



Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii

Dr hab. inż., prof. PŚ
Beata Orlińska
Kierownik Katedry

Gliwice, 03.01.2022 r.

Recenzja pracy doktorskiej Pana mgr inż. Kamila Ciarki
pt.: „Modernizacja pracującej technologii produkcji chelatu
mikroelementowego Fe(III)HBED i jej wdrożenie”
wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Juliusza Pernaka

Przedłożona do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Kamila Ciarki pt.: „Modernizacja pracującej technologii produkcji chelatu mikroelementowego Fe(III)HBED i jej wdrożenie” dotyczy tak istotnego dla współczesnego świata problemu jakim jest niedobór mikroelementów w glebie i roślinach, który ma wpływ na jakość i ilość plonów. Doktorant podjął badania nad technologią otrzymywania jednego z takich mikroelementów jakim jest żelazo, które może być dostarczane jako składnik nawozów w formie chelatów.

Autor rozprawy realizował badania w ramach programu MNiSW „Doktorat wdrożeniowy” w latach 2017 – 2021 pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Juliusza Pernaka uznanego w kraju i zagranicą specjalisty z zakresu syntezy i właściwości cieczy jonowych, ale również technologa wdrażającego swoje rozwiązania do przemysłu. Zgodnie z założeniem programu jakim jest tworzenie warunków do rozwoju współpracy uczelni wyższych z otoczeniem społeczno-gospodarczym doktorat powstał na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza we współpracy z Przedsiębiorstwem Produkcyjno-Consultingowym ADOB w Poznaniu, w którym efekty badań mają szansę być wdrożone. Przedstawione w rozprawie badania mają charakter badań stosowanych, których praktycznym celem jest modernizacja obecnie stosowanej w firmie ADOB technologii produkcji chelatu żelaza(III)HBED, która ma pozwolić na wykorzystanie alternatywnych, powszechnie dostępnych surowców i być korzystniejsza pod względem ekonomicznym, ekologicznym i technologicznym.

Recenzowana praca liczy 126 stron i składa się z trzech głównych części: literaturowej, laboratoryjnej i technologicznej oraz krótkich rozdziałów obejmujących: wprowadzenie, cel pracy, podsumowanie i wnioski, ocenę możliwości wdrożenia, spis literatury. Praca obejmuje 49 rysunków oraz 12 tabel, w tym 4 z nich dotyczą danych literaturowych.

Politechnika Śląska

Wydział Chemiczny

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii

ul. Krzywoustego 4, pok. 326, 44-100 Gliwice

+48 32 237 10 32 / +48 32 237 11 82

beata.orlinska@polsl.pl

NIP 631 020 07 36

ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002 0211 3056



HR EXCELLENCE IN RESEARCH

Orlinska



Do pracy w formie płyty CD dołączono aneks zawierający szczegółowy opis metod analitycznych, spis odczynników, chromatogramy HPLC i GC, widma NMR i MS oraz matryce eksperymentalne badań optymalizacyjnych. W aneksie zestawiono również dorobek doktoranta, na który składają się 2 publikacje w czasopismach naukowych *Chemical Papers* (IF = 2,097) i *ChemPlusChem* (IF = 2,863), 2 patenty polskie, 1 europejskie zgłoszenie patentowe, 2 polskie zgłoszenia patentowe oraz wystąpienia (4) i postery (14) na konferencjach krajowych. Bezpośrednio z tematyką doktoratu związane są zgłoszenia patentowe (europejskie i jedno polskie) oraz większość wystąpień i posterów na konferencjach. Przedstawiony dorobek wskazuje, że zainteresowania naukowe mgr inż. Kamila Ciarki wychodzą poza obszar związany z tematyką doktoratu.

Część literaturową dysertacji stanowi 20 stron tekstu przygotowanego w oparciu o 60 pozycji literaturowych obejmujących publikacje i patenty. Autor wyodrębnił w niej 3 podrozdziały dotyczące: chelatów mikroelementowych o znaczeniu agronomicznym, metod otrzymywania kwasu *N,N'*-bis(2-hydroksybenzylo)etylenodiamino-*N,N'*-diocetowego w skrócie HBED oraz *N*-(2-hydroksybenzylo)glicyny (2-HBGly). W pierwszym z nich (**rozdział 3.1**) w sposób ogólny omówił pojęcie chelatu i rolę chelatów żelaza w nawozach mikroelementowych oraz zestawiał w formie tabeli czynniki chelatujące dopuszczone do stosowania w rolnictwie według Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego (Tabela 1 strona 11). Następnie porównał ligandy pod kątem właściwości i stabilności utworzonych chelatów żelaza(II) i (III). Przedstawione dane uzasadniają zainteresowanie Doktoranta kwasem *N,N'*-bis(2-hydroksybenzylo) etylenodiamino-*N,N'*-diocetowym jako czynnikiem chelatującym żelazo w celu wykorzystania w nawozach. W kolejnych **rozdziałach 3.2. i 3.3.** Doktorant przedstawił opisane w patentach i publikacjach naukowych metody otrzymywania i wydzielania HBED, w tym metodę opracowaną i wykorzystywaną w firmie ADOB, oraz metody otrzymywania 2-HBGly, które porównał odpowiednio w tabelach 3 i 4.

Część literaturowa jest napisana poprawnie i zilustrowana schematami reakcji. Za wartościową uważam dokonaną przez Autora krytyczną ocenę przydatności przedstawionych metod syntezy HBED i 2-HBGly pod kątem możliwości realizacji w skali przemysłowej. W tej części pracy zabrakło mi jednak szczegółowych informacji na temat technologii produkcji Fe(III)HBED firmy ADOB, która uzasadniałaby podjęcie modernizacji. Jedynie na stronie 21 Autor pisze o konieczności dwukrotnego stosowania drogiego katalizatora palladowego. Korzystne byłoby również umieszczenie celu pracy przed częścią literaturową. Wówczas odnoszenie się przez Autora do opracowywanej technologii we wstępach do rozdziałów 3.2 i 3.3 byłoby czytelniejsze.

W **rozdziale 4** Doktorant sformułował cel pracy jako modernizację obecnie stosowanej w firmie ADOB technologii produkcji chelatu żelaza(III)HBED, która ma pozwolić na wykorzystanie alternatywnych, powszechnie dostępnych surowców i być korzystniejsza pod względem ekonomicznym, ekologicznym i technologicznym. W mojej ocenie jest on dobrze sformułowany i zgodnie z obowiązującymi tendencjami ukierunkowany nie tylko na aspekt ekonomiczny, ale również ekologiczny. Tak postawiony cel Doktorant zamierzał zrealizować poprzez wykorzystanie nowej nieopisananej metody otrzymywania czynnika chelatującego HBED, a następnie optymalizację etapów syntezy z wykorzystaniem metody planowania eksperymentów DoE. Pierwszym krokiem na drodze do założonego celu było zgłoszenie przez przedsiębiorstwo ADOB nowej metody syntezy HBED do Europejskiego Urzędu Patentowego (EP20461587.6). Doktorant jest jednym z twórców tego zastrzeżenia.

Wyniki badań zawarto w części laboratoryjnej pracy (**rozdział 5**) złożonej z podrozdziałów dotyczących:

- metodyki badań, aparatury i metod analitycznych,



- syntezy *N*-(2-hydroksybenzylo)glicynianu sodu,
- syntezy kwasu *N,N'*-bis(2-hydroksybenzylo)etylenodiamino-*N,N'*-dioctowego,
- zawrotu dichloroetanu,
- oczyszczania produktu na drodze ekstrakcji,
- syntezy chelatu Fe(III)HBED,
- zwiększenia skali procesu.

Przedstawiona metodyka dotyczyła badań realizowanych w skali od laboratoryjnej do ćwierćtechnicznej. Metody analityczne zostały wymienione, a szczegóły podano w aneksie. Kolejne podrozdziały części laboratoryjnej poświęcono optymalizacji procesów otrzymywania 2-HBGly oraz HBED.

Badany proces otrzymywania 2-HBGly obejmuje reakcję kondensacji glicynianu sodu z aldehydem salicylowym i redukcję otrzymanego *N*-(2-hydroksybenzylideno)glicynianu sodu wodorem wobec katalizatora palladowego. W ramach pracy doktorskiej przeprowadzono optymalizację tych dwóch etapów: reakcji kondensacji pod kątem ilości użytego NaOH oraz rozpuszczalnika a reakcji redukcji pod kątem ciśnienia wodoru, temperatury, ilości katalizatora oraz czasu reakcji. Dzięki badaniom Doktorant określił optymalne warunki procesu pozwalające na uzyskanie jak najwyższej wydajności produktu i konwersji surowca. Badania optymalizacyjne reakcji *N*-(2-hydroksybenzylideno)glicynianu sodu z 1,2-dichloroetanem (DCE) uważam za szczególnie wartościowe, gdyż dotyczą nowej metody otrzymywania HBED o dużym potencjale wdrożeniowym. Dzięki przeprowadzonym w ramach pracy doktorskiej badaniom zoptymalizowano proces pod kątem ilości DCE, NaOH, stężenia surowca, temperatury i czasu reakcji.

Poza badaniami optymalizacyjnymi etapów syntezy HBED Doktorant podjął również następujące prace w celu opracowania koncepcji technologicznej procesu:

- przeprowadził próby ponownego wykorzystania katalizatora palladowego w reakcji redukcji *N*-(2-hydroksybenzylideno)glicynianu sodu wodorem, ze względu na jego wysoki koszt istotnie wpływający na ekonomię procesu,
- wykazał możliwość 6-krotnego zawrotu EDC bez oczyszczania w etapie alkilacji,
- dobrał rozpuszczalnik i warunki ekstrakcji produktu reakcji alkilacji,
- przeprowadził proces chelatacji żelaza otrzymanym HBED w zgodnie z procedurą opracowaną uprzednio w przedsiębiorstwie ADOB,
- scharakteryzował otrzymany produkt i porównał z obecnie otrzymywanym w przedsiębiorstwie ADOB chelatem żelaza(III).

Zwieńczeniem prac laboratoryjnych było potwierdzenie założeń technologicznych w skali technicznej w reaktorze o pojemności 6 m³ i uzyskanie produktu spełniającego wymagania jakościowe stawiane produktowi handlowemu.

Realizacja części laboratoryjnej wymagała od Doktoranta nabycia umiejętności prowadzenia reakcji w skali od kilkudziesięciu mililitrów do kilku metrów sześciennych, opanowania szeregu technik analitycznych do oceny przebiegu reakcji i czystości produktów oraz wykazania się wiedzą z zakresu matematycznych metod planowania eksperymentów. Przeprowadzone przez Pana mgr inż. Kamila Ciarękę badania są opisane w sposób klarowny i staranny,

or



wzbogacony o schematy blokowe na rysunkach 4, 16 i 31. Wyciągane wnioski są prawidłowe i nie budzą zastrzeżeń. Do tej części pracy, mam tylko kilka sformułowanych poniżej uwag i pytań:

- Stosowana metoda analityczna wymagała redukcji produktu reakcji kondensacji z użyciem nadmiaru NaBH_4 . Zgodnie z podaną informacją *N*-(2-hydroksybenzylideno)glicynian sodu ulega pełnej redukcji do aminy. W jaki sposób oznaczano natomiast zawartość nieprzereagowanego surowca? Czy w tych warunkach aldehyd salicylowy ulegał pełnej lub częściowej redukcji do odpowiedniego alkoholu?
- Użyte na stronie 51 sformułowanie: „*W miarę wzrostu temperatury, szybkość reakcji rośnie. Optymalna temperatura reakcji wynosi 70°C. Powyżej tego poziomu reakcja biegnie tak szybko, że następuje degradacja produktu i spadek wydajności*” jest nieprecyzyjne. Zawsze im wyższa temperatura tym szybkość reakcji jest większa, a energia aktywacji decyduje o tempie wzrostu.
- Na rysunku 13 na osi Y podano selektywność redukcji, a w tekście jest mowa o wydajności produktu.
- Stosowane w pracy skróty we wzorach (1) – (8) są nietypowe i stosowane niekonsekwentnie, tzn. litera „c” dotyczy stopnia przereagowania a „α” wydajności. Z reguły to „α” odpowiada konwersji, a „c” stężeniu. We wzorze (2) litera „c” odnosi się właśnie do stężenia. Masę oznaczano zarówno jako m lub u.
- Moim zdaniem tytuł rozdziału 5.5 powinien brzmieć: „*Alkilowanie – otrzymywanie HBED*”.

Efektem przeprowadzonych badań jest **rozdział 6** rozprawy zatytułowany „Część technologiczna”, w którym Autor przedstawił założenia projektowe dla modernizowanej technologii. Dzięki tej części, praca wyróżnia się na tle innych, gdyż poza częściej spotykanymi w pracach doktorskich badaniami nad nowymi substancjami, nowymi metodami syntezy czy badaniami optymalizacyjnymi, zawiera dane niezbędne do podjęcia decyzji o wdrożeniu technologii. W tej części rozprawy przedstawiono schemat blokowy i opis procesu technologicznego, schemat technologiczny, opis aparatów i urządzeń pomocniczych, bilanse masowe w formie wykresów Sankey’a, bilans energetyczny, harmonogram pracy aparatury, charakterystykę surowców, odpadów, czynników pomocniczych, specyfikację produktu i kontrolę analityczną procesu. Ten fragment przedstawionej do oceny pracy jest moim zdaniem szczególnie wartościowy. Na jego podstawie Doktorant mógł porównać proponowane rozwiązanie z obecnie stosowaną technologią produkcji HBED pod kątem ekonomicznym, ekologicznym i technologicznym zgodnie z celem pracy. Wnioski z takiego porównania Autor przedstawił w podsumowaniu oraz w rozdziale 8. Doktorant stwierdził, że modernizacja może pozwolić na redukcję kosztów o 5 - 7%. Ocena technologii pod kątem ekologii dokonana w podsumowaniu mówi o zastosowaniu wody jako rozpuszczalnika we wszystkich etapach oraz minimalizacji ilości odpadów dzięki zawrotom reagentom.

Moim zdaniem w części technologicznej dysertacji zabrakło jedynie informacji na temat korozyjności środowiska reakcji i bezpieczeństwa procesowego, które z reguły stanowią element projektu procesowego. Autor wspomina jedynie o lokalizacji niektórych aparatów w strefie EX lub o silniku w wykonaniu przeciwwybuchowym. W podsumowaniu, do oceny technologii zabrakło natomiast porównania ilości i jakości odpadów powstających w zmodernizowanej technologii do obecnie stosowanej. Drobną uwagę dotyczy również użycia potocznego określenia sól, bez informacji o rodzaju soli (np. rys. 41,46; tekst str. 81-97).

Podsumowując stwierdzam, że praca zawiera cenny materiał o charakterze badawczym dotyczący modernizacji technologii syntezy chelatu mikroelementowego Fe(III)HBED, który stanowi część europejskiego zgłoszenia patentowego. Przedstawione koncepcja technologiczna oraz założenia do projektu procesowego stanowią istotne kamienie milowe na drodze do wdrożenia prac w przedsiębiorstwie. Dysertacja została napisana starannie, analiza rezultatów dokonana w sposób jasny i rzetelny, a sformułowane w recenzji nieliczne uwagi nie umniejszają jej wartości.



Na tej podstawie stwierdzam, że oceniana praca doktorska Pana mgr inż. Kamila Ciarki pt.: „Modernizacja pracującej technologii produkcji chelatu mikroelementowego Fe(III)HBED i jej wdrożenie” spełnia wymagania zapisane w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce i wnoszę do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne UAM o dopuszczenie Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Beata Orlińska