



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 nieopisanej 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-hydroksybenzyl)glicynianu sodu,
- syntezy kwasu *N,N'*-bis(2-hydroksybenzyl)etylenodiamino-*N,N'*-diocetowego,
- 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 Ciaręk badania są opisane w sposób klarowny i staranny,

or

