

prof. dr hab. inż. Bogusław Pierożyński
Katedra Chemii, Wydział Rolnictwa i Leśnictwa
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
Plac Łódzki 4, 10-727 Olsztyn
E-mail: bogpierzynski@yahoo.ca; boguslaw.pierzynski@uwm.edu.pl
Tel. kom. +48 698-979-322

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Radosława Pisarskiego zatytułowanej
***„Paliwo JET A1 – wpływ różnej struktury chemicznej komponentów na jakość i trwałość paliwa
lotniczego w procesie magazynowania i transporcie w całym łańcuchu dystrybucyjnym Orlen S.A.”***

Oceniana rozprawa powstała w ramach zrealizowanego doktoratu wdrożeniowego i stanowi 93-stronicowe opracowanie z zakresu dyscypliny naukowej: *Nauki Chemiczne*, w odniesieniu do monitorowania zmian jakości w trakcie produkcji oraz magazynowania i transportu paliwa lotniczego JET A1 (produkowanego przez Orlen S.A. w Płocku) za pomocą techniki spektroskopii impedancyjnej. Praca obejmuje ogółem 13 rozdziałów, w tym: *Wstęp; Charakterystyka paliw lotniczych; [REDAKTOWANE]* *[REDAKTOWANE] Wpływ wody; Biokomponenty; Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna w badaniach produktów naftowych; Teza, cele i zakres pracy; Metodyki badawcze; Wyniki badań i dyskusja; Potencjał wdrożeniowy; Wnioski końcowe; Podsumowanie oraz Literatura* (składająca się z 56 pozycji bibliograficznych). Praca zawiera także 11 Tabel oraz 47 Rysunków.

Początkowe rozdziały pracy zawierają charakterystykę paliwa lotniczego JET A1, w tym metody jego pozyskiwania, schemat produkcyjny, szczegółowy skład i specyfikację paliwa w zależności od pierwotnego strumienia procesowego oraz wpływ podstawowych czynników na jakość paliwa, tj. zawartość wody, znaczenie i zawartość biokomponentów *[REDAKTOWANE]* w paliwie lotniczym. Biorąc pod uwagę złożoność i zmienność składu paliwa, a przede wszystkim konieczność wykonywania częstych i kosztownych jego analiz na etapie produkcji i konfekcjonowania, autor wskazał na konieczność opracowania szybkiej, niedrożej i skutecznej metody analitycznej umożliwiającej prowadzenie stałego monitoringu jakości paliwa w procesie on-line. Powyższe wymagania wg autora pracy mogłaby spełnić Elektrochemiczna Spektroskopia Impedancyjna (EIS).

W kolejnych rozdziałach doktorant krótko scharakteryzował dotychczasowe próby zastosowania techniki EIS w badaniach produktów naftowych, w ujęciu oznaczania zawartości wody w paliwie lotniczym JET A1. Następnie autor sprecyzował i uzasadnił tezę rozprawy oraz postawione sobie cele badawcze. Głównym celem wdrożeniowej rozprawy było opracowanie impedancyjnej metodyki do oceny zawartości wody, [REDACTED] oraz biokomponentów na każdym etapie produkcji, magazynowania oraz dystrybucji paliwa. Następnie doktorant przedstawił krótko wykorzystywane przez niego metodyki badawcze, w tym oznaczania: składu, gęstości, temperatury krystalizacji, zawartości związków aromatycznych, zawartości wody oraz temperatury zapłonu paliwa. W pracy przedstawiono także metodykę i urządzenie do pomiaru przewodności elektrycznej oraz pomiarów impedancyjnych (analizator impedancji PalmSens 4 oraz dwuelektrodową szklaną celkę pomiarową).

Rozdział 9 pracy stanowi obszerne opracowanie uzyskanych wyników badań oraz ich dyskusji. Szczegółowo przedstawiono tutaj oznaczanie składu procentowego badanego paliwa JET A1 oraz szereg badanych parametrów fizyko-chemicznych paliwa (gęstość, temperatura krystalizacji, zawartość związków aromatycznych, zawartość H_2O , przewodność elektryczna i jej temperaturowa zależność oraz zależność przewodności elektrycznej paliwa od zawartości wody) wytwarzanego przez Orlen S.A. na przestrzeni lat 2020-2025. W szczególności autor wykazał, iż wzrost zawartości wody w paliwie (w zakresie od ok. 30 do 100 ppm) powoduje radykalny spadek przewodności paliwa lotniczego z ok. 310 do 140 $pS\ m^{-1}$, [REDACTED]

Podrozdział 9.9 rozprawy dotyczy wykonanych pomiarów impedancyjnych. W tej części doktorant przedstawił elektryczny schemat zastępczy (równoległe połączenie R/C) reprezentujący wykonaną dwuelektrodową laboratoryjną celkę pomiarową oraz podstawowe zależności matematyczne dla charakterystycznego impedancyjnego widma Nyquista. Autor przedstawił także zależności matematyczne dla pojemności geometrycznej oraz rezystancji omowej i określił sposób wyznaczenia tzw. stałej naczynka pomiarowego wykorzystując pomiary impedancyjne dla bezwodnego alkoholu etylowego. Następnie doktorant przeprowadził szereg pomiarów impedancyjnych, określając jak na rezystancję paliwa wpływają: zawartość wody (19-81 ppm), zawartość biokomponentów [ATJ i HEFA (1-20)%] [REDACTED] Poprawność uzyskanych wyników potwierdza fakt, iż dla obydwu biokomponentów wyznaczona ekstrapolacyjnie wartość rezystywności paliwa JET A1 do zerowego stężenia biokomponentów pokrywa się z wartością rezystywności niedomieszkowanego paliwa wyznaczoną w niezależnym eksperymencie.

Końcowym wnioskiem z przeprowadzonych przez doktoranta eksperymentów badawczych było założenie, iż wykorzystanie pomiarów impedancyjnych do monitorowania zmian przewodności paliwa lotniczego wymusza kompensację efektów temperaturowych, jak również uniezależnienie się od rodzaju i kompozycji hydrorafinatu. W konsekwencji, autor pracy zaproponował wykorzystanie względnych pomiarów impedancyjnych, przy zastosowaniu sensora pomiarowego składającego się z dwóch identycznych celek pomiarowych, gdzie impedancja monitorowanego paliwa byłaby mierzona względem paliwa wzorcowego. Powyższe założenia zaowocowały koncepcją wytycznych konstrukcyjnych innowacyjnego, praktycznego sensora pomiarowego składającego się z dwóch tożsamyh celek oraz metodyki pomiarowej.

W końcowych rozdziałach pracy (10-12) przedstawiono odpowiednio potencjał wdrożeniowy, wnioski końcowe oraz podsumowanie. Rozdział *Podsumowanie* stanowi element reasumujący niniejszą pracę doktorską, w odniesieniu do przeprowadzonych badań, zaprojektowanych i ewentualnie wykonanych konstrukcji, uzyskanych wyników tych badań i wynikających z nich wniosków. Spis załączonej literatury zawiera 56 pozycji bibliograficznych, z czego aż ok. 25% stanowią międzynarodowe dokumenty normatywne ASTM. Powyższe związane jest z technologicznym, wdrożeniowym charakterem rozprawy doktorskiej.

Uwagi krytyczne/elementy wymagające wyjaśnienia:

1. **Strony 37 i 46:** Jeśli paliwo lotnicze JET A1 jest jednym z bardzo wielu produktów rafineryjnych firmy Orlen S.A., to czyż rozwiązaniem problemu znacznej fluktuacji parametrów tego paliwa nie byłoby wykorzystanie do jego produkcji jednego, zoptymalizowanego/wyselekcjonowanego gatunku ropy naftowej?
2. **Strona 76 (Rysunek 35):** W przypadku hydorafinatów 1 oraz 3, [REDACTED], zaobserwowano znaczące odchylenie od badanego trendu. Czy powyższe wyniki są przypadkowe, czy są wielkościami uśrednionymi? Należy zwrócić uwagę, iż „przesunięcie” tych punktów w kierunku wyższych wartości przewodności znacząco wpłynęłoby na wyznaczone współczynniki kierunkowe prostych, a co za tym idzie mogłoby także w sposób jakościowy wpłynąć na konkluzje zawarte na stronie 77.
3. **Strona 77 (Rysunek 36):** Czy przedstawione na Rysunku wyniki są wartościami z pojedynczych, czy też wartościami uśrednionymi z wielokrotnych pomiarów?
4. **Podrozdziały 9.9.4 i 9.9.5:** W celu kompensacji efektów temperaturowych oraz uniezależnienia się od rodzaju i kompozycji hydorafinatu, w pracy oryginalnie zaproponowano wykorzystanie względnych pomiarów impedancyjnych, przy zastosowaniu sensora pomiarowego składającego się z dwóch identycznych celek pomiarowych. W tym rozwiązaniu impedancja monitorowanego paliwa będzie mierzona względem paliwa wzorcowego. Proszę o wyjaśnienie następujących kwestii:
 - a) jaki byłby potencjalny skład takiego „wzorcowego” paliwa?
 - b) jak potencjalnie zbudowany będzie praktyczny sensor impedancyjny?
 - c) jeśli w procesie monitoringu celka pomiarowa poddana będzie ekspozycji ciągłej w strumieniu paliwa lotniczego, to po dłuższym czasie istnieje możliwość osadzenia się na powierzchni elektrod Pt niektórych jego zanieczyszczeń (np. żywic), które tworząc warstwy dielektryczne mogą przyczyniać się do znacznego wzrostu mierzonej rezystancji w czasie ekspozycji. Powyższe nie będzie jednak dotyczyło celki wzorcowej. Jakim zdaniem autora pracy byłoby rozwiązanie dla powyższego problemu?
5. **Literówki, powtórzenia, itp.:** W pracy pojawiają się nieliczne tzw. literówki, niepotrzebne powtórzenia, czy też błędy stylistyczno-gramatyczne, których można było jednak uniknąć, np. sformułowanie „*Ponieważ przewodność elektryczna jest zależna od temperatury*” (strona 51).
6. W załączeniu do niniejszego opracowania przydałoby się także zamieścić osobny wykaz sumarycznego dorobku naukowo-badawczego (oraz technologicznego) wraz z danymi bibliometrycznymi doktoranta.

W podsumowaniu niniejszej recenzji chciałbym podkreślić niezwykle ważne, aplikacyjne znaczenie tego opracowania, doskonale wpisującego się w zakres dyscypliny naukowej *Nauki Chemiczne*, dotyczącego wykorzystania spektroskopii impedancyjnej jako kluczowego elementu monitoringu jakości paliwa lotniczego. Recenzowaną pracę cechuje wysoka jakość i oryginalność, a także w moim przekonaniu duża doza dojrzałości naukowej. Wyniki przeprowadzonych badań przez doktoranta wraz z ich dyskusją wnoszą istotny wkład w dalszy rozwój oraz zastosowanie nowoczesnych elektrochemicznych technik pomiarowych, w tym przypadku do monitorowania zmian jakości w trakcie produkcji oraz magazynowania i transportu kluczowego paliwa lotniczego JET A1, produktu firmy Orlen S.A.

Wniosek końcowy

Niniejszym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Radosława Pisarskiego zatytułowana „*Paliwo JET A1 – wpływ różnej struktury chemicznej komponentów na jakość i trwałość paliwa lotniczego w procesie magazynowania i transporcie w całym łańcuchu dystrybucyjnym Orlen S.A.*” spełnia wszelkie wymagania ustawowe o stopniach naukowych i tytule naukowym. Stawiam więc wniosek o dopuszczenie Pana mgr inż. Radosława Pisarskiego do jej publicznej obrony.

Bogusław Pierożyński