

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Przemysława Jarosińskiego pt. "Badania kompatybilności różnych gatunków rop naftowych".

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska została wykonana w dziedzinie nauk inżynieryjno-technicznych w dyscyplinie naukowej inżynieria chemiczna w Instytucie Chemii na Wydziale Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii Politechniki Warszawskiej pod kierunkiem dr hab. inż. Macieja Paczuskiego oraz dr inż. Anety Lorek.

Rozprawa została złożona w formie obszernej, liczącej 212 stron monografii zredagowanej w klasyczny sposób. Składa się ona z rozdziałów zawierających część literaturową podzieloną na wprowadzenie, rozdziały opisujące pochodzenie, złoża, klasyfikację oraz składniki ropy naftowej, rozdziały dotyczące stabilności fazowej ropy naftowej i kompatybilności mieszanych ze sobą rop naftowych oraz część eksperymentalną składającą się z rozdziałów opisujących cel, tezę i program badań, metodykę badań, uzyskane wyniki, dyskusję i wnioski oraz podsumowanie. Praca rozpoczyna się streszczeniem i spisem treści, natomiast kończy bibliografią, spisami rysunków i tabel.

Doktorant zaprezentował wyniki badań dotyczące istotnego obszaru związanego z pozyskiwaniem komponentów paliw i surowców petrochemicznych. Warte podkreślenia jest to, że Doktorant podjął się poszukiwania metod, które ułatwiłyby dokonywanie oceny kompatybilności zmieszanych strumieni rop naftowych. Problemy związane z kompatybilnością są niezmiernie istotne ze względu na rosnący udział rop ciężkich wśród ogółu przerabianych gatunków rop, a także ze względu na strategiczną potrzebę dywersyfikacji dostaw surowców energetycznych.

Głównym celem pracy wyznaczonym przez Autora było zbadanie możliwości poprawy kompatybilności mieszanin rop naftowych dzięki stosowaniu właściwych proporcji i kolejności mieszania oraz wprowadzaniu do tych mieszanin dyspergatorów. Kolejny cel stanowiło

opracowanie procedur przewidywania i kontroli optymalnego przygotowania surowca wykorzystywanego w instalacji DRW.

W ramach wprowadzenia w temat Autor w części literaturowej pracy zaprezentował teorie pochodzenia ropy naftowej i szczegółowo omówił różne sposoby jej klasyfikacji. Omawiając skład grupowy i dokładnie analizując skład chemiczny poszczególnych grup substancji obecnych w ropie naftowej umożliwił czytającemu lepsze zrozumienie tematów stabilności fazowej oraz kompatybilności rop naftowych. Tym niezmiernie istotnym zagadnieniom Autor poświęcił kilkanaście stron opisując szczegółowo modele agregacji asfaltenów oraz wpływ na to zjawisko czynników zewnętrznych i wewnętrznych w postaci temperatury, ciśnienia, składu chemicznego oraz szybkości przepływu. Omówił również negatywne skutki występowania osadów na etapach wydobycia, transportu i przerobu ropy naftowej. Prezentując problem kompatybilności rop naftowych Autor wyjaśnił powody konieczności mieszania różnych gatunków rop naftowych w warunkach przemysłowych. Następnie dość obszernie omówił wybrane metody oceny kompatybilności rop naftowych oraz znane sposoby poprawy ich kompatybilności poprzez stosowanie właściwych proporcji i odpowiedniej kolejności mieszania oraz stosowanie dodatków ograniczających wytrącanie asfaltenów.

Część literaturowa rozprawy jest wartościowa, tematyka poszczególnych rozdziałów jest bardzo dobrze wybrana w aspekcie tematu i zakresu wykonanych w części eksperymentalnej badań.

W części eksperymentalnej pracy Autor przedstawił program badań, w którym zawarł zestawienie wybranych do realizacji celu metod badawczych. Niestety w programie badań ani w innej części pracy Autor nie wyjaśnił wyboru takich, a nie innych metod badań spośród ogromu dostępnych i w znacznej liczbie omówionych w części literaturowej metodyk badawczych. Przykładowo dla wykonania analizy SARA wybrał oddestylowanie frakcji wrzących do 210 °C, w których oznaczał zawartość węglowodorów aromatycznych metodą punktów anilinowych, wytrącał asfalteny i oznaczał ich masę wg ASTM D 4124-01 i tą samą metodą oznaczał skład grupowy pozbawionych frakcji benzynowych i asfaltenów rop. Autor nie uzasadnił wyboru tej metody badań dedykowanej i stosowanej zazwyczaj do badania asfaltów i nie zastosowanie do tego celu innych metod wykorzystywanych zwykle do oznaczania składu grupowego rop naftowych np. PN-72/C-04025, ASTM D 2007-19. W metodach nie uwzględnionych przez Doktoranta, w celu wykonania analizy składu grupowego wykorzystuje się próbki z których oddestylowuje się składniki ropy naftowej o temperaturze wrzenia do 260°C. Taki sposób postępowania umożliwia przeprowadzenie

analizy wagowej, która wymaga doprowadzenia wydzielonych frakcji do stałej masy, bez strat zawartych w niej składników, poza tym usunięcie małowcząsteczkowych węglowodorów aromatycznych prowadzi do zmniejszenia rozpuszczalności asfaltenów, ułatwiając ich strącenie po wprowadzeniu n-alkanów, a tym samym uzyskanie niezaniżonego wyniku oznaczania. Czy temperatura 210°C, była wystarczającą dla uzyskania poprawnych wyników? Czy wytrącanie asfaltenów Autor przeprowadził po oddestylowaniu niskowrzących składników (brak takiej informacji w opisie metodyki)?

W rozdziale III Doktorant scharakteryzował surowce stosowane w badaniach oraz wykorzystane metodyki badań. Zaprezentowana przez Niego charakterystyka metodyki badań zawiera opis stosowanej aparatury pomiarowej oraz wykonywanych czynności, brak jest natomiast informacji o ilości wykonanych powtórzeń, parametrach precyzji stosowanych metod oraz rodzaju prezentowanych w dalszej części pracy błędów pomiarowych (odchylenie standardowe, powtarzalność, niepewność itp.) jak również parametrów charakteryzujących wykorzystany w badaniach mikroskopowych program, co nie pozwala na właściwą ocenę jakości uzyskanych wyników.

Część IV pracy obejmująca opis wykonanych badań jest bardzo obszerna, uzyskane wyniki prezentowane są zazwyczaj w formie graficznej, zestawienia tabelaryczne stanowią doskonałe podsumowanie otrzymanych wartości.

Na wstępie tej części rozprawy Autor scharakteryzował stosowane w badaniach rodzaje ropy naftowej wyznaczając ich gęstości, lepkości kinematyczne, zakresy temperatur wrzenia oddestylowywanych frakcji, oraz składy grupowe. Na rysunku 59 obrazującym skład frakcyjny wynikający z destylacji atmosferycznej rop naftowych, dane dotyczące zawartości frakcji o zakresie temperatur wrzenia powyżej 360 °C (pozostałość po destylacji) w przynajmniej jednej z badanych rop nie odpowiadają wynikom zaprezentowanym na rysunku 58.

W ramach oceny stabilności Doktorant dokonał oceny kryteriów stabilności wg analizy jakościowo-ilościowej Sepúlvedy, na podstawie wyników miareczkowania Heithausa wyznaczył wskaźniki stabilności rop, natomiast na podstawie wykresów modelu OCM układów dwuskładnikowych wyznaczył granicę obszarów kompatybilnego i niekompatybilnego.

W opinii Recenzenta dyskusyjny jest wybór materiału badawczego oraz brak jego uzasadnienia. Autor prowadził badania dwóch próbek ropy naftowej zaklasyfikowanych jako lekkie i dwóch średnich, pomijając ropy ciężkie, które są zazwyczaj najbardziej problematycznym składnikiem, a zwłaszcza po zmieszaniu z ropami lekkimi.

W kolejnym etapie pracy w ramach oceny kompatybilności mieszanin rop w wybranych stosunkach masowych Autor przeprowadził badania zachowania rop i mieszanin

dwuskładnikowych w stosunku masowym 1:1 pod wpływem ścinania w przepływie Couette'a monitorując zmiany zachodzące wskutek ścinania w obrębie wybranych parametrów (gęstość, powierzchnia zajmowana przez osady, zmiany mętności w czasie).

Dyskusyjny jest wybór proporcji mieszania rop naftowych. Dlaczego Autor poświęcił tak wiele badań układom rop, które wg. metody Oil Compatibility Model powinny być kompatybilne (R1 i R3 w całym zakresie, R1 i R4 w całym zakresie, R3 i R4 w całym zakresie, R3 + do 93,5% obj. R2, R4 + do 25% R2), a pominął obszary niekompatybilności zdiagnozowane z wykorzystaniem modelu OCM (R3 + ponad 93,5% obj. R2 oraz R4 + ponad 25% obj. R2). Stosując proporcje mieszania rop 1 : 1 Doktorant wybrał do badań wstępnych w jednym z badanych przypadków (R1 + R2) obszar niekompatybilności tego układu wg modelu OCM, natomiast pozostałe pięć układów dwuskładnikowych badań w obszarach diagnozowanych w w/w modelu jako kompatybilne.

Zastanawiający jest dokonany przez Doktoranta wybór metodyki oraz aparatu pomiarowego do wyznaczania zmian mętności próbek w czasie. Pomiary prowadzone za pomocą mętnościomierza (turbidymetru) wykonywane są na pewnej stałej wysokości próbki. W przypadku badania destabilizacji próbki szczególnie istotne są zmiany transmisji lub wstecznego rozproszenia światła w czasie w funkcji wysokości próbki. Wykonanie takich pomiarów jest możliwe z wykorzystaniem turbiscanu, który umożliwia szybką identyfikację i monitorowanie zmętnienia wzdłuż całej wysokości próbki, co umożliwia dokonanie oceny mechanizmu destabilizacji badanego układu (śmietankowanie, sedymentowanie, flokulację, itp.). Zmiany sygnału w kolejnych pomiarach mogą być rejestrowane na wykresach krzywych kinetyk pokazujących zmiany wielkości cząstek w czasie, umożliwiają również wyliczenie średniej prędkości migracji cząstek oraz grubości warstwy sedymentu lub śmietanki. Prowadząc pomiary zmętnienia jedynie na określonej wysokości próbki i nie zamieszczając dodatkowo opisów dotyczących wyglądu badanych próbek nie sposób stwierdzić czy zmiany obserwowane na zamieszczonych w rozprawie wykresach zawsze są efektem sedymentacji asfaltenów. Nie wykluczono, czy różny kształt krzywych nie wynikał z przywierania wytrąconych osadów do ścianek kuwety pomiarowej, lub czy w trakcie niektórych pomiarów tworzyły się większe agregaty, które nie opadały na dno kuwety w zadanym czasie badania, co byłoby również niezwykle istotną informacją dla oceny kompatybilności rop.

Na stronie 137 w stwierdzeniach podsumowujących i porównujących wyniki badań przeprowadzone na próbkach poddanych ścinaniu wykonanych metodami mikroskopową oraz pomiaru zmian mętności i gęstości z przewidywaniami modelu OCM Autor stwierdził, że „...w przypadku dwóch układów rop wykazujących obszary niekompatybilne wystąpiła

zgodność wskazania mniej stabilnej mieszaniny z przewidywaniami modelu OCM, wyjątkiem był układ R1–R2...”. Podobne stwierdzenie znalazło się również w dalszej części pracy prezentującej dyskusję wyników i wnioski: „...Układ R1–R2 wybrano do szczegółowych badań, ponieważ był on jedynym przypadkiem, w którym wystąpiła niezgodność wskazania mniej stabilnej (...) mieszaniny przez wyniki badań mikroskopowych i turbidymetrycznych z przewidywaniami modelu OCM...”. Natomiast brak zgodności wyników modelu OCM z metodą pomiaru zmian mętności występuje również w przypadku układu R2 - R3.

Przytoczony powyżej brak zgodności modelu OCM z innymi metodami oceny stabilności rop Autor przedstawił jako przesłankę do poddania szczegółowym badaniom kompatybilności układ rop R1 – R2, czyli jeden z kilku badanych wcześniej układów dwuskładnikowych.

Szczegółowe badania rop R1 i R2 oraz większej liczby ich mieszanin w różnych stosunkach masowych, które zostały przeprowadzone przez Doktoranta obejmowały obserwacje mikroskopowe z wyznaczeniem powierzchni zajętej przez osady, pomiary wagowe zawartości odfiltrowanych na gorąco osadów o różnej wielkości oraz pomiary zmian mętności w czasie z wyznaczeniem wartości współczynników stabilności.

Na stronie 138 Doktorant stwierdził, że do pozostałych badań (poza mikroskopowymi) wykorzystał mieszaniny przygotowane w kolejności uznanej za właściwą na podstawie obserwacji mikroskopowych. Autor nie sprecyzował jednak, czy ta wyznaczona kolejność odnosi się do wyników uzyskanych dla konkretnych układów dwuskładnikowych przygotowanych w różnych stosunkach masowych rop, czy wynika ze zsumowania i uśrednienia wyników dla wszystkich badanych układów zmieszanych w różnych stosunkach masowych.

Podsumowanie wyników badań mikroskopowych również wzbudziło wątpliwości Recenzenta, czy przyjęcie jako kryterium wyznaczenia właściwej kolejności mieszania (do pozostałych poza mikroskopowymi badań) mniejszej liczby (10 przypadków) wyników z niższą zawartością osadów w porównaniu do większej liczby wyników z wyższą zawartością osadów (11 przypadków) było właściwym podejściem? Zwłaszcza, że różnice w zawartości osadów były w większości przypadków niewielkie i uzyskane wyniki w przeważającej ilości mieściły się w granicach błędów pomiarowych. Autor na tej podstawie wybrał sposób przygotowania kolejnych próbek poprzez dodawanie ropy R2 do R1, podczas gdy w dwóch przypadkach, w których różnice w uzyskanych wynikach były znaczne i wykraczały poza błędy pomiarowe większą ilość osadów oznaczono w próbkach przygotowanych właśnie w kolejności ropa R2 dodawana do ropy R1.

Część wyników prezentowana jest w pracy wraz z zakresami błędów, Autor nie sprecyzował w jaki sposób zastały one wyznaczone/obliczone, np. czy wykorzystał własne empirycznie uzyskane wartości odchylenia standardowego, czy odtwarzalności określone w metodach znormalizowanych. Nie ma informacji na temat krotności wykonywania poszczególnych eksperymentów/pomiarów (czy były one powtarzane, ile razy, czy odrzucano wyniki skrajne lub odbiegające od pozostałych), co jest szczególnie istotne w przypadku kiedy nie były one wykonywane standardowymi metodami. Komentując różnice pomiędzy wynikami, Autor wielokrotnie stwierdzał, że uzyskał lepsze lub gorsze wyniki, większe lub mniejsze wartości, co wzbudziło wątpliwości recenzenta w przypadkach kiedy komentowane wyniki znajdowały się w zakresie błędów pomiarowych, w takich przypadkach można by wnioskować o pewnych prawdopodobnych tendencjach. Przykładowo większość wyników zaprezentowana na rysunkach od 92 do 98 znajduje się w granicach błędów czyli jest statystycznie identyczna, czego Autor nie opatrzył stosownym komentarzem.

Ostatni rozdział części IV rozprawy zawiera wyniki badań wpływu dyspergatorów na kompatybilność mieszanin rop R1 i R2 weryfikowane przez Autora w oparciu o porównania ilości odfiltrowanych na gorąco osadów oraz na podstawie zmian mętności w czasie próbek bez dyspergatorów oraz uszlachetnionych dyspergatorami na trzech wybranych poziomach dozowania.

Autor prowadził badania wpływu dwóch wybranych dyspergatorów na kompatybilność mieszanin rop R1 i R2. Nie uzasadnił on jednak dlaczego badania całkowitej zawartości odfiltrowanych na gorąco osadów przeprowadził z wykorzystaniem tylko jednego z dodatków, i dodatkowo był to dyspergator, który wykazał wyraźnie niższą skuteczność w badaniach zmian mętności, natomiast w badaniach zawartości odfiltrowanych na gorąco osadów również znaczna część wyników uzyskanych w przypadku próbek z dyspergatorem, w granicach błędów pokazanych na wykresach, była statystycznie taka sama.

Rozprawę kończą 2 krótkie rozdziały zatytułowane „Dyskusja i wnioski” oraz „Podsumowanie”, w których Doktorant podsumował uzyskane wyniki badań i stwierdził, że opracował proste, szybkie i efektywne techniki badania kompatybilności rop, które nie ingerują w naftowe układy dyspersyjne, które mogą służyć przemysłowi rafineryjnemu w czasach nadchodzących wyzwań związanych z dywersyfikacją źródeł dostaw ropy. Stwierdzenie dotyczące opracowania metody w opinii Recenzenta jest zbyt daleko idącym wnioskiem z zaprezentowanej do oceny pracy. Aby opracować metodę badawczą należy sprawdzić/dokonać walidacji metody na reprezentatywnej liczbie próbek weryfikując ją w oparciu o wyniki uzyskane znanymi metodami (jeśli to możliwe) oraz dokonać rzetelnej

oceny statystycznej wyników otrzymanych z wykorzystaniem opracowywanej metody. W przypadku recenzowanej rozprawy adekwatnym byłoby natomiast stwierdzenie, że Doktorant zaproponował pewne nowe rozwiązania dotyczące metod badawczych, które powinny spotkać się z zainteresowaniem przemysłu rafineryjnego.

W podsumowaniu przedłożonej do oceny rozprawy stwierdzam, że jej część eksperymentalna nie została przez Autora dostatecznie starannie zredagowana – Autor nie uzasadnił wyboru stosowanych metod oraz materiału badawczego, nie wystarczająco uzasadnił przyjętą koncepcję pracy i program badań, nie dokonał analizy przedstawionych na rysunkach błędów, wyciągał zbyt daleko idące wnioski ze statystycznie identycznych wyników. Jednak pomimo ujawnionych w niniejszej recenzji braków i niedoskonałości Autor osiągnął główny cel pracy oraz zrealizował przyjęty program badań.

Rozprawa doktorska prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie inżynieria chemiczna oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest oryginalne rozwiązanie problemu naukowego.

Stwierdzam zatem, że przedłożona rozprawa spełnia wymogi określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018 poz. 1668) i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Inżynieria Chemiczna Politechniki Warszawskiej o dopuszczenie Pana mgr inż. Przemysława Jarosińskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego, w tym publicznej dyskusji nad rozprawą.

Gracyna Żak