

Recenzja rozprawy doktorskiej Pana Radosława Pisarskiego pt.: „*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.*” wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Naukowej Nauki Chemiczne Politechniki Gdańskiej.

Pan mgr inż. Radosław Pisarski pracę doktorską wdrożeniową pt. „*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.*” wykonał pod kierunkiem Pana Prof. dr hab. inż. Kazimierza Darowickiego.

Paliwo lotnicze będące mieszaniną ciekłych węglowodorów jest uzyskiwane podczas przeróbki ropy naftowej. Powinno ono charakteryzować się odpowiednio niską temperaturą krystalizacji, określoną gęstością i wartością opałową. Ze względu na postępujące zmiany klimatyczne oraz rosnące wymagania środowiskowe, branża lotnicza stanęła przed dużym wyzwaniem związanym z ograniczeniem emisji CO₂. W przemyśle lotniczym, biopaliwa stają się jednym z kluczowych rozwiązań, w dążeniu do redukcji emisji CO₂ i zrównoważonego rozwoju. Biopaliwa stanowią alternatywne źródła energii, które mają zapewnić podobną efektywność spalania, jak paliwa tradycyjne, ale powinny wywierać mniejszy wpływ na środowisko naturalne. Pewne ograniczenia w szerokim stosowaniu biopaliw są związane z kosztami ich produkcji, które są większe niż koszty produkcji tradycyjnych paliw lotniczych. W praktyce najczęściej stosujemy paliwa z domieszką biokomponentów. Biokomponenty są to substancje pochodzenia biologicznego, które dodaje się do tradycyjnych paliw benzyny i oleju napędowego. Obecnie w krajach Unii Europejskiej, istnieje prawny obowiązek

dodawania biokomponentów do paliw. Obecność biokomponentów w paliwach ma przyczynić się do ograniczenia emisji CO₂.

Jakość paliwa zależy od składu frakcyjnego strumieni, a także od etapów magazynowania i transportu. Ponadto zawartość wody, obecność biokomponentów i dodatków antyelektrostatycznych również mają istotny wpływ na jakość paliwa. Właściwości fizyko-chemiczne paliwa samolotowego JET A1 badane są w akredytowanych laboratoriach. Analizy takie są jednak czasochłonne, w związku z tym Firma Orlen S.A. zdecydowała się na opracowanie szybkiej metody umożliwiającej oznaczenie zawartości wody, [REDACTED] i biokomponentów w paliwie JET A1.

Praca doktorska Pana Radosława Pisarskiego dotyczy opracowania metody badawczej szybkiej, taniej, prostej i skutecznej pozwalającej na monitorowanie jakości paliwa. Do osiągnięcia tego celu Doktorant zastosował technikę elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Technika, ta nie wymaga skomplikowanej aparatury, a dużą jej zaletą jest to, że może być ona używana w warunkach terenowych.

Zakres i cel pracy

Celem pracy Pana Radosława Pisarskiego było opracowanie szybkiej i taniej metodyki badawczej umożliwiającej monitorowanie zawartości wody, [REDACTED] i biokomponentów na każdym etapie produkcji paliwa, a także podczas magazynowania i dystrybucji.

Zakres prac badawczych prowadzonych przez Doktoranta obejmował oznaczenie składu paliwa lotniczego, gęstości, zawartości związków aromatycznych, zawartości wody, oznaczenie temperatury krystalizacji i temperatury zapłonu. Pomiary tych parametrów Pan Radosław Pisarski wykonał zgodnie z metodyką badawczą opisaną w normach ASTM D5134, ASTM D402, ASTM D5972, ASTM D6379, ASTM D6304 i ASTM D56. Zawartość wody w paliwie oznaczono metodą Karla-Fishera. Oznaczenie zawartości wody w paliwie jest bardzo istotne, ponieważ ma ono wpływ na jego przewodnictwo. Przewodnictwo paliwa zależy również od ilości biokomponentów, [REDACTED] i od temperatury. Pomiary przewodnictwa elektrycznego paliwa JET A1, Pan Radosław Pisarski wykonał za pomocą konduktometru w zakresie temperatur od -15°C do 35°C. Zmiany przewodnictwa paliwa JET A1 Doktorant badał przy zastosowaniu elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Pomiary EIS

wykonano w dwuelektrodowej celce elektrochemicznej, w której znajdowały się dwie elektrody o takiej samej powierzchni, a odległość między nimi była stała i wynosiła 1mm. Pomiary impedancyjne wykonano w temperaturze 22°C w zakresie częstotliwości od 10mHz do 1MHz, natomiast amplituda sinusoidalnego sygnału napięciowego wynosiła 250 mV. Do badań przygotowano liczne próbki paliwa zawierającego różną zawartość wody, mieszaniny paliwa o różnej zawartości biokomponentu [REDACTED]

Ocena pracy

Praca doktorska przedstawiona na 92 stronach została napisana językiem zwięzłym i zrozumiałym. W pracy wykorzystano 56 pozycji literaturowych. Praca jest podzielona na dwie części literaturową i eksperymentalną. Część literaturowa liczy 26 stron. Na początku pracy znajduje się krótki wstęp, w którym Doktorant opisuje charakterystykę paliwa lotniczego JET A1. Paliwo to, można produkować na bazie 4 strumieni: procesów niehydrorafinowanych, procesu średniociśnieniowej rafinacji, wysokociśnieniowej rafinacji oraz strumienia z procesów syntetycznych.

