



Politechnika
Śląska



UCZELNIA
BADAWCZA
INIICYATYWA DOSKONAŁOŚCI

Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i
Petrochemii

prof. dr hab. inż.
Anna Chrobok

Gliwice, 22.11.2021 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej Pana mgra inż. Radosława Olszewskiego
pt. „*Opracowanie technologii i wdrożenie chelatu – Fe(III)-5MHB*”

Przedłożona do oceny dysertacja została wykonana przez Pana mgra inż. Radosława Olszewskiego na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu oraz w firmie PPC ADOB. Praca doktorska realizowana była w ramach I edycji programu „Doktorat wdrożeniowy” rozpoczętego w 2017 roku. Program Doktorat Wdrożeniowy został ustanowiony przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (obecnie Ministerstwo Edukacji i Nauki) i ma on na celu stworzenie warunków dla intensyfikacji współpracy pomiędzy środowiskiem naukowym a przemysłem. Promotorem pracy doktorskiej jest Pan prof. dr hab. inż. Juliusz Pernak, natomiast opiekunem pomocniczym ze strony firmy PPC ADOB jest Pani dr inż. Magdalena Matyniak.

Konkurencyjność przedsiębiorstw w nowoczesnej gospodarce jest silnie uwarunkowana innowacyjnością, czyli umiejętnością opracowania i wdrożenia nowych rozwiązań technologicznych czy nowych produktów. Opracowanie i wdrożenie innowacji wiąże się z dużymi kosztami, niemniej jednak stanowią one konieczność dla konkurencyjnych gospodarek. Nowoczesne trendy rozwoju przemysłu chemicznego polegają na wprowadzaniu na rynek światowy technologii produkcji związków o wysokiej wartości dodanej, wśród nich głównie produktów z sektora lekkiej syntezy chemicznej.

Politechnika Śląska

Wydział Chemiczny

Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii

ul. Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice

+48 32 237 10 32

anna.chrobok@polsl.pl

NIP 631 020 07 36

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



EXCELLENCE IN RESEARCH



Szacuje się, że wartość światowego rynku agrochemikaliów wzrośnie z 208,6 mld USD w 2020 r. i ma osiągnąć 246,1 mld USD do 2025 r., przy CAGR wynoszącym 3,4%. Tak więc, badania prowadzone w ramach ocenianej pracy doktorskiej dobrze wpisują się w światowe trendy rozwoju.

Tematyka prowadzonych badań jest niezmiernie istotna, szczególnie dla rozwoju sektora agrochemicznego. Dostarczenie mikroelementów do roślin może być problematyczne. W wielu nawozach rolniczych brakuje dostatecznych ilości niezbędnych mikroelementów istotnych dla wzrostu i rozwoju upraw. Jedną z metod poprawy dostępności mikroelementów dla roślin jest ich bezpośrednio wprowadzenie w formie rozpuszczalnych chelatów jako formulacji nawozowych. Przykładem mogą być chelaty zawierające Fe(III) i Zn(II) związane przez organiczne ligandy. Tak więc poszukiwania efektywnych metod syntezy chelatów metali są pilne i niesłychanie ważne.

Rozprawa doktorska została podzielona tradycyjnie na następujące zasadnicze części: część literaturową obejmującą 27 stron, część badawczą, metody badawcze oraz analizę produktów zawierającą 19 stron, część omówienia wyników badań (16 stron), część opisującą technologie produkcji (32 strony) oraz charakterystykę chelatu i jego działanie (16 stron). Pracę kończy krótki rozdział dotyczący podsumowania wyników oraz wnioski wraz z oceną możliwości wdrożenia. Doktorat dołączył również 57 stronicowy aneks.

Część literaturowa dysertacji obejmuje opis czynników chelatujących, a w szczególności kwasów poliaminokarboksylowych. W następnej części Doktorant opisuje budowę chelatów oraz bardzo skrupulatnie syntezę chelatów żelaza. Część literaturową kończy opis roli mikroelementów w przyrodzie oraz zastosowanie chelatów żelaza w rolnictwie. Ważnym elementem tej części pracy jest również podsumowanie metod analizy nawozów mikroelementowych. Czytając ten rozdział można stwierdzić, że Doktorant cytując 176 aktualnych pozycji literaturowych dokonał przejrzystego i krytycznego przeglądu stanu wiedzy w przedmiotowym temacie.

Wszystkie zamieszczone we wstępie informacje są niezbędne do podjęcia dyskusji nad wynikami pracy, tak więc stanowią integralną część rozprawy. Trochę zabrakło mi własnego spojrzenia Doktoranta na przedstawiane dane literaturowe, krótkich komentarzy i podsumowania stanu wiedzy opisanej w literaturze.

Cześć doświadczalna obejmuje skrupulatne opisy eksperymentów w skali laboratoryjnej syntezy *N,N'*-bis(2-hydroksy-metylobenzylideno)etylenodiaminy (5M-SALEN) oraz w skali laboratoryjnej i pilotowej syntezy *N,N'*-bis(2-hydroksy-5-metylobenzylideno)etylenodiaminy (5M-SALAN). Następnie 5M-SALAN przekształcano w reaktorze pilotowym w sól tetrasodową kwasu *N,N'*-bis(2-hydroksy-5-metylobenzylideno)etylenodiamino-*N,N'*-dioctowego (5M-HBEDNa₄). W kolejnym etapie, w wyniku procesu neutralizacji soli sodowej otrzymano chlorowodorek kwasu *N,N'*-bis(2-hydroksy-5-metylobenzylideno)etylenodiamino-*N,N'*-dioctowego (5M-HBED·HCl), który

kończy opis syntezy czynnika chelatującego. Następnie Doktorant opisuje syntezę chelatu Fe(III)5M-HBED w formie stałej oraz chelatów Fe(III)5M-HBED, Fe(III)HBED, Fe(III)EDDHA w formie płynnej w skali laboratoryjnej. Syntezy Fe(III)5M-HBED w formie stałej oraz Fe(III)5M-HBED w formie płynnej zostały powtórzone w dużej skali. Wszystkie procedury syntez, metody badawcze oraz analityczne zostały opisane bardzo starannie, w sposób umożliwiający dokładne odtworzenie procesów.

W pierwszej części omówienia wyników Doktorant opisuje wpływ szeregu warunków prowadzenia kolejnych etapów syntez w skali laboratoryjnej, otrzymując w wyniku tych eksperymentów korzystne warunki, które można było następnie przełożyć na skalę pilotowej. W szczególności Doktorant zbadał rozpuszczalność 5M-SALENu i 5MSALANu w typowych rozpuszczalnikach organicznych. Przeanalizował również wpływ budowy katalizatora oraz jego ilości, wpływ ciśnienia wodoru oraz wpływ stężenia surowca i temperatury na przebieg redukcji 5M-SALENu do 5M-SALANu. W procesie N-alkilowania zbadał wpływ temperatury i stosunku reagentów tak aby produkty uboczne powstawały na poziomie poniżej 5%.

W procesie syntezy chelatu Fe(III)5M-HBED jako źródło żelaza Doktorant stosował siarczany(VI) i chlorki żelaza na II i III stopniu utleniania oraz azotan(V) żelaza(III). FeCl₃ okazał się być najlepszym źródłem żelaza. Doktorant przeanalizował również jaki jest najkorzystniejszy stosunek molowy 5M-HBEDNa₄ do Fe stosowany w chelatacji, jak wpływa na ten proces czas, pH mieszaniny reakcyjnej oraz stężenie reagentów.

W oparciu o wyniki uzyskane w eksperymentach na skalę laboratoryjną Doktorant przeprowadził testy w skali pilotażowej. Pierwsze testy obejmowały powiększenie skali produkcji 5M-HBEDNa₄ w reaktorze o pojemności 6 m³. Wykonano po 2 testy dla każdego wariantu (40 i 30 kg katalizatora na szarżę). Następne testy powiększania skali dotyczyły syntezy 5M-HBEDNa₄, również w reaktorze 6 m³. Na podstawie wyników pierwszego testu powtórzono proces wprowadzając zmiany, takie jak dodatkowa ilość kwasu monochlorooctowego, aby zwiększyć przereagowanie oraz dodatkowa ilość NaOH, aby wychwycić całkowicie jony chlorkowe, zapewnić homogenizację układu oraz utrzymanie odpowiedniego pH układu reakcyjnego. Ostatnią próbą pilotową była synteza Fe(III)5M-HBED. Proces można podzielić na następujące etapy: chelatację Fe(II) za pomocą 5M-HBEDNa₄, utlenianie Fe(II) do Fe(III) z wykorzystaniem H₂O₂, korekta pH, procesy filtracji, suszenie i frakcjonowanie formy stałej produktu.

Należy podkreślić bardzo rzetelną analizę uzyskanych wyników potwierdzających strukturę otrzymanych półproduktów/produktów. Doktorant bardzo biegle posługuje się metodami spektroskopowymi (¹H i ¹³C NMR, FT-IR, UV-Vis, MS) wykonując dogłębną analizę otrzymanych widm.

Mam jednak drobne uwagi do sposobu sporządzania niektórych wykresów (Rys. 15, 16, 17, 20, 21 i kilka innych). Przede wszystkim brak widocznych punktów, w których pobierane były próbki, brak też słupów błędu. Nie widać również w którym punkcie otrzymano maksimum wydajności, gdyż krzywa ciągnie się na tym samym poziomie, np. przez 20h, bez przyrostu. Natomiast rysunek 19 i inne rysunki przedstawiające wykresy słupkowe są poprawne. Ta część pracy ma charakter sprawozdawczy, może zabrakło podsumowania. Proszę o ustosunkowanie się do tego jak Doktorant ocenia proces podwyższenie skali ze skali laboratoryjnej 1 l do reaktora 6 m³, czy napotkano na problemy? Proszę o komentarz w tej kwestii na obronie.

W następnej części omówienia wyników zostały zamieszczone założenia procesowe oraz rozwiązania technologiczne, które są wytycznymi do zaprojektowania instalacji o rocznej zdolności produkcyjnej 420 ton płynnego i 220 ton stałego chelatu Fe(III)5M-HBED. Produkcja ma charakter periodyczny. Głównymi surowcami w produkcji nawozu są aldehyd 2-hydroksy-5-metylobenzylowy, etylenodiamina, alkohol metylowy, kwas monochlorooctowy oraz wodne roztwory HCl, NaOH, FeCl₂, i 50% H₂O₂. W założeniach procesowych Doktorant uwzględnił większość elementów niezbędnych do zaprojektowania instalacji docelowej, takich jak: schemat ideowy, opis procesu technologicznego, harmonogram pracy aparatów, bilans masowy i energetyczny, zestawienie zużycia surowców i energii oraz wytworzenia odpadów na 1000 kg produktu, charakterystyka mediów technologicznych, dobór aparatów technologicznych oraz kontrola analityczna procesu.

Do tej części pracy mam pytanie dotyczące modelowania procesu, czy Doktorant wykorzystywał symulatury procesowe, typu CHEMCAD do sporządzenia schematów technologicznych oraz bilansów masowych i cieplnych?

Prace badawcze kończy rozdział dotyczący charakterystyki i działania chelatu. Uważam, że badania biologiczne mieszanin chelatów żelaza(III) z fungicytami podwyższają wartość całej pracy stawiając ostateczny werdykt dla praktycznego zastosowania chelatu.

W ostatniej części pracy doktorskiej znajduje się rozdział podsumowanie i wnioski, który w sposób bardzo szczegółowy podsumowuje wszystkie wykonane w ramach doktoratu wyniki. Zabrakło znowu trochę w tym miejscu wniosków. Niemniej jednak rozdział zatytułowany „Ocena możliwości wdrożenia” przedstawia cenną dyskusję nad wartością wdrożeniową przedstawionej technologii.

Podsumowując, do największych osiągnięć pracy doktorskiej należy:

- opracowanie metody syntezy czynnika chelatującego 5M-HBED w wyniku trzyletowej reakcji: kondensacji aminy z aldehydem 2-hydroksy-5-metylobenzylowym, redukcji 5M-SALeNu do 5MSALeNu oraz *N*-alkilowania 5MSALeNu,

- opracowanie metody syntezy chelatu Fe(III)5M-HBED,
- opracowanie metody kondensacji i redukcji, N-alkilowania oraz chelatacji żelaza w skali pilotowej,
- opracowanie założeń procesowych, schematu ideowego, bilansu masowego oraz energetycznego instalacji produkującej 420 ton rocznie Fe(III)5M-HBED 3% oraz 220 ton rocznie Fe(III)5M-HBED 6%; opracowanie schematów technologicznych oraz opisów procesów jednostkowych wraz w harmonogramem pracy dobranych aparatów zapewniających przeprowadzenie danego procesu,
- opracowanie metody kontroli analitycznej procesu technologicznego,
- opracowanie charakterystyki fizykochemicznej chelatu Fe(III)5M-HBED w formie stałej i płynnej,
- testy aplikacyjne mieszanin Fe(III)5M-HBED i fungicydów w zaprawianiu nasion soi, które wykazały, że można je skutecznie łączyć w procesie ochrony ziaren.

W dobie troski o środowisko i zrównoważonego rozwoju, już we wczesnym stadium projektowania syntezy należy zwrócić uwagę na zasady zielonej chemii, toksyczność reagentów i środków pomocniczych, w tym rozpuszczalników i katalizatorów oraz na niską odpadowość czy niskie nakłady energetyczne. Badania dotyczące prób pogodzenia dwóch ważnych aspektów: ekonomicznego i środowiskowego są niesłychanie ważne. Zaproponowane w doktoracie nowe technologie nie zostały pod tym kątem przeanalizowane. Może zabrakło w podsumowaniu kilku słów odniesienia do tego problemu, np. propozycji zagospodarowania odpadów w aspekcie bilansu masowego. Proszę o odniesienie się do kwestii w jaki sposób przedstawione badania wpisują się w zrównoważony rozwój? W pracy brakuje również chociaż zgrubnej analizy ekonomicznej nowego procesu. Nie jest to jednak łatwe na tym etapie wdrożenia.

Dorobek naukowy Doktoranta jest udokumentowany dobrymi publikacjami z listy JCR. Doktorant od 2017 roku jest współautorem 7 publikacji naukowych (sumaryczny IF=16,434) 12 patentów, w tym 5 europejskich oraz 4 zgłoszeń patentowych, w tym jednego europejskiego. Prezentował wyniki swoich badań w formie 21 posterów oraz 7 komunikatów na konferencjach krajowych oraz międzynarodowych.

Na wyróżnienie zasługuje fakt pełnienia przez Doktoranta roli kierownika projektu badawczo-rozwojowego dla firmy ANWIL S.A. mającego na celu zwiększenie oferty nawozów azotowych produkowanych w firmie. W drugim projekcie POIR dotyczącym utworzenia centrum badawczo-rozwojowego optymalizującego efektywność nawożenia w celu wzmocnienia potencjału wsparcia produkcji roślinnej Doktorant pełni funkcję kierownika ds. badań i rozwoju. W trzech innych projektach realizowanych w latach 2003-2016 finansowanych przez PARP, NCBiR oraz KBN był wykonawcą. Świadczy to o jego dużych umiejętnościach badawczych i organizacyjnych.

Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa jest przykładem dobrze zaplanowanej i rzetelnie wykonanej nowatorskiej pracy. Można powiedzieć, że jest to wzorcowy doktorat wdrożeniowy. W wyniku pracy powstało cenne rozwiązanie technologiczne przydatne dla przedsiębiorstwa. Dodatkowo, w mojej ocenie wyniki pracy są bardzo ważne dla przyszłych praktycznych zastosowań. Warto podkreślić dużą ilość związków otrzymanych przez Doktoranta i jego zdolności analityczne oraz systematykę w dokumentacji wyników.

Doktorant wykazał się umiejętnością prowadzenia pracy badawczej, znajomością spektroskopowych metod analitycznych oraz w sposób poprawny formułował wnioski na podstawie obszernego i wartościowego materiału doświadczalnego.

Na podstawie oceny pracy doktorskiej Pana mgra inż. Radosława Olszewskiego, pt. „*Opracowanie technologii i wdrożenie chelatu – Fe(III)-5MHB*” stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki. Tak więc wnioskuję do Rady dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu o przyjęcia pracy i dopuszczenie Pana mgra inż. Radosława Olszewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

**Wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej Pana mgra inż. Radosława Olszewskiego
pt. „*Opracowanie technologii i wdrożenie chelatu – Fe(III)-5MHB*”**

Pracę doktorską wykonaną przez Pana mgra inż. Radosława Olszewskiego na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu oraz w firmie PPC ADOB oceniam jako wyróżniającą, ze względu na wysoki poziom naukowy i praktyczny wykonanych w doktoracie prac. Doktorant pod okiem doświadczonego technologa, prof. dra. hab. inż. Juliusza Pernaka zrealizował ambitny program badawczy, wykazując przy tym wysokie kompetencje zarówno w zakresie planowania eksperymentu jak i opracowania wyników. Dodatkowo wykazał się dużą dojrzałością projektując kolejne eksperymenty dotyczących podniesienia skali procesu.

Tematyka prowadzonych badań jest niezmiernie istotna, szczególnie dla rozwoju sektora agrochemicznego. W oparciu o wyniki uzyskane w eksperymentach na skalę laboratoryjną Doktorant przeprowadził testy w skali pilotażowej. Na wyróżnienie należy część pracy wdrożeniowa związana z powiększaniem skali procesu oraz zamieszczone w pracy założenia procesowe oraz rozwiązania technologiczne, które są wytycznymi do zaprojektowania instalacji o rocznej zdolności produkcyjnej 420 ton płynnego i 220 ton stałego chelatu Fe(III)5M-HBED. W założeniach procesowych Doktorant uwzględnił większość elementów niezbędnych

do zaprojektowania instalacji docelowej, takich jak: schemat ideowy, opis procesu technologicznego, harmonogram pracy aparatów, bilans masowy i energetyczny, zestawienie zużycia surowców i energii oraz wytworzenia odpadów na 1000 kg produktu, charakterystyka mediów technologicznych, dobór aparatów technologicznych oraz kontrola analityczna procesu.

Do największych osiągnięć pracy doktorskiej należy:

- opracowanie metody syntezy czynnika chelatującego 5M-HBED w wyniku trzyletowej reakcji: kondensacji aminy z aldehydem 2-hydroksy-5-metylobenzylowym, redukcji 5M-SALeNu do 5MSALeNu oraz *N*-alkilowania 5MSALeNu,
- opracowanie metody syntezy chelatu Fe(III)5M-HBED,
- opracowanie metody kondensacji i redukcji, *N*-alkilowania oraz chelatacji żelaza w skali pilotowej,
- opracowanie założeń procesowych, schematu ideowego oraz bilansu masowego oraz energetycznego instalacji produkującej 420 ton rocznie Fe(III)5M-HBED 3% oraz 220 ton rocznie Fe(III)5M-HBED 6%; opracowanie schematów technologicznych oraz opisów procesów jednostkowych wraz w harmonogramem pracy dobranych aparatów zapewniających przeprowadzenie danego procesu,
- opracowanie metody kontroli analitycznej procesu technologicznego,
- opracowanie charakterystyki fizykochemicznej chelatu Fe(III)5M-HBED w formie stałej i płynnej,
- testy aplikacyjne mieszanin Fe(III)5M-HBED i fungicydów w zaprawianiu nasion soi, które wykazały, że można je skutecznie łączyć w procesie ochrony ziaren.

Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa jest przykładem dobrze zaplanowanej i rzetelnie wykonanej nowatorskiej pracy. W wyniku pracy powstało cenne rozwiązanie technologiczne przydatne dla przedsiębiorstwa. Dodatkowo, w mojej ocenie wyniki pracy są bardzo ważne dla przyszłych praktycznych zastosowań. Warto podkreślić dużą ilość związków otrzymanych przez Doktoranta i jego zdolności analityczne oraz systematykę w dokumentacji wyników. Doktorant wykazał się umiejętnością prowadzenia pracy badawczej, znajomością spektroskopowych metod analitycznych oraz w sposób poprawny formułował wnioski na podstawie obszernego i wartościowego materiału doświadczalnego.

Uważam, że pracę doktorską pana mgr inż. Radosława Olszewskiego można zaliczyć do wzorcowych doktoratów wdrożeniowych. Celem programu „Doktorat wdrożeniowy” jest tworzenie warunków do rozwoju współpracy pomiędzy środowiskiem naukowym a środowiskiem społeczno-gospodarczym, wprowadzenie możliwości kształcenia uczestnika

studiów doktoranckich we współpracy z zatrudniającym go przedsiębiorcą. Uważam, że cele te zostały w pełni osiągnięte, w sposób wyróżniające tą pracę na tle innych.

Wszystko to pozwala mi postawić wniosek o wyróżnienie pracy doktorskiej Pana mgra inż. Radosława Olszewskiego.

