

Warszawa, 2021.11.23

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Radosława Olszewskiego
Opracowanie technologii i wdrożenie chelatu – Fe(III)-5MHBED

Promotor: prof. dr hab. inż. Juliusz Pernak
Opiekun pomocniczy dr inż. Magdalena Matyniak

*Rozprawę zrealizowano na Wydziale Chemii UAM w ramach programu MNiSW „Doktorat wdrożeniowy”.
Badania sfinansowało Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Consultingowe ADOB sp. z o.o. sp. jawna w Poznaniu.*

Niedobory mikroelementów należą niewątpliwie do ważnych problemów dotyczących zdrowia publicznego i dotyczą dużej części ludności świata. Ich deficyt może prowadzić do wielu chorób, m.in. związanych z układami kostnym czy sercowo-naczyniowym, a także zaburzać metabolizm. Do ważnych mikroelementów należy żelazo, którego niska zawartość w glebie w formach rozpuszczalnych i przyswajalnych dla roślin jest obserwowana w znacznej części Europy. Jedną z metod poprawy dostępności żelaza dla roślin jest wprowadzanie go do gleby w formie rozpuszczalnych chelatów jako formulacji nawozowych zawierających Fe(III). Fe(III)5M-HBED należy do nowych chelatów żelaza o potencjalnym znaczeniu dla rolnictwa, stąd znalazł się w obrębie zainteresowania Doktoranta i jego firmy PP-C ADOB produkującej nawozy, jako produkt mogący ułatwić firmie osiągnięcie przewagi konkurencyjnej na rynku.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zrealizowanie szeregu zadań składających się na **opracowanie technologii chelatu Fe(III)5M-HBED dojrzałej do wdrożenia.**

Opracowanie metod syntezy chelatora (5M-HBED) i jego prekursorów (5M-SALEN, 5M-SALAN). Należało wybrać reakcje, surowce, rozpuszczalnik(i) i katalizator oraz zoptymalizować warunki prowadzenia procesu.

Przeprowadzenie reakcji chelatacji żelaza z soli nieorganicznej, za pomocą otrzymanego chelatora i otrzymanie produktu wysokiej jakości o odpowiednich właściwościach (wysokie stężenie Fe(III), wysoka stabilność termiczna, niska adsorpcja wody).

Potwierdzenie struktur otrzymanych związków za pomocą metod spektroskopowych.

Powiększenie skali i wykonanie syntez w skali pilotowej. Na podstawie otrzymanych danych wykonanie bilansu masowego i energetycznego instalacji produkcyjnej oraz dobór aparatów i podstawowych urządzeń technologicznych.

Porównanie właściwości fizykochemicznych uzyskanego chelatu i produktów rynkowych.

Przeprowadzenie testów stabilności agromieszanin będących połączeniem chelatu Fe(III)5M-HBED z komercyjnymi fungycydami donasiennymi oraz aplikacja otrzymanych produktów w technologii zaprawiania nasion soi i potwierdzenie skuteczności tego zabiegu w doświadczeniu szklarniowym.

Cel został jasno i szczegółowo sprecyzowany, a zadanie postawione przed Doktorantem było niezwykle ambitne, odpowiednie do doktoratu wdrożeniowego.

Jako technolog, który ma na koncie kilka wdrożeń, czytałem rozprawę z dużym zainteresowaniem i satysfakcją. Ciągle bardzo mało jest badań naukowych o znaczeniu praktycznym, bo to bardzo trudny kawałek chleba, a wyniki im lepsze tym trudniej je sprzedać.

Rozprawę przedstawiono w formie dysertacji (142s.), do której dołączono 10 artykułów naukowych (IF 16,433), (122s.), 12 patentów, w tym 5 EU (155s.) i 4 zgłoszenie patentowe, w tym 1 EU (86s.) oraz Aneks (67s.). Dysertacja składa się z 11 głównych rozdziałów: wstęp (1s.), część literaturowa (27s.), cel pracy (1s.), część doświadczalna (10s.), metody badawcze (7s.), analiza produktów (5s.), omówienie wyników badań (16s.), **technologia produkcji Fe(III)5M-HBED** (32s.), **charakterystyka Fe(III)5M-HBED i działanie** (16s.), podsumowanie i wnioski (3s.), ocena możliwości wdrożenia (2s.).

W aneksie umieszczono: nazewnictwo (3s.), spis skrótów (3s.), wykaz odczynników (2s.), metody badawcze (5s.), metody analizy produktów (9s.), wyniki badań (3s.) (6wykr,2tab), analiza produktów (24s.)(widma), chelat Fe(III)5M-HBED – charakterystyka i działanie (3s.), dorobek naukowy (9s.). *Nie wiem czym kierował się Doktorant tak konstruując rozprawę. Aneks, w dodatku bez spisu treści!, niewątpliwie utrudnił pracę recenzentowi i nie przyczynił się do jasnego przedstawienia wyników badań. Zdaniem recenzenta należało wzbogacić części doświadczalną, metody badawcze, analiza produktów i omówienie wyników badań w odpowiednie punkty z aneksu. Gdyby wydrukować rozprawę dwustronnie, to wraz z aneksem byłaby ona wręcz nieco cieńsza. W aneksie natomiast (poza dysertacją, ale ze spisem treści) powinny się znaleźć kopie publikacji oraz patentów i zgłoszeń patentowych.*

Dorobek Doktoranta uważam za znaczący, biorąc pod uwagę znaczne ograniczenie możliwości publikowania w sytuacji prowadzenia badań mających na celu opracowanie know how o znaczeniu komercyjnym. Mgr Olszewski wykonywał doktorat wdrożeniowy, tym samym zrealizowanie badań, które umożliwiłyby wdrożenie ich wyników było jego priorytetem. Poza dorobkiem literaturowo-patentowym na uwagę zasługują liczne prezentacje na konferencjach naukowych i projektach badawczych. Doktorant jest laureatem nagrody Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego za najlepsze wdrożenia z technologii chemicznej.

Część literaturowa (dotychczasowy stan wiedzy dotyczący tematu rozprawy), obejmująca 27 stron i 176 pozycji (dodatkowe 8 stron) (89 z ostatnich 10 lat), opracowana jest w sposób obszerny i dojrzały. Zdefiniowano **czynniki chelatujące**. Omówiono podział, metody otrzymywania i przemysłowe zastosowanie kwasów aminopolikarboksyłowych. Następnie scharakteryzowano **chelaty** mikroelementowe i przedstawiono **ich zastosowanie rolnictwie**.

Opisano rolę jaką odgrywają mikroelementy w przyrodzie. Przedstawiono mechanizm poboru żelaza z gleby, przez system korzeniowy roślin oraz zdefiniowano jaką funkcję pełnią czynniki chelatujące w redukcji niedoborów tego mikroelementu w uprawach prowadzonych na glebach wapiennych. Zaprezentowano **przemysłowe metody otrzymywania chelatów żelaza(III)** oraz metody ich aplikacji. Ponadto **dokonano podziału metod analitycznych** umożliwiających określenie stopnia schelatowania mikroelementów i określenia zawartości czynników chelatujących w nawozach. *Uważam, że materiał z części literaturowej można wykorzystać do napisania artykułu przeglądowego.*

W **części doświadczalnej** omówiono procedury, zarówno w skali laboratoryjnej, jak i pilotowej (z różnymi modyfikacjami), otrzymywania poszczególnych półproduktów i produktów występujących w technologii Fe(III)5M-HBED.

W rozdziale **metody badawcze** omówiono procedury oznaczeń właściwości komercyjnych chelatów (stabilność, sorpcja wody, stabilność Fe(III) w mieszkankach z fungicydami i w zaprawionych nasionach) oraz wykonanie mieszanin chelatów z fungicydami i kiełkowanie zaprawionych nasion soi.

W rozdziale **analiza produktów** opisano metody analityczne stosowane do oznaczania właściwości reagentów stosowanych w badaniach (HPLC, zawartość 5M-HBED i jego prekursorów, metali Cu Fe, środków ochrony roślin, ICP-OES, Pd w katalizatorze, termiczne – DSC-TG-QMS, uziarnienie, rozpuszczalność chelatów w wodzie). *Ten rozdział umieściłbym w cz. doświadczalnej.*

W rozdziale **omówienie wyników badań** Doktorant szczegółowo omówił najważniejsze wyniki badań, na podstawie których opracował metody otrzymywania poszczególnych produktów i półproduktów oraz jakie są optymalne warunki prowadzenia procesu. *Uważam, że ze względu na jego ważność, ten rozdział powinien być umieszczony bezpośrednio po części literaturowej, oraz że tu powinny być umieszczone metody badawcze z Aneksu (A4).*

Po określeniu sekwencji reakcji tworzących koncepcję chemiczną otrzymywania czynnika chelatującego 5M-HBED, Doktorant zbadał oddzielnie poszczególne fragmenty procesu, zoptymalizował warunki, powiększył skalę i określił koncepcję technologiczną będącą podstawą (kluczowym elementem) projektu procesowego.

Na podstawie wyników rozpuszczalności 5M-SALENU i 5M-SALANU w różnych rozpuszczalnikach organicznych, do przeprowadzenia obu syntez został wybrany metanol, ze względu na niską rozpuszczalność i łatwe wydzielenie produktów. **Pytanie:** *dlaczego nie izopropanol, w którym rozpuszczalność 5M-SALANu jest najniższa (0,127 – 0,355 g/100 g_{MeOH}).*

Pierwszy etap procesu, otrzymanie 5M-SALENu, w reakcji kondensacji etylenodiaminy z aldehydem 2-hydroksy-5-metylobenzylowym, zachodzi praktycznie ilościowo (wyd. 98–99%).

Drugi etap, katalityczna redukcja iminy wodorem (5M-SALEN → 5M-SALAN), wymagał szczegółowej optymalizacji. Doktorant wytypował katalizator (Pd/C) i jego ilość oraz określił

optymalne warunki reakcji (ciśnienie wodoru, stężenie 5M-SALANu, temperatura, czas, szybkość mieszania) osiągając stopień przemiany 98–99%. (Opisano w aneksie A4.2 – uciążliwe szukanie; Rys. A2 w jakiej temp, 30°C?). Istotny problem technologiczny to oczyszczenie produktu od stałego katalizatora. Konieczne okazało się wydzielenie najpierw 5M-SALANu z katalizatorem (wytrącenie z metanolu), a następnie rozpuszczenie SALANu w wodzie, odfiltrowanie katalizatora i oddestylowanie wody (dwukrotna filtracja i dwukrotne suszenie). **Pytanie:** czy nie lepiej było zostawić SALAN w roztworze, odfiltrować katalizator, a roztwór skierować do alkilowania?

Trzeci etap, dwuetapowe alkilowanie 5M-SALANu ma dość skomplikowany przebieg, zachodzą w nim zarówno reakcje następcze, jak i uboczne (równoległe) (cyklizacja, O-alkilowanie). Problem otrzymania pożądanego produktu (chelatora) z dobrą wydajnością i selektywnością jest więc złożony. Doktorant szczegółowo zbadał przebieg (etapy) reakcji, zidentyfikował powstające produkty uboczne 5M-HBPNNa₂ i 5M-THEBDNa₄ (**oba nowe!**), a następnie zoptymalizował warunki procesu (temperatura, SALAN/MCANA/NaOH, czas). Zbadał też stabilność termiczną soli 5M-HBEDNa₄ i MCANA w zależności od temp i nadmiaru NaOH oraz reakcję uboczną O-alkilowania. Ostatecznie otrzymał **5M-HBEDNa₄** z wydajnością_(HPLC)(??) 84–88%, potwierdzone w skali pilotowej, przy selektywności 86–88%.

Pytania: (1) Wydzielono chlorowodorek – po co? z wyd. 65%, czy to oznacza, że jest to wydajność wydzielenia 5M-HBEDNa₄?

(2) w ramach optymalizacji (s. 66, 2wg) wskazano całkowite przereagowanie aminy po 24 h, a z wykresu wynika, że po 5 h (s. 66, rys. 16)?

(3) dlaczego w stosunku reagentów wymieniono 5M-HBED-HCl a nie 5M-HBEDNa₄ (s. 67, 9wd); skąd się wziął chlorowodorek (por. procedura i schemat IDEO Rys. 23, skoro nie wprowadzano HCl)?

(4) 5M-HBEDNa₄/MCANA/NaOH = 1:2,5:4 mol/mol (s. 68, 2wd i s. 69, 10wd, podczas gdy Rys. A2 i A3 nadmiar NaOH szkodliwy → czy nie powinno być 1:2,5:1)?

Etap czwarty, zbadano chelatację z solami żelaza na II i III stopniu utlenienia (chlorek, siarczan, azotan). Wydzielono produkt, **z i bez soli** (zawartość Fe(III) wyższa A4.7 i (4.5, 6.1.1.2, A5.2), sorpcja wody (ok 2x) niższa). Zoptymalizowano warunki chelatacji (5M-HBED/Fe, czas i temperatura alkilowania(?), pH, stężenie reagentów, FeCl₂ + H₂O₂) info 7.3 (s. 73, A4.8 s. A15). **Pytanie:** dlaczego zastosowano FeCl₂ + H₂O₂, a nie sól Fe(III)?

Struktury wszystkich produktów reakcji kondensacji i redukcji, alkilowania oraz chelatacji scharakteryzowano metodami spektroskopowymi (¹H i ¹³C NMR, FT-IR, UV-Vis, HPLC-MS). Doktorant doskonale posługuje się tymi metodami i interpretuje otrzymane wyniki.

Testy powiększania skali w instalacji pilotowej w PPC ADOB przeprowadzono w reaktorze o objętości 6 m³, potwierdzając wyniki badań laboratoryjnych. W pierwszym etapie wykonano reakcję kondensacji i redukcji w alkoholu metylowym otrzymując 5M-SALAN o czystości 96%. Reakcję alkilowania 5M-SALANu w przeprowadzono z selektywnością 88%.

Otrzymany chelator poddano reakcji z FeCl_2 , po czym utleniono Fe(II) do Fe(III) za pomocą H_2O_2 i wydzielono chelat Fe(III)5M-HBED w procesie filtracji ciśnieniowej. Po wysuszeniu i frakcjonowaniu, otrzymano produkt w formie mikrogranulatu o uziarnieniu od 0,1 do 0,3 mm i stężeniu 6% Fe. Z podziarna (do 0,1 mm) wytworzono produkt w formie płynnej. Jaka jest sumaryczna wydajność procesu?%. Gdzie podział się katalizator?

Technologia produkcji chelatu Fe(III)-5MHBED

Proces technologiczny opracowano na podstawie wyników testów przeprowadzonych w skali pilotowej. Przedstawiono założenia procesowe instalacji przemysłowej. Zdefiniowano etapy technologiczne i procesy jednostkowe. Przedstawiono schematy ideowy i technologiczny oraz opis przebiegu procesu i harmonogram pracy aparatów. Przedstawiono bilans masowy Sankeya (brak tabelarycznego) i energetyczny procesu z wyszczególnieniem ilości surowców, produktów i odpadów. Określono zapotrzebowanie surowcowe na wyprodukowanie jednej tony produktu w formie stałej i płynnej. Scharakteryzowano reagenty chemiczne oraz ich właściwości toksykologiczne i palno-wybuchowe oraz właściwości mediów pomocniczych. Określono rodzaje i wielkość aparatów oraz materiały, z których mają być wykonane (zagadnienia korozji). Dokonano wyboru aparatów i urządzeń technologicznych umożliwiających przeprowadzenie procesu produkcyjnego. Procesy chemiczne będą prowadzone w reaktorach chemoodpornych o objętości od 6 do 12 m³. Określono strefę zagrożenia wybuchem Ex wokół aparatów. Opiszano metody kontroli analitycznej procesu technologicznego, w tym analizy międzyoperacyjne.

Określenie użyte przez Doktoranta „przedstawiono **założenia procesowe**”, uważam za zbyt skromne, ponieważ wykonał on większość, w tym wszystkie podstawowe, elementy **projektu procesowego** instalacji produkującej 420 i 220 ton rocznie odpowiednio Fe(III)5M-HBED 3% Fe(III) (forma płynna) i Fe(III)5M-HBED 6% Fe(III) (forma stała). Wnioski są pozytywne, można zatem powiedzieć, że opracował **technologię dojrzałą do wdrożenia**.

Rozdział charakterystyka i działanie Fe(III)-5MHBED

Określono właściwości termiczne produktu finalnego w formie stałej (T_{onset} i $T_{onset30\%}$), zawartość schelatowanego Fe(III) , sorpcję wody w czasie i uziarnienie oraz podstawowe parametry fizykochemiczne (pH i przewodność elektryczną właściwą roztworu 0,1 i 1%, gęstość lub gęstość nasypową, zawartość metali ciężkich).

W badaniach aplikacyjnych wykazano stabilność Fe(III) schelatowanego 5M-HBED w zakresie pH od 3 do 11 zarówno w wodzie, w obecności jonów miedzi i wapnia, jak i w modelowym roztworze nawozowym Hoaglanda. W glebie wapiennej produkt jest stabilny przez 7 dni na poziomie 90%. Dodatkowo wykazano możliwość łącznego stosowania chelatu Fe(III)5M-HBED w mieszaninie z fungicydami donasiennymi. Stwierdzono, że stabilność żelaza w różnych warunkach i w agromieszaninach jest wysoka >90%, a pozostałe właściwości są porównywalne z charakterystyką chelatów handlowych, Fe(III)HBED i Fe(III)EDDHA .

DOJRZAŁOŚĆ TECHNOLOGII, OCENA MOŻLIWOŚCI DO WDROŻENIA

Niniejsza rozprawa doktorska wpisuje się w strategię rozwoju firmy Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Consultingowe ADOB Sp. z o.o. Sp. jawna w Poznaniu (PPC ADOB) producenta nawozów specjalistycznych, w tym chelatów mikroelementowych. Nowe formułacje poddawane są testom biologicznym i aplikacyjnym w formie doświadczeń szklarniowych i polowych.

Przedstawiona nowa metoda syntezy czynnika chelatującego, nieprodukowanego komercyjnie, jest **innowacją technologiczną i produktową**. Dzięki jej wdrożeniu powstaną nowe nawozy stosowane w redukcji niedoborów żelaza na glebach wapiennych, konkurencja dla chelatu Fe(III)EDDHA. Opracowana technologia może być wykorzystywana przez PPC ADOB do zdobywania i utrzymywania przewagi konkurencyjnej na rynkach międzynarodowych. Do wdrożenia nowego produktu przyczynią się jego zalety: na wyrób jest duże zapotrzebowanie na rynku międzynarodowym; płynna forma produktu jest łatwa do aplikacji i przygotowania mieszanin z nawozami NPK; jakość produktu (w tym stabilność) jest odpowiednia do wymagań klientów; niska labilność Fe(III) wprowadzonego w Fe(III)5M-HBED w porównaniu z komercyjnym chelatem Fe(III)EDDHA.

Biorąc pod uwagę dojrzałość opracowanej technologii chelatu Fe(III)5M-HBED i zapotrzebowanie na nią w PPC ADOB uważam, że jej wdrożenie w przedsiębiorstwie jest bardzo prawdopodobne i przyczyni się do jego rozwoju. Ponadto, biorąc pod uwagę, że cały proces został sprawdzony w skali pilotowej, w tym w reaktorze o pojemności 6 m³, ryzyko powiększania skali jest minimalne.

Podsumowując, osiągnięcia doktoranta podzieliłbym na trzy grupy. (1) Wyniki badań dotyczących opracowania syntez będących podstawą technologii, w tym laboratoryjne i pilotowe. Dobra wydajność, niezła selektywność. Perfekcyjna, obszerna charakterystyka półproduktów, produktów pośrednich i produktów. (2) Opracowanie samej technologii w formie wybranych, najważniejszych elementów projektu procesowego. (3) Pełna charakterystyka, sprawdzenie i potwierdzenie skuteczności otrzymanych produktów w testach szklarniowych. Porównanie z produktami rynkowymi. Wartość całej pracy i poszczególnych jej fragmentów oceniam bardzo wysoko.

Garść uwag krytycznych i polemicznych

Nie jestem zadowolony z układu opracowania – podział pracy na dysertację i aneks.

Nie znalazłem omówienia czystości patentowej technologii.

W większości brak tabel z wynikami, są tylko wykresy.

Uważam, że do optymalizacji można było zastosować metody planowania eksperymentów, to ważne narzędzie technologa!

Wątpliwości i pytania szczegółowe

4.2 Metoda I. *Co oznacza "następnie opróżniono całkowicie reaktor" – dlaczego nie dodano (wodnego, ile wody?) roztworu NaOH do reaktora?*

Skoro „Uzyskano pełną homogeniczność” to jak można było odfiltrować kat.?

Na czym polegała modyfikacja? Wyżej (s. 38, 1wg) też dodano NaOH, więc otrzymano też roztwór soli sodowej.

Metoda II SALAN, skala pilotowa. Gdzie podział się katalizator, w jaki sposób jest oddzielany od produktu, oba są stałe?

Szczegółowy opis doświadczeń/eksperymentów – dlaczego SALEN przed syntezą SALANu jest suszony od metanolu, który jest stosowany dalej jako rozpuszczalnik?

4.5 otrzymywanie chelatu Fe(III)5M-HBED, wyd. wydzielonego 99% (czy w stosunku do zawartości 5M-HBEDNa₄ w roztworze, ale jaka wyd. 5M-HBEDNa₄, znamy wyd._{HPLC} 84–88% ?

8.2 Synteza 5M-SALANu w skali pilotowej. Wydajność/selektywność 97-98%, czystość 96%. Strata Pd 25-28% – czy wniosek, że imina (5M-SALEN) chelatuje i wymywa Pd z katalizatora nie jest pochopny. Może to po prostu straty, czy w produkcie nie ma Pd?

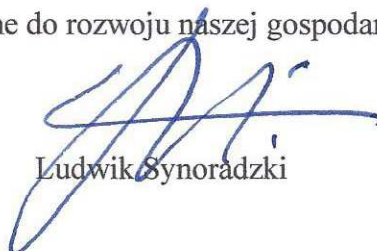
8.3 Synteza 5M-HEBDNa₄ w skali pilotowej. 80 h a temp patrz metodologia p. 4.3 (→15°C).

Błędy: 4.3. powstawał chyba 5M-HBEDNa₄ a nie 5M-HBED (s. 41, 2wd). $T_{onset30\%}$ o 65°C nie 65% wyższa dla met I (s. 71, 9wd). FeCl₃ czy raczej FeCl₂ (s. 72, 10wd). Rys. 20 (s. 76) zależność od czasu a nie od temperatury. 10.1.a powinno być SALENU nie SALANu (s. 123, 4wg). Powtórzenia: 7.3 i A4.7. 8.2 Dla każdego wariantu (ilość kat) wykonano po 2 testy (s. 75 12wg i 18wg).

Wskazane uchybienia nie zmieniają mojej ogólnie bardzo pozytywnej opinii o wykonanej rozprawie doktorskiej, dlatego podsumowując, z satysfakcją stwierdzam, że przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska jest oryginalnym osiągnięciem badawczym, przede wszystkim o znaczeniu technologicznym, ale też i podstawowym. Rozprawa spełnia wymagania ustawy w sprawie warunków i trybu przeprowadzania przewodów doktorskich i habilitacyjnych, wobec czego **przedstawiam Radzie Dyscypliny Nauki Chemiczne Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu wniosek o dopuszczenie mgr inż. Radosława Olszewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Biorąc pod uwagę wysoki poziom merytoryczny recenzowanej pracy, skuteczne wytyczenie ścieżki chemicznej procesu na podstawie badań własnych, opracowanie najważniejszych fragmentów projektu procesowego, potwierdzenie ważności aplikacyjnej otrzymanych produktów, wreszcie, wykazanie przez Doktoranta, że **opracowana technologia jest dojrzała do wdrożenia w skali przemysłowej** oraz jego dorobek naukowy (10 artykułów naukowych (IF 16,433), 12 patentów, w tym 5 EU i 4 zgłoszenie patentowe, w tym 1 EU i liczne prezentacje na konferencjach), **wnioskuję o jej wyróżnienie.**

Rozprawa doktorska mgr. inż. Radosława Olszewskiego jest przykładem jak powinien wyglądać doktorat wdrożeniowy. Ma wartość nie tylko technologiczną, ale też i podstawową (zbadanie reakcji i pełna charakterystyka nowych związków). Tak obszernych i wartościowych opracowań prawie nie spotyka się w rozprawach doktorskich. Takich doktoratów powinno być jak najwięcej, gdyż w istotny sposób przyczyniają się one do rozwoju naszej gospodarki.



Ludwik Synoradzki

Warszawa, 2021.11.23

Wniosek o wyróżnienie

rozprawy doktorskiej mgr. inż. Radosława Olszewskiego
Opracowanie technologii i wdrożenie chelatu – Fe(III)-5MHBED

Promotor: prof. dr hab. inż. Juliusz Pernak
Opiekun pomocniczy dr inż. Magdalena Matyniak

*Rozprawę zrealizowano na Wydziale Chemii UAM w ramach programu MNiSW „Doktorat wdrożeniowy”.
Badania sfinansowało Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Consultingowe ADOB sp. z o.o. sp. jawna w Poznaniu.*

Przedstawiam wniosek o wyróżnienie recenzowanej rozprawy doktorskiej mgr. inż. Radosława Olszewskiego ze względu na jej bardzo wysoki poziom merytoryczny zarówno w obszarze badań stosowanych, jak i podstawowych.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zrealizowanie szeregu zadań składających się na **opracowanie technologii chelatu Fe(III)5M-HBED dojrzałej do wdrożenia**. Cel został jasno i szczegółowo sprecyzowany, a zadanie postawione przed Doktorantem było niezwykle ambitne – odpowiednie do doktoratu wdrożeniowego. Zadanie zostało zrealizowane perfekcyjnie.

Osiągnięcia Doktoranta podzieliłbym na trzy grupy. (1) Wyniki badań dotyczących opracowania syntez będących podstawą technologii, w tym laboratoryjne i pilotowe, z dobrą wydajnością, niezłą selektywnością. Perfekcyjna, obszerna charakterystyka półproduktów, produktów pośrednich i produktów. (2) Opracowanie samej technologii w formie najważniejszych elementów projektu procesowego. (3) Pełna charakterystyka, sprawdzenie i potwierdzenie skuteczności otrzymanych produktów w testach aplikacyjnych. Wykazanie, że są niegorsze od produktów dostępnych na rynku. Wartość całej pracy i poszczególnych jej fragmentów oceniam bardzo wysoko.

Na podstawie badań własnych Doktorant skutecznie wytyczył ścieżkę chemiczną procesu. Opracował metody syntezy chelatora (5M-HBED) i jego prekursorów (5M-SALEN, 5M-SALAN). Wybrał reakcje, surowce, rozpuszczalnik i katalizator oraz zoptymalizował warunki prowadzenia procesu. Przeprowadził reakcję chelatacji żelaza z soli nieorganicznej, za pomocą otrzymanego chelatora, utlenił Fe(II) do pożądanego Fe(III) i otrzymał produkty (stały i ciekły) wysokiej jakości o odpowiednich właściwościach (wysokie stężenie Fe(III), wysoka stabilność termiczna, niska adsorpcja wody).

Testy powiększania skali w instalacji pilotowej w PPC ADOB przeprowadzono w reaktorze o objętości 6 m³, potwierdzając wyniki badań laboratoryjnych. W pierwszym etapie wykonano

reakcję kondensacji i redukcji w alkoholu metylowym otrzymując 5M-SALAN o czystości 96%. Reakcję alkilowania 5M-SALANu przeprowadzono z selektywnością 88%. Otrzymany chelator poddano reakcji z FeCl_2 , po czym utleniono Fe(II) do Fe(III) za pomocą H_2O_2 i wydzielono chelat Fe(III)5M-HBED w procesie filtracji ciśnieniowej. Po wysuszeniu i frakcjonowaniu, otrzymano produkt w formie mikrogranulatu o uziarnieniu od 0,1 do 0,3 mm i stężeniu 6% Fe. Z podziarna (do 0,1 mm) wytworzono produkt w formie płynnej. Otrzymane wyniki były podstawą wykonania bilansu masowego i energetycznego instalacji produkcyjnej oraz doboru aparatów i podstawowych urządzeń technologicznych. To bardzo ważny fragment pracy potwierdzający jakość opracowanej technologii.

Struktury wszystkich produktów reakcji kondensacji i redukcji, alkilowania oraz chelatacji scharakteryzowano metodami spektroskopowymi (^1H i ^{13}C NMR, FT-IR, UV-Vis, HPLC-MS). Doktorant wykazał, że doskonale posługuje się tymi metodami i interpretuje otrzymane wyniki.

Technologia produkcji chelatu Fe(III)-5MHBED

Proces technologiczny Doktorant opracował na podstawie wyników testów przeprowadzonych w skali pilotowej. Przedstawił założenia procesowe instalacji przemysłowej. Zdefiniował etapy technologiczne i procesy jednostkowe. Przedstawił schematy, ideowy i technologiczny oraz opis przebiegu procesu i harmonogram pracy aparatów. Wykonał bilanse, masowy Sankeya i energetyczny procesu z wyszczególnieniem ilości surowców, produktów i odpadów. Określił zapotrzebowanie surowcowe na wyprodukowanie jednej tony produktu w formie stałej i płynnej. Scharakteryzował reagenty chemiczne oraz ich właściwości toksykologiczne i palno-wybuchowe oraz właściwości mediów pomocniczych. Określił rodzaje i wielkość aparatów oraz materiały, z których mają być wykonane (zagadnienia korozji). Dokonał wyboru aparatów i urządzeń technologicznych umożliwiających przeprowadzenie procesu produkcyjnego. Określił strefę zagrożenia wybuchem Ex wokół aparatów. Opisał metody kontroli analitycznej procesu technologicznego, w tym analizy międzyoperacyjne.

Doktorant opracował wszystkie najważniejsze, elementy **projektu procesowego** instalacji produkującej 420 i 220 ton rocznie odpowiednio Fe(III)-5MHBED 3% Fe(III) (forma płynna) i Fe(III)-5MHBED 6% Fe(III) (forma stała). Wnioski są pozytywne, można zatem powiedzieć, że opracował **technologię dojrzałą do wdrożenia**. To najwyższa ocena jaką można przyznać nowej technologii.

Rozdział charakterystyka i działanie Fe(III)-5MHBED

Określono właściwości termiczne produktu finalnego w formie stałej (T_{onset} i $T_{\text{onset}30\%}$), zawartość schelatowanego Fe(III) , sorpcję wody w czasie i uziarnienie oraz podstawowe parametry fizykochemiczne (pH i przewodność elektryczną właściwą roztworu 0,1 i 1%, gęstość lub gęstość nasypową, zawartość metali ciężkich).

W badaniach aplikacyjnych wykazano stabilność Fe(III) schelatowanego 5M-HBED w zakresie pH od 3 do 11 zarówno w wodzie, w obecności jonów miedzi i wapnia, jak i w modelowym roztworze nawozowym Hoaglanda. W glebie wapiennej produkt jest stabilny przez 7 dni na poziomie 90%. Dodatkowo wykazano możliwość łącznego stosowania chelatu

Fe(III)-5MHBED w mieszaninie z fungicydami donasicznymi. Stwierdzono, że stabilność żelaza w różnych warunkach i w agromieszaninach jest wysoka >90%, a pozostałe właściwości są porównywalne z charakterystyką chelatów handlowych, Fe(III)HBED i Fe(III)EDDHA.

DOJRZAŁOŚĆ TECHNOLOGII, OCENA MOŻLIWOŚCI DO WDROŻENIA

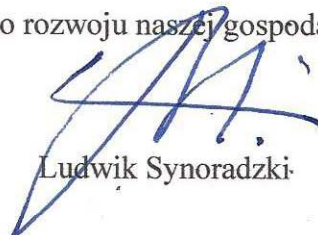
Niniejsza rozprawa doktorska wpisuje się w strategię rozwoju firmy Przedsiębiorstwo Produkcyjno-Consultingowe ADOB Sp. z o.o. Sp. jawna w Poznaniu (PPC ADOB) producenta nawozów specjalistycznych, w tym chelatów mikroelementowych.

Przedstawiona nowa metoda syntezy czynnika chelatującego, nieprodukowanego komercyjnie, jest **innowacją technologiczną i produktową**. Dzięki jej wdrożeniu powstaną nowe nawozy stosowane w redukcji niedoborów żelaza na glebach wapiennych, konkurencja dla chelatu Fe(III)EDDHA. Opracowana technologia może być wykorzystywana przez PPC ADOB do zdobywania i utrzymywania przewagi konkurencyjnej na rynkach międzynarodowych. Do wdrożenia nowego produktu przyczynią się jego zalety: na wyrób jest duże zapotrzebowanie na rynku międzynarodowym; płynna forma produktu jest łatwa do aplikacji i przygotowania mieszanin z nawozami NPK; jakość produktu (w tym stabilność) jest odpowiednia do wymagań klientów; niska labilność Fe(III) wprowadzonego w Fe(III)5M-HBED w porównaniu z komercyjnym chelatem Fe(III)EDDHA.

Biorąc pod uwagę dojrzałość opracowanej technologii chelatu Fe(III)-5MHBED i zapotrzebowanie na nią uważam, że jej wdrożenie w PPC ADOB jest bardzo prawdopodobne i przyczyni się do jego rozwoju. Ponadto, biorąc pod uwagę, że cały proces został sprawdzony w skali pilotowej, w tym w reaktorze o pojemności 6 m³, ryzyko powiększenia skali jest minimalne.

Dorobek Doktoranta (10 artykułów naukowych (IF 16,433), 12 patentów, w tym 5 EU i 4 zgłoszenie patentowe, w tym 1 EU i liczne prezentacje na konferencjach) uważam za znaczący, biorąc pod uwagę znaczne ograniczenie możliwości publikowania, szczególnie ważnych wyników, w przypadku prowadzenia badań mających na celu opracowanie know how o znaczeniu komercyjnym, które są tajemnicą przedsiębiorstwa. Mgr Olszewski wykonywał doktorat wdrożeniowy, tym samym zrealizowanie badań, które umożliwiłyby wdrożenie ich wyników było jego priorytetem. Poza dorobkiem literaturowo-patentowym na uwagę zasługują liczne prezentacje na konferencjach naukowych i projektach badawczych. Doktorant jest laureatem nagrody Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego za najlepsze wdrożenia z technologii chemicznej.

Rozprawa doktorska mgr. inż. Radosława Olszewskiego jest przykładem jak powinien wyglądać doktorat wdrożeniowy. Ma wartość nie tylko technologiczną, ale też i podstawową (zbadanie reakcji i pełna charakterystyka nowych związków). Tak obszernych i wartościowych opracowań prawie nie spotyka się w rozprawach doktorskich. Takich doktoratów powinno być jak najwięcej, gdyż w istotny sposób przyczyniają się one do rozwoju naszej gospodarki.



Ludwik Synoradzki