

Dr hab. inż. Karolina Jaroszevska, prof. PWr
Doktor habilitowany nauk technicznych w dyscyplinie inżynieria chemiczna
Politechnika Wrocławska
Wydział Chemiczny
Katedra Zaawansowanych Technologii Materiałowych
ul. Gdańska 7/9
50-344 Wrocław
karolina.jaroszevska@pwr.edu.pl
0048 71 320 63 02

Recenzja rozprawy doktorskiej
mgr inż. Przemysława Jarosińskiego
pt. „Badania kompatybilności różnych gatunków rop naftowych”
Promotor: dr hab. inż. Maciej Paczuski, prof. Uczelni
Promotor pomocniczy: dr inż. Aneta Lorek

1. Podstawa formalna wykonania recenzji rozprawy

Recenzja została opracowana w odpowiedzi na pismo DDR-520-56/2018 Przewodniczącego Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna, Politechniki Warszawskiej prof. dr. hab. inż. Tomasza Sosnowskiego wraz z informacją, że uchwałą nr RDDIch.6-1.2022 Rady z dnia 21 czerwca 2022 roku, zostałam powołana na recenzenta do oceny rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Przemysława Jarosińskiego .

2. Ocena formalna rozprawy

Przedłożona mi do oceny rozprawa doktorska przygotowana przez Pana mgr inż. Przemysława Jarosińskiego jest pracą naukową, którą oceniam pozytywnie. Rozprawa doktorska pt.: „Badania kompatybilności różnych gatunków rop naftowych " obejmuje łącznie 212 stron maszynopisu, na który składają się: tekst główny, 27 tabel oraz 138 rysunków. Praca została podzielona na 6 rozdziałów: Część literaturowa, Cel, teza i program badań, Metodyka badań, Wyniki badań, Dyskusja i wnioski, Podsumowanie. Rozdziały główne uzupełniają: Streszczenia w języku polskim i angielskim, Bibliografia, Spis rysunków i Spis tabel. Układ rozprawy doktorskiej Pana mgr inż. Przemysława Jarosińskiego jest zgodny z zasadami obowiązującymi przy pisaniu prac naukowych. Na podkreślenie zasługuje forma przedstawionej rozprawy, która została wydana w postaci formatu B5. Dodatkowymi atutami pracy jest jej syntetyczność i przejrzystość wynikająca z umiejętnie przyjętego konceptu opracowania dysertacji. Podsumowując stwierdzam, że przyjęty przez Autora układ pracy jest właściwy, a recenzowane opracowanie spełnia wymogi formalne stawiane rozprawom doktorskim realizowanym w dyscyplinie naukowej inżynieria chemiczna.

3. Ocena merytoryczna

3.1 Znaczenie problematyki badawczej podjętej w rozprawie

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Przemysława Jarosińskiego odznacza się wysokim poziomem. Autor wykazał się biegłością w projektowaniu i przeprowadzaniu serii doświadczeń, analizy otrzymanych wyników i konstruowania porwanych wniosków. Co więcej, podjęty w rozprawie problem „mieszania” różnych gatunków rop naftowych może okazać się decydujący dla płynnego funkcjonowania rafinerii na całym świecie. Tematyka zgodności rop w ich przetwarzaniu zawsze była wysoce istotna. W chwili obecnej nabrała wzmocnionego znaczenia czego wszyscy mamy świadomość. Badania nad kompatybilnością rop naftowych Doktorant podjął 4 lata temu i był to moment zgoła różny od tego w jakim Polska się znajduje teraz w kwestii bezpieczeństwa energetycznego. W tym kontekście wybór tematyki doktoratu Pana mgr inż. Przemysława Jarosińskiego oceniam jako niezwykle aktualny a wyniki pracy wnoszą duży potencjał w zastosowaniach praktycznych.

3.2 Część literaturowa

Część literaturowa rozprawy jest napisana profesjonalnie z wysoką dbałością o detale i dotyczy składu ropy naftowej, jej właściwości oraz stabilności i kompatybilności a więc zagadnień ściśle związanych z tytułem pracy. Po lekturze pracy stwierdzam, że Doktorant porusza się z dużą swobodą w tematyce i wykazuje znajomość i zrozumienie literatury z tego zakresu. Autor przedstawia przegląd literatury dotyczący szczegółowego składu rop ilustrując opisy licznymi rysunkami i wzorami związków chemicznych co w znaczący sposób ułatwia śledzenie tematyki zawartej w tej części pracy. Wreszcie w sposób bardzo wyczerpujący i wskazujący na dużą wiedzę w zakresie tematu, poparty odniesieniami literaturowymi Doktorant wprowadza Czytelnika w problematykę stabilności i kompatybilności rop naftowych. W tym miejscu pragnę podkreślić, że Pan mgr inż. P. Jarosiński wykazał dużą dojrzałość w pisaniu opracowań naukowych przejawiającą się między innymi umiejętnością porównywania wyników badań zaczerpniętych z różnych źródeł literaturowych.

Jestem pod dużym wrażeniem opracowanej przez Autora pracy części literaturowej. Uważam, że została ona przygotowana w sposób bardzo przystępny. Pan mgr inż. P. Jarosiński potrafił w sposób syntetyczny naświetlić poruszane zagadnienia. Bibliografia obejmuje 159 odniesień literaturowych. Większość z zamieszczonych w rozprawie pozycji literaturowych to najnowsze prace z danego zakresu, co świadczy o bardzo świadomym i celowym ich wyborze przez Autora. Dużą zaletą pracy jest jej strona językowa. Praca jest napisana w sposób zrozumiały i poprawny językowo oraz co istotne nie znalazłam w niej tzw. literówek. Pod tym względem praca odznacza się wysoką jakością.

Występują tylko drobne błędy interpunkcyjne i stylistyczne, które jednak nie umniejszają wartości naukowej pracy.

Autor nie uniknął się jednak pewnych uchybień w pracy, które z obowiązku recenzenta muszę wymienić. Jednym z nich jest nazewnictwo grup związków organicznych będących składnikami ropy. Doktorant wielokrotnie w pracy nazywa główne grupy węglowodorów parafinami, naftenami czy w końcu aromatami. O ile taka nomenklatura jest powszechnie stosowana w literaturze anglojęzycznej jako *paraffins*, *naphthenes* czy *aromatics* w polskiej literaturze naukowej Autor powinien trzymać się zasad nazewnictwa związków organicznych wprowadzając terminy alkany (dopuszczalne także węglowodory parafinowe), cykloalkany (dopuszczalne także węglowodory naftenowe) i węglowodory aromatyczne. Określenia parafiny, nafteny czy aromaty to żargon technologiczny, który jest raczej dopuszczalny w wypowiedziach ustnych.

Odnośnie omówienia procesu migracji ropy naftowej na str. 18 warto również wspomnieć o migracji trzeciorzędnej, która ma miejsce, gdy ropa przemieszcza się z jednej pułapki do drugiej. Ponadto inny podział procesu przemieszczania się ropy rozróżnia migrację w jednej warstwie (migracja równoległa) oraz migrację pionową (poprzeczną) polegającą na przenikaniu ropy (i/lub gazu) przez uskoki i pęknięcia do innej, wyżej położonej warstwy skał porowatych. Być może warto wspomnieć o roli wody kopalnej (formującej) w procesie migracji ropy woda pełni rolę czynnika hydraulicznego, ułatwiając przepływ węglowodorów przez pory i szczeliny w skałach.

Podczas lektury pracy moją uwagę zwrócił także termin „wiązania naleśnikowe”, który jest bezpośrednim tłumaczeniem zwrotu „pancake bonding”. Termin w sposób obrazowy opisuje zjawisko zachodzące podczas agregacji asfaltenów. Jednak w moim odczuciu warto by było korzystać z formy anglojęzycznej, szczególnie, że język angielski jest językiem nauki i jest zrozumiały dla odbiorców opracowania. Ponadto Doktorant w dalszych częściach pracy stosuje zwroty anglojęzyczne, np. *Oil Compatibility Model* na str. 106.

Chcę także zwrócić uwagę Doktoranta na liczne „puste przestrzenie” w pracy (np. str. 76 i 77). Zdaję sobie sprawę, że edycyjna „obróbka” pracy jest procesem niezwykle czasochłonnym ale ułatwia czytelnikowi odbiór pracy i wpływa na jej estetykę. Cytowana literatura to aktualny materiał dostępny w bazach naukowych. Moje małe zastrzeżenie budzi jednak fakt pominięcia w cytowanej literaturze pozycji prof. dr hab. inż. J. Grzechowiak pt. *Fizykochemia ropy naftowej*. Jest to jedno z opracowań w polskiej literaturze przedstawiające szczegółowo skład i właściwości ropy naftowej. Uważam także, że Autor nadmiernie cytuje branżowe witryny internetowe (aż 26 referencji). Mam też uwagę odnośnie jakości rysunków nr 18 na str. 43 czy nr 19 na str. 45. Uważam, że w pracy na tym poziomie rysunki powinny być zaprezentowane w znacznie lepszej formie.

W mojej opinii, w opisie prac Peramanu [133] oraz Hoepfnera [134] na str. 68 pewnym zaniedbaniem jest pominięcie omówienia wyników i najważniejszych wniosków tych badań.

Chciałabym także zwrócić uwagę na drobne usterki edycyjne i redakcyjne, np.:

(1) Brak konsekwencji w powoływaniu się na odnośniki literaturowe. Zgodnie z zasadami pozycja literaturowa powinna być przytoczona w zdaniu, w którym powołujemy się na nazwisko autora, np. w zdaniu na str. 52: „(...) Z eksperymentów Jamialahmadiego i in. (...)” odniesienie do literatury jest zdaniu następnym.

(2) Drobne błędy gramatyczne np. na str. 47: „(...) Pierwszy model agregacji asfaltenów został zaproponowany przez 1961 r. przez Yena i współpracowników, (...)”

(3) Brak kropek na końcu podpisów rys. i tabel. Podpis jest zdaniem, które powinno kończyć się kropką.

(4) Część rysunków jest w j. ang. np. Rys. 31, Rys. 35 czy Rys. 38.

(5) Brak jednostki %mas. przy podawaniu zawartości siarki w ropie teksańskiej na str. 25.

(6) Dwukrotne podanie skrótu ropy REBCO (na str. 12 i 23).

3.3 Cel, teza i program badań

W tym rozdziale Autor w sposób bardzo syntetyczny przedstawił cel i tezy dysertacji. Ujęto tu także program badań, który ułatwia czytanie i śledzenie wyników badań diskutowanych w części doświadczalnej pracy. Doktorant wytyczył główny cel prac badawczych jakim jest zbadanie kompatybilności mieszanin 4 gatunków rop naftowych i co więcej zbadanie możliwości poprawy kompatybilności stworzonych mieszanin. Dla realizacji tych zadań Autor wytyczył następujące cele szczegółowe: (1) dobór proporcji mieszania dwóch gatunków rop, (2) określenie właściwej kolejności mieszania, (3) dobór odpowiedniego dyspergatora (badano dwa rodzaje) oraz (4) wyznaczenie optymalnego stężenia dyspergatora. Pan mgr inż. P. Jarosiński obok badania kompatybilności rop naftowych postawił sobie także za cel opracowanie procedury prognozowania i kontroli jakości surowca kierowanego do instalacji DRW, który jest otrzymywany poprzez zmieszanie różnych gatunków rop naftowych. Opracowanie takiej metodologii badawczej ma nieocenione znaczenie dla przemysłu naftowego.

3.4 Metodyka badań

Dążąc do osiągnięcia założonych celów Doktorant wykorzystał szereg narzędzi badawczych oraz bardzo dobrze dobranych metod i zmodyfikowanych technik na potrzeby badań własnych. Dobór

metod badawczych nie budzi zastrzeżeń. Pan mgr inż. P. Jarosiński powołuje się w wielu miejscach na normy badawcze co podkreśla solidne podejście do przygotowania części badawczej pracy. Metodyka badań została przedstawiona w sposób przejrzysty i szczegółowy.

3.5 Wyniki badań, Dyskusja i Wnioski

Materiał doświadczalny zebrany w recenzowanej pracy jest bardzo bogaty. Można go podzielić na kilka części wyszczególnionych w opisie celu pracy. Najpierw Doktorant wszechstronnie scharakteryzował właściwości rop naftowych będących przedmiotem dalszych doświadczeń. Następnie podjął się badań będących celem rozprawy, mianowicie określeniu wzajemnej mieszalności 4 gatunków rop naftowych wraz z oceną zachowania ich stabilności. Do bardzo ważnych wniosków zaliczam stwierdzenia dotyczące proporcji oraz kolejności mieszania rop naftowych. W kolejnym rozdziale Pan mgr inż. P. Jarosiński dyskutuje wyniki poprawy stabilności stworzonych mieszanin rop osiąganą poprzez wprowadzenie środka dyspergującego. W pracy wykazano skuteczne działanie środka dyspergującego oznaczonego w pracy symbolem B (zawierającym pochodne bezwodnika bursztynowego z nienasyconymi podstawnikami węglowodorowymi) na uzyskanie stabilnego układu niekompatybilnych rop R1 i R2, tj. mieszaniny wysokoasfaltenowej. Autor słusznie podkreśla, że wybór dyspergatora jest wyborem indywidualnym dla różnych mieszanek rop ale jest to rozwiązanie pomocne dla rafinerii w przypadku dysponowania strumieniami rop niekompatybilnych.

Za szczególnie cenne uważam wyniki pozwalające na opracowanie dogodnych dla przemysłu naftowego metod badania kompatybilności/mieszalności rop. Doktorant trafnie wnioskuje, że dostępna w przemyśle przetwórstwa ropy naftowej metoda *Oil Compatibility Model* (OCM) nie może być stosowana jako jedyna droga przewidywania stabilności mieszanin rop. Jest to podyktowane tym, że w procedurze wyznaczenia parametrów służących do oceny stabilności, ta zakłada stosowanie rozpuszczalnika oraz pomiary wielkości fizycznych dla poszczególnych komponentów a nie finalnych mieszanin, czyli nie odpowiada warunkom rzeczywistym mieszania rop w przemyśle. Autor w toku działań eksperymentalnych stwierdził, że w przypadku niekompatybilnej mieszaniny rop R1-R2 (tj. układu stworzonego poprzez wprowadzenie ropy R2 do R1) występuje niezgodność pomiędzy obserwacjami Doktoranta a modelem OCM. Stąd mieszanina ta stała się przedmiotem badań szczegółowych w wyniku, których udowodniono, że dzięki zastosowaniu właściwej kolejności mieszania, czyli wprowadzenie ropy R2 do R1 umożliwia uzyskanie szerszego zakresu stężenia wprowadzanej ropy R2 a tym samym większej liczby kompatybilnych mieszanin. Autor, na podstawie przeprowadzonych testów, wskazuje, że metodą o potencjalnym zastosowaniu jest pomiar zmian mętności mieszanin rop w czasie wraz z zachowaniem określonych przez Doktoranta warunków

prowadzenie testu badawczego, tj. zachowanie krótkiego czasu pomiaru (30 minut), zachowanie zasady niewprowadzania rozcieńczalnika do badanej próbki oraz możliwość porównania stabilności mieszanin na podstawie krzywych zmian ich mętności określonych znormalizowanym parametrem. Tu dużym wkładem w rozwój badań nad mieszalnością rop jest opracowanie przez Pana mgr inż. P. Jarosińskiego współczynnika J_A określającego w sposób liczbowy stabilność mieszaniny rop na podstawie pomiarów mętności. W tej części pracy doświadczalnej Doktorant zrealizował wiele żmudnych prac badawczych. Ilość punktów pomiarowych przedstawionych na wykresach obrazuje jak bardzo praco- i czasochłonne doświadczenia wykonał Doktorant. Pan mgr inż. P. Jarosiński do oceny zmian stabilności wykorzystał także obserwacje mikroskopowe ilustrując je wieloma zdjęciami. Cały materiał graficzny został opisany, a zawarte wyniki zostały przeanalizowane statystycznie co pozwoliło na wykazanie istotnych różnic i sformułowanie wniosków.

Podsumowując chciałabym podkreślić, że korzystanie przez Doktoranta z wielu technik badawczych wymagało poznania ich zasad i umiejętności interpretacji wyników. Pani Jarosiński wykazał się bardzo dobrą znajomością metod z których korzystał, co przełożyło się na bardzo interesującą dyskusję wyników badań. Dowodzi to także Jego dojrzałości naukowej i świadczy o dobrym przygotowaniu do realizacji zaplanowanych prac badawczych. Jako Recenzent doceniam staranne opracowanie tabel i rysunków, brak powtórzeń danych, co ułatwia czytelnikowi analizę zamieszczonych rezultatów badań.

Na koniec czuję się zobowiązana do wymienienia nielicznych uchybień czy błędów. Odczuwam pewnie niedosyt w dyskusji wyników. Przy tak bogatym materiale eksperymentalnym dyskusja rezultatów powinna być znacznie bardziej obszerna i wnikliwa. Chciałabym w tym miejscu zwrócić także uwagę na jedną kwestię. Zgodnie z przyjętymi standardami w pisaniu prac naukowych (a taką niewątpliwie jest rozprawa doktorska) zbyteczne wydaje się zamieszczanie zdjęć aparatów, na których wykonano doświadczenia. Szczególnie w tak dużej ilości. Zasadne byłoby przedstawienie fotografii i opisanie aparatury czy stanowiska badawczego, które zostało wytworzone w ramach pracy doktorskiej. Za o wiele bardziej cenne uznałabym także zestawienie zdjęć próbek, które zostały otrzymane w wyniku destylacji badanych rop umożliwiające porównanie wydajności poszczególnych frakcji a nie samego aparatu do destylacji. Z dużą ciekawością zobaczyłabym też fotografie prezentujące rozdziały chromatograficzne rop naftowych. Rozumiem zamysł Doktoranta, którego celem było przedstawienie nie tylko w sposób opisowy aparatury badawczej jednak unikałabym tak dużej ilości zdjęć. Za zbyteczne uważam także zamieszczanie informacji nt. właściwości substancji pomocniczych stosowanych w pracy (str. 83-85). Moje obiekcje budzi trochę przedstawienie wyników gęstości i lepkości na rysunkach (Rys. 56 i 57) a nie w postaci tabelarycznej. Ponadto, przyjęto za „dużą” dokładność w wynikach lepkości.

Nasuują mi się również następujące pytania:

- (1) Czy jest możliwe w jakikolwiek sposób odniesienie rezultatów prezentowanych w pracy do wyników badań przedstawionych w publikacjach?
- (2) Czy Autor podejmie się badań nad kolejnymi partiami rop naftowych?
- (3) Jaka, wg Autora, jest szansa na wprowadzenie opracowanej metodologii do przemysłu naftowego?
- (4) Pana zdaniem, jakie jeszcze inne techniki badawcze można wykorzystać w badaniu mieszalności rop naftowych?
- (5) Jakie jeszcze inne czynniki, które warto zbadać, mogą mieć wpływ na zmienność kompatybilności rop naftowych?, np. zawartość siarki czy zawartość pozostałości mikrowęglowych w mieszankach rop?

Wniosek końcowy

Podsumowując ocenę pracy doktorskiej Pana mgr inż. P. Jarosińskiego stwierdzam, że w pełni spełnia ona wymagania ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce. Ze względu na istotę i wagę podjętego w rozprawie problemu badawczego o ogromnym znaczeniu praktycznym oraz wysoką wartość merytoryczną przedstawioną do recenzji dysertację oceniam pozytywnie. Doktorant wykazał duży nakład pracy w prowadzeniu doświadczeń, wykonał szereg rzetelnych oznaczeń oraz przeprowadził trafną analizę uzyskanych wyników. Należy także podkreślić konsekwencję Autora w dążeniu do udowodnienia postawionych tez. Zebrany przez Pana mgr inż. P. Jarosińskiego materiał badawczy wnosi duży ładunek poznawczo-praktyczny do tematyki kompatybilności rop naftowych. Stąd wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny *Inżynieria Chemiczna* Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Przemysława Jarosińskiego do publicznej obrony pracy rozprawy doktorskiej.

Z poważaniem,



Dr hab. inż. Karolina Jaroszewska