie Kandydata do dalszych etapów przewodu habilitacyjnego.

