

## Streszczenie rozprawy doktorskiej

### *Modernizacja pracującej technologii produkcji chelatu mikroelementowego Fe-HBED i jej wdrożenie*

Kamil Ciarka

Przedmiotem niniejszej rozprawy było opracowanie modernizacji pracującej technologii produkcji chelatu mikroelementowego Fe(III)HBED. Produkt ten wytwarzany jest w PPC ADOB, który jako pierwszy na świecie wprowadził go do produkcji. Praca została zrealizowana w ramach programu Doktoraty Wdrożeniowe.

Część literaturowa pracy przedstawia chelaty żelaza o znaczeniu agronomicznym. Opisano rolę żelaza w organizmach roślinnych oraz skutki jego niedoborów w postaci chlorozy. Nakreślono sposoby uzupełniania niedoborów mikroelementów. Przedstawiono zjawisko chelatacji oraz rodzaje związków mających właściwości chelatujące. Scharakteryzowano czynniki chelatujące ustawowo dopuszczone do stosowania w rolnictwie, w tym kwas *N,N'*-bis(2-hydroksybenzylo)etylenodiamino-*N,N'*-diocetowy, HBED, którego technologia produkcji była przedmiotem badań. Przedstawiono znane metody otrzymywania HBED wraz z oceną możliwości ich zastosowania w skali produkcyjnej. Analogicznie przeprowadzono kwerendę metod syntezy *N*-(2-hydroksybenzylo)glicyny, która jest półproduktem w zmodernizowanej technologii.

W części doświadczalnej rozprawy opracowano nową technologię otrzymywania HBED. Wyniki prac w skali laboratoryjnej zostały podstawą europejskiego zgłoszenia patentowego numer EP20461587.6: "A process for the preparation of salts of *N,N'* disubstituted ethylenediamine *N,N'* diacetic acid derivatives and their use". Zgłoszenie obejmowało opis metody otrzymywania czynnika chelatującego HBED według nowej, dotychczas nieopisanej w literaturze ścieżki syntezy oraz sposób otrzymywania chelatu Fe(III)HBED. Opracowana metoda obejmuje trzy etapy. W pierwszym, następuje reakcja kondensacji aldehydu salicylowego i glicynianu sodu, a następnie katalityczna redukcja utworzonej iminy wodorem. Przeprowadzono szereg optymalizacji metodą *Design of Experiments* (DoE) reakcji kondensacji i redukcji pod kątem stechiometrii reagentów oraz warunków prowadzenia procesu. Ustalono optymalne warunki prowadzenia obu procesów. Produktem tego etapu jest roztwór *N*-(2-hydroksybenzylo)glicynianu sodu, który wykorzystywany jest w etapie drugim. Polega on na reakcji otrzymanego związku z 1,2-dichloroetanem w proporcji molowej 2:1.

Ponownie wykorzystano metodę DoE do przeprowadzenia optymalizacji reakcji alkilowania. Opracowano dogodną metodę oczyszczania mieszaniny poreakcyjnej z nieprzereagowanego 1,2-dichloroetanu. Produktem etapu jest rafinat, wodny roztwór HBED. Trzeci etap technologii, chelatacja żelaza, nie był przedmiotem modernizacji i został przeprowadzony w sposób używany w dotychczasowej technologii. Zbadano możliwość użycia produktu etapu drugiego, rafinatu zawierającego HBED, do chelatacji żelaza. Dobrano warunki prowadzenia procesu i porównano wyizolowany chelat z produktem dotychczas wytwarzanym na instalacji produkcyjnej. Otrzymany produkt spełnia wszystkie stawiane mu wymagania, zarówno pod kątem składu, jak i właściwości fizykochemicznych.

W części technologicznej rozprawy przedstawiono projekt procesowy technologii otrzymywania chelatu Fe(III)HBED. Przedstawiono schemat technologiczny zmodernizowanej instalacji. Przygotowano opis prowadzenia procesu we wszystkich etapach. Dokonano doboru reaktorów, pomp oraz urządzeń pomocniczych w ten sposób, aby w jak największym stopniu wykorzystać aparaturę znajdującą się na hali produkcyjnej. Przedstawiono bilans masowy poszczególnych etapów technologii w odniesieniu do jednej szarży produkcyjnej oraz bilans całej technologii w przeliczeniu na 1000 kg produktu finalnego. Na tę ilość produktu gotowego nakreślono również bilans energetyczny procesu. Scharakteryzowano media technologiczne wykorzystywane w zmodernizowanym procesie. Dokonano doboru surowców wraz z określeniem ich czystości, sposobu rozładunku, składowania i podawania na instalację produkcyjną. Określono czynniki pomocnicze takie jak olej grzewczy i woda obiegowa oraz odpady: sól, ekstrakt oraz pozostałość podestylacyjna. Przedstawiono specyfikację gotowego produktu otrzymanego w testach pilotowych zmodernizowanej technologii. Spełnia on wszystkie kryteria jakościowe.

Modernizacja technologii produkcji chelatu mikroelementowego Fe(III)HBED prowadzi do otrzymania produktu tej samej jakości co produkowany dotychczas. Ponadto, w porównaniu do znanych metod, wykazuje ona szereg zalet takich jak przeprowadzenie wszystkich etapów syntezy w wodzie jako rozpuszczalniku i użycie łatwo dostępnych surowców. Zastosowanie etapu oczyszczania zapobiega przedostawaniu się niepożądanych związków do gotowego produktu, natomiast opracowane zawroty surowców minimalizują ilość odpadów. Sposób opracowania etapu chelatacji pozwolił na uniknięcie konieczności izolacji HBED co upraszcza proces pod względem technologicznym.