Następnie Pan Radosław Pisarski opisuje właściwości paliwa JET A1 produkowane w Zakładzie Produkcyjnym w Płocku. Paliwo to, jest wytwarzane ze strumienia średniociśnieniowej hydrorafinacji oraz ze strumienia procesu wysokociśnieniowej hydrorafinacji. W kolejnych rozdziałach został przedstawiony i opisany schemat produkcji paliwa JET A1 w Firmie Orlen S.A, a także omówiono poszczególne etapy transferu paliwa lotniczego od rafinerii do samolotu. Na każdym z etapów produkcji, magazynowania paliwa oraz jego transportu może dojść do zmiany jego jakości. Zmiany w jakości paliwa mogą być spowodowane zanieczyszczeniami stałymi lub wodą. W celu zminimalizowania tych zmian na rurociągu tłocznym montuje się filtr koalescencyjno-separacyjny (FWS), który umożliwia usuwanie wody i zatrzymanie stałych cząstek. Budowa i zasada działania takiego filtra została opisana w drugim rozdziale. W części koalescencyjnej filtra następuje rozpad emulsji woda-paliwo i usuwanie cząstek stałych, natomiast w części separacyjnej filtra następuje oddzielenie wody od paliwa.

W rozdziałach 3 i 4, Doktorant omawia wpływ [REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

Obecność wody w paliwie do silników odrzutowych jest szczególnie niebezpiecznym zanieczyszczeniem, ponieważ może spowodować korozję, rozwój mikroorganizmów, albo oblodzenie układu paliwowego. Woda obecna w paliwie występuje w trzech postaciach: woda rozpuszczona w paliwie, woda wolna jako oddzielna faza ciekła oraz woda jako emulsja. Zawartość wody rozpuszczonej w paliwie poniżej 30ppm jest dopuszczalna, ale wodę wolną i w postaci emulsji należy usunąć mechanicznie i za pomocą filtrów koalescencyjno-separacyjnych. Ze względu na problemy jakie stwarza obecność wody w paliwie JET A1, konieczne jest jej oznaczanie na każdym etapie produkcji paliwa, magazynowaniu i transporcie. Rozdział 5 pracy jest poświęcony charakterystyce i roli biokomponentów dodawanych do paliwa lotniczego JET A1. Doktorant podaje krótką charakterystykę syntetycznych biokomponentów. Ze względu na rozporządzenie Unii Europejskiej z 2023 roku dotyczące stosowania biopaliw, coraz więcej uwagi poświęca się poszukiwaniu nowych biokomponentów, które są dodawane do paliwa lotniczego.

W części teoretycznej pracy Doktorant w sposób syntetyczny przedstawia problemy na jakie natrafia się podczas procesu produkcji, magazynowania i transportu paliwa lotniczego JET A1. Dotychczas stosowane metody analizy paliwa są czasochłonne i kosztowne. W związku z tym, Pan mgr inż. Radosław Pisarski w ramach pracy doktorskiej postanowił opracować i przetestować szybką, niedrogą i możliwą do zastosowania w warunkach terenowych metodę analityczną pozwalającą na monitorowanie zawartości wody, biokomponentów [REDACTED] [REDACTED]. Metodyka badawcza zaproponowana i przetestowana przez Doktoranta opiera się zastosowaniu elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Dotychczas niewiele badań naukowych jest poświęconych zastosowaniu badań EIS do analizy paliw. W związku z tym, ta tematyka badawcza jest nowym i obiecującym obszarem badań.

W rozdziale 7, Pan Radosław Pisarski opisał cele i tezę pracy doktorskiej, natomiast w rozdziale 8 opisał metodykę badawczą. Pomiary EIS prowadzone były w układzie dwuelektrodowym w celce pomiarowej przedstawionej na rys. 15. Zawartość wody w paliwie JET A1 była oznaczona przy użyciu metody Karla-Fishera zgodnie z normą ASTM D304.

W części eksperymentalnej pracy (rozdział 9, wyniki badań i dyskusja) Doktorant przedstawia w Tabeli 6, jak zmieniają się udziały procentowe węglowodorów w strumieniach średniociśnieniowej i wysokociśnieniowej

hydrorafinacji, które są wykorzystywane do produkcji paliwa JET A1. Zmiany te są szczególnie istotne w przypadku strumienia z procesu wysokociśnieniowej hydrorafinacji, co ma wpływ na właściwości fizykochemiczne paliwa JET A1 takie jak: temperatura krzepnięcia, gęstość, zdolność do pochłaniania wody. Na wykresach od 16 do 21, Doktorant przedstawia, jak zmieniała się gęstość, temperatura krystalizacji, zawartość związków aromatycznych, zawartość wody, przewodność elektryczna oraz temperatura zapłonu dla paliwa JET A1. Zmiany te zostały zarejestrowane w latach 2019 – 2025. W podpisach dla tych wykresów nie wyjaśniono, jaka jest różnica między czerwoną i szarą krzywą. Pan Radosław Pisarski wykazał, że przewodnictwo paliwa JET A1 zależy liniowo od temperatury. Ponadto pokazał, że ze wzrostem zawartości wody w paliwie, przewodność paliwa spada.

W celu monitorowania właściwości paliwa JET A1, Pan Radosław Pisarski zastosował technikę Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej. Pomiar EIS były prowadzone w układzie dwuelektrodowym. W pierwszej kolejności Doktorant wykonał charakterystykę celki pomiarowej wyznaczając wartość stałej κ , co pozwoliło na uniezależnienie pomiarów EIS od geometrii celki pomiarowej. Następnie Pan Radosław Pisarski wykonał pomiary EIS dla Paliwa JET A1 zawierającego różną zawartość wody wykazując, że ze wzrostem zawartości wody rośnie rezystywność paliwa. Rezystywność paliwa również wzrastała ze wzrostem udziału biokomponentu ATJ i HEFA w paliwie JET A1. Zróżnicowane wartości rezystywności paliwa w zależności od zawartości wody i biokomponentu potwierdziły, że technika elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej umożliwia szybką ocenę ich zawartości w paliwie. [REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

Wyniki badań uzyskane z pomiarów EIS są bardzo cenne, ponieważ na ich podstawie Doktorant udowodnił, że technika impedancyjna jest bardzo przydatna do monitorowania jakości paliwa. Pan Radosław Pisarski wykazał, że pomiary

impedancyjne przeprowadzone przy jednej częstotliwości (1Hz) poprawnie odzwierciedlają zmiany rezystancji. Takie badania umożliwiają wykonanie pomiaru ciągłego w czasie i mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle.

Na końcu rozdziału 9, Pan Radosław Pisarski przedstawia założenia projektowe wielosensorowego bezprzewodowego systemu monitorowania jakości paliwa na różnych etapach produkcji i transportu.

Przedstawione wyniki badań w części eksperymentalnej pracy są bardzo interesujące, chociaż szkoda, że Doktorant nie przeprowadził wnikliwej dyskusji otrzymanych wyników. Interpretacja i opis wyników czasami jest bardzo krótki i lakoniczny. W pracy znalazłam kilka drobnych błędów literowych. Te drobne uchybienia nie mają wpływu na wartość merytoryczną pracy doktorskiej Pana mgr inż. Radosława Pisarskiego. Podjęcie przez Doktoranta niniejszego tematu badawczego uważam za uzasadnione i bardzo ważne z punktu widzenia metodologicznego i aplikacyjnego. [REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED] Wyniki osiągnięte w ramach tej pracy stanowią istotny wkład w rozwój dyscypliny nauki chemiczne.

Podczas recenzowania pracy nasuwają się następujące pytania, na które proszę Pana mgr inż. Radosława Pisarskiego o odpowiedź podczas obrony:

- 1) *Jaka jest powtarzalność wyników badań przedstawiających zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury, rys. 22? Ile pomiarów wykonano do wyznaczenia każdego punktu?*
- 2) *Czy istnieje chemiczne oddziaływanie między wodą rozpuszczoną w paliwie JET A1 [REDACTED]*
- 3) *Czy występuje chemiczne oddziaływanie biokomponentu ATJ z paliwem?*
- 4) *Paliwo JET A1 w zależności od strumienia z jakiego zostało wyprodukowane, może różnić się zawartością siarki. Czy zawartość siarki ma wpływ na przewodnictwo paliwa lub inne parametry charakteryzujące to paliwo?*
- 5) *Jaka była powtarzalność wyników rezystywności paliwa JET A1 w zależności od zawartości wody i biokomponentu, rys. 29, rys.32?*
- 6) *Czy dodatek biokomponentów ma wpływ korozyjność paliwa?*
- 7) *Czy obecność siarki w hydrotorafinatach ma wpływ na korozyjność paliwa?*

Podsumowanie i wniosek końcowy

Przedstawioną do recenzji pracę doktorską mgr inż. Radosława Pisarskiego uważam za bardzo wartościową. Wyniki badań są wartościowe i oryginalne, a opracowana metodyka badawcza ma bardzo duży potencjał wdrożeniowy. Doktorant wykazał, że jest dobrym, wytrwałym eksperymentatorem i potrafi wykonać badania elektrochemiczne w trudnych warunkach eksperymentalnych. Założone cele pracy zostały osiągnięte. Uwagi i pytania, które zamieściłam w recenzji mają charakter dyskusyjny, i nie umniejszają wysokiej wartości merytorycznej pracy doktorskiej Pana mgr inż. Radosława Pisarskiego.

Stwierdzam, że recenzowana praca doktorska mgr inż. Radosława Pisarskiego spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Ustawą dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (DZ. U. z 2023 r., poz 742 z późn. Zm.), w związku z czym zwracam się do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Gdańskiej, z wnioskiem o nadanie mgr inż. Radosławowi Pisarskiemu stopnia doktora w dyscyplinie nauki chemiczne.

Prof. dr hab. Halina Krawiec